

На правах рукописи

ФОМЕНКО Яков Сергеевич

**КОМПЛЕКСЫ ОКСОВАНАДИЯ
С ЛИГАНДАМИ КЛАССА ДИИМИНОВ:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Гущин Артем Леонидович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией
Адонин Николай Юрьевич
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

доктор химических наук, доцент кафедры
Болотин Дмитрий Сергеевич
Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург

Ведущая организация:

ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук», г. Москва

Защита состоится 22 апреля 2020 г. в 12.00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Академика Лаврентьева, д. 3, г. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «24» февраля 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Комплексы ванадия вызывают повышенный интерес благодаря их каталитической и биологической активности. Некоторые из них рассматриваются как потенциальные заменители инсулина при лечении сахарного диабета. Ванадий присутствует в некоторых ферментах, таких как ванадий-зависимые галогенпероксидазы, которые окисляют галогенид-ионы пероксидом водорода в различные галогенсодержащие соединения, а также ванадий зависимые нитрогеназы, которые участвуют в процессах фиксации азота. Ванадий может принимать различные степени окисления, но наиболее устойчивыми являются степени окисления +4 и +5. Среди комплексов ванадия(IV) преобладают соединения, содержащие оксованадиевую группировку VO^{2+} . Среди комплексов ванадия(V), чаще всего встречаются соединения с группировками VO^{3+} и $VO(O_2)^+$. Оксованадиевые комплексы имеют преимущественно октаэдрическое строение, реже квадратно-пирамидальное. Такие комплексы проявляют каталитические свойства в разнообразных реакциях окисления органических субстратов: эпоксирирование олефинов, ароматизация альфа-, бета-ненасыщенных производных циклогексана, окисление алканов и спиртов, разрыв связи C-C гликолей с образованием соответствующих кетонов, сочетание нафтенов, окисление гидроксифированных и амидов.

В химии комплексов оксованадия важное место занимают комплексы с N-донорными гетероциклическими дииминами, такими как 2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин и их производные. Такие комплексы, содержащие помимо дииминовых лигандов координированные основания Шиффа, обладают биологической активностью. Они способны встраиваться в структуру ДНК, образуя интеркаляты, в некоторых случаях наблюдается специфическое связывание с ДНК раковой клетки. Кроме того, комплексы с дииминовыми лигандами обладают фотоцитотоксичными свойствами в ближней ИК-области. Комбинация фотоцитотоксичности и специфического связывания с ДНК раковой клетки открывает перспективы для создания новых препаратов для фотодинамической терапии. Парамагнитные дииминовые комплексы оксованадия(IV) используются как строительные блоки для построения би- и полиядерных структур, в которых реализуются обменные взаимодействия ферро- и антиферромагнитного характера. С другой стороны, дииминовые лиганды являются редокс-активными и способны принимать электроны за счет делокализованной π -системы, что может играть ключевую роль в каталитических процессах, основанных на редокс-превращениях.

Степень разработанности темы исследования. Настоящая работа выполнена в области синтетической и координационной химии комплексов оксованадия, содержащих редокс-активные лиганды класса дииминов. Хотя

химия ванадия достаточно хорошо разработана, тем не менее, в ней все еще есть белые пятна. Во-первых, комплексы ванадия с редокс-активными лигандами почти не были предметом систематического изучения, в частности, комплексы с аценафтен-1,2-дииминами, способными принимать до четырех электронов, изучены слабо и фрагментарно. Опубликовано лишь несколько статей на эту тему. Во-вторых, практически не изучались реакции окисления предельных и непредельных углеводородов, катализируемые комплексами оксованадия с дииминовыми лигандами, хотя известно, что аналогичные комплексы с другими лигандами проявляют каталитическую активность в этих процессах. В-третьих, практически отсутствовали примеры комплексов оксованадия с одной координированной молекулой диимина в качестве единственного хелатного лиганда. Такие комплексы, в которых помимо дииминового лиганда содержатся другие лиганды, лабильные к замещению, представляют интерес с каталитической точки зрения, за счет предоставления свободных координационных мест для координации и активации субстратов и реагентов. Замещение лабильных лигандов подходящими мостиковыми лигандами различной природы, может привести к образованию би- и полиядерных соединений с обменными магнитными взаимодействиями, перспективными для получения магнитных материалов на их основе. Таким образом, учитывая важность комплексов VO^{2+}/VO^{3+} в катализе, разработка методов синтеза новых представителей этого семейства и изучение их каталитических свойств в разнообразных органических превращениях является актуальной задачей. Возможность получения би- и полиядерных соединений на основе моноядерных предшественников открывает возможность целенаправленного получения магнетоактивных соединений.

Целью диссертационной работы является синтез и изучение физико-химических свойств моно- и биядерных комплексов оксованадия с лигандами класса дииминов.

Для достижения поставленной цели были поставлены **следующие задачи**:

- разработка и оптимизация методик синтеза новых комплексов оксованадия с гетероциклическими дииминами и аценафтен-1,2-дииминами;
- использование моноядерных комплексов для получения биядерных соединений;
- установление строения полученных соединений методом РСА;
- изучение окислительно-восстановительных свойств полученных соединений методом ЦВА;
- изучение магнитных свойств полученных соединений с помощью ЭПР-спектроскопии и магнетохимических измерений;
- изучение каталитической активности полученных комплексов в реакциях окисления алкенов и алканов.

Научная новизна. Показано, что при взаимодействии галогенидов ванадия(III) с дииминами в соотношении 1:1 на воздухе образуются моноядерные комплексы оксованадия(IV, V). Полученные комплексы являются удобными стартовыми соединениями для получения би- и полиядерных комплексов при использовании подходящих мостиковых лигандов. Это было продемонстрировано на примере получения биядерных комплексов $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NO})(\text{NO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{O})\text{V}^{\text{VO}}(\text{dbbpy})]$ и $[\text{VO}(\text{dbbpy})\text{Cl}(\text{ca})\text{Cl}(\text{dbbpy})\text{VO}]$ (**dbbpy** – 4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридил) из моноядерного предшественника $[\text{VO}(\text{dbbpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$. Впервые получен и структурно охарактеризован комплекс $[\text{VO}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$ с редокс-активным аценафтен-1,2-диимином **dpp-bian** (1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен), который является редким примером комплекса ванадия с лигандами такого типа. Впервые получены комплексы оксованадия с хиральными дииминовыми лигандами, которые представляют интерес как катализаторы в энантоселективном органическом синтезе. Показана высокая каталитическая активность полученных комплексов в реакциях окисления алканов пероксидом водорода в мягких условиях с образованием соответствующих спиртов и кетонов. На основании экспериментальных и теоретических данных установлено, что реакции протекают по радикальному механизму Фентона с участием гидроксильных радикалов. Изучена каталитическая активность комплекса $[\text{VO}(\text{dbbpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ в реакции окисления циклооктена *трет*-бутилгидропероксидом в хлороформе. Установлено образование эпоксида в качестве основного продукта и *транс*-1,2-дихлорциклооктана – в качестве побочного продукта реакции. Экспериментально доказано, что источником хлора для образования побочного продукта является хлороформ. На основании полученных данных дана практическая рекомендация, которая состоит в том, что при исследовании каталитического окисления в присутствии пероксидов следует избегать использования хлороформа в качестве растворителя.

Практическая значимость работы. Получена новая информация о методах синтеза, кристаллических структурах, окислительно-восстановительных, магнитных и каталитических свойствах моно- и биядерных комплексов оксованадия с дииминовыми лигандами. Предложены механизмы каталитических реакций окисления на основании экспериментальных и теоретических данных. Новые дииминовые комплексы оксованадия, полученные в данной работе, представляют интерес для изучения биологических свойств, в частности, цитотоксичности, что может быть использовано в фотодинамической терапии. Найденная каталитическая активность в процессах окисления алкенов и алканов может быть использована в будущем для разработки новых высокоэффективных каталитических систем для органического синтеза. Полученные моноядерные комплексы могут быть использованы для получения полиядерных комплексов с обменными магнитными взаимодействиями, что открывает возможность создания новых магнитных

материалов. Структурные данные описанных соединений, добавлены в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны для мировой научной общественности.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает в себя получение и выделение новых моно- и биядерных комплексов оксованадия с дииминовыми лигандами, выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа (РСА) и приготовление образцов для аналитических процедур, а также изучение их каталитических и других физико-химических свойств. Для достоверной характеристики полученных соединений использован набор физико-химических методов анализа: элементный анализ, РСА, цикловольтамперометрия (ЦВА), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасная спектроскопия (ИК), электронная спектроскопия поглощения (ЭСП). Магнитные свойства полученных соединений изучались с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и магнетохимических измерений. Исследование продуктов каталитического окисления проводилось с помощью газовой хроматографии (ГХ), хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) и спектроскопии ЯМР. Часть исследований методом ЭПР-спектроскопии проводилась в сотрудничестве с ФГБУН Институтом “Международный томографический центр” СО РАН (МТЦ СО РАН). Работа по исследованию магнетохимических характеристик проходила в сотрудничестве с МТЦ СО РАН и с ФГБУН Институтом общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН, Москва). Исследования каталитической активности окисления алканов проводились в сотрудничестве с Институтом элементорганических соединений имени А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН, Москва), а исследования окисления циклооктена в сотрудничестве с Институтом координационной химии (LCC CNRS, Тулуза, Франция).

На защиту выносятся:

- методики получения комплексов оксованадия с гетероциклическими диимидами (2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин и их производные) и аценафтен-1,2-диимидами;
- результаты исследования кристаллических структур полученных соединений;
- данные о магнитных и окислительно-восстановительных свойствах полученных соединений;
- результаты исследования каталитической активности полученных соединений в реакциях окисления алкенов и алканов пероксидом водорода и *tert*-бутилгидропероксидом, результаты исследования механизмов этих реакций экспериментальными и теоретическими методами;
- результаты исследования фотоактивируемого элиминирования NO и фотоиндуцированной изомеризации группы NO для гетерометаллического

биядерного комплекса, содержащего оксованадиевый и нитрозорутениевый фрагменты.

Личный вклад автора. Вся синтетическая часть работы, выращивание кристаллов для РСА, проведение части каталитических экспериментов, а также подготовка образцов для аналитических процедур были выполнены автором. Часть исследований, связанная с каталитическими экспериментами, была также выполнена автором. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных всеми физико-химическими методами, использованными в работе. Обобщение экспериментальных данных и подготовка материалов к публикации проводилась совместно с руководителем и соавторами.

Апробация работы. Полученные в ходе работы результаты были представлены на международных и российских конференциях: 54-я Международная научная студенческая конференция “МНСК 2016” (Новосибирск, 2016); 42-я Международная Конференция по Координационной химии “ICCC-2016” (Брест, Франция, 2016); IV Школа-конференция для молодых ученых “Неорганические соединения и функциональные материалы – ICFM-2017” (Новосибирск, 2017); 27-я Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Нижний Новгород, 2017); Школа-конференция для молодых ученых “Новые тенденции в неорганической химии” (Астрахань 2018); XI Международная конференция по химии для молодых ученых “Mendeleev–2019”: (Санкт-Петербург, 2019).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 5 статьях из них 2 – в рецензируемых российских и 3 в международных рецензируемых журналах, а также были представлены в виде устных и стендовых докладов на 6 международных и российских конференциях. Все статьи входят в списки, индексируемые базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованные ВАК РФ.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов определяется высоким экспериментальным и теоретическим уровнем, на котором выполнена работа, а также согласованностью экспериментальных данных, полученных различными методами. Основные результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на российских и международных конференциях, что говорит об информативности и значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 1. “Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе”, п. 2. “Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами”, п.5 “Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические

наноструктурированные материалы”, п. 6. “Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные” и п.7 “Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов” паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Объем и структура работы. Работа представлена на 125 страницах, содержит 120 рисунков, 5 таблиц, 1 приложение и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка литературы (136 ссылок), и приложения.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. “Фундаментальные основы химии”, программа ФНИ СО РАН V.44.4. “Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе”, номер гос.регистрации: 0300-2014-0010. Кроме того, работа поддерживалась РФФИ (грант № 18-03-00155). Результаты исследования были отмечены специальной премией компании Haldor Topsøe (2018 г.) и стипендией им. М.В. Остроградского Посольства Франции в России (2018 г.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена подробному обзору химии дииминовых комплексов ванадия: их синтезу, структурным особенностям и функциональным свойствам (магнитным, каталитическим и биологической активности). В этой главе были систематизированы известные комплексы ванадия с лигандами класса дииминов, таких как 2,2'-бипиридил, 1,10- фенантролин и их производные, а также аценафтен-1,2-диимины, по структурным типам и обобщена информация по их физико-химическим свойствам. Все комплексы были разделены на две большие группы: комплексы оксованадия, в которых присутствует фрагмент $\{V=O\}$, и комплексы, не содержащие оксованадиевый фрагмент. В свою очередь, комплексы оксованадия были разделены на две группы, в зависимости от нуклеарности комплексов: моноядерные и биядерные. Среди моноядерных комплексов были также выделены комплексы состава VO_L и VO_L_2 , содержащие одну или две молекулы диимиона. Биядерные комплексы можно рассматривать, как связанные вместе два моноядерных оксованадиевых фрагмента за счет мостиковых лигандов

различной природы. Интерес к ним обусловлен, в первую очередь, в связи с изучением магнитных свойств.

Во *второй главе* описаны использованные в работе реактивы, методики синтеза и исследования полученных соединений.

Третья глава посвящена результатам и их обсуждению. В этой главе разобраны методы синтеза полученных в диссертационной работе 11 новых соединений оксованадия. Представлены данные спектров ИК, ЯМР, ЭПР, и ЦВА, а также магнетохимические измерения и результаты рентгеноструктурного анализа этих соединений. Описан фотолит комплекс **X** как в твердом теле, так и в растворе. Подробно описаны результаты каталитического исследования некоторых комплексов в реакциях окисления циклооктена и циклогексана пероксидом водорода или *трет*-бутилгидропероксидом.

Синтез комплексов I-XI. Комплексы **I-VII**, **IX** были синтезированы из соединений ванадия(III) VX_3 ($X = Cl, Br$) или $[V(THF)_3Cl_3]$, которые в ходе

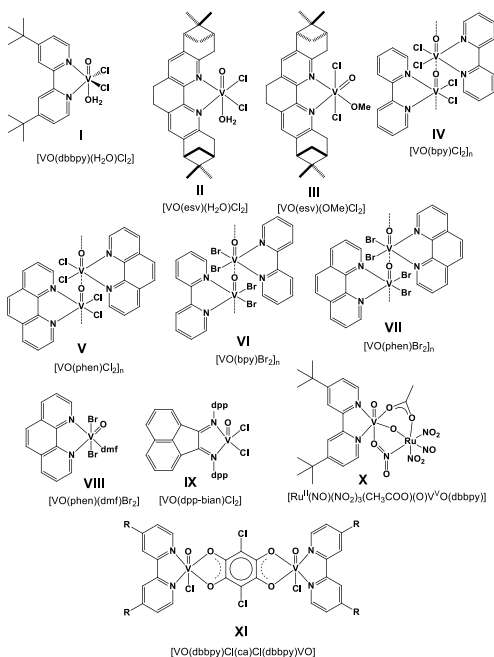


Рис. 1. Структуры комплексов I-XI

реакции окисляются кислородом воздуха с образованием комплексов, содержащих группировку $\{V=O\}^{2+}$, только в случае комплекса **III** образуется фрагмент $\{V=O\}^{3+}$ (рис. 1.). Во всех случаях молярное соотношение между реагентами составляло 1:1. В качестве растворителя использовался, в основном, ацетонитрил.

Реакция VCl_3 с dbbpy приводит к **I** с выходом 95%. В реакции VCl_3 с хиральным производным дегидрофенантролина (esv) были выделены два комплекса **II** и **III**. Полимерные комплексы **IV-VII** образуются в сольватотермальных условиях при взаимодействии $[V(THF)_3Cl_3]$ или VBr_3 с бру или phen с выходами от умеренных до высоких. Они растворяются в

ДМФА с разрушением полимерной структуры $\{V=O...V=O...\}$ и образованием моноядерных комплексов. Комплекс **VIII** был выделен из раствора **VII** в ДМФА. Комплекс **IX** был получен аналогично комплексу **I** с выходом 50% (для кристаллического продукта). Биядерный комплекс **X** образуется в ре-

зультате взаимодействия комплекса **I** с $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Биядерный комплекс **XI** был получен при взаимодействии **I** с хлораниловой кислотой (H_2ca) в присутствии Et_3N с выходом 79%.

Кристаллические структуры были определены для соединений **I**, **II**, **VII**, **VIII** и **IX**. Для комплекса **X** из-за низкого качества кристаллов была получена только модель структуры. Для всех комплексов характерно искаженное октаэдрическое окружение вокруг ванадия. Исключением является комплекс **IX**, который имеет квадратно-пирамидальное строение. В структуре

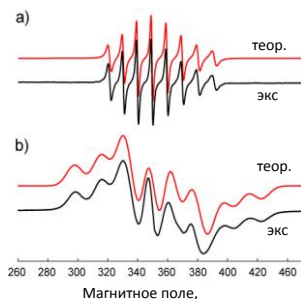


Рис. 2. ЭПР-спектры комплекса **IX** в растворе толуола (a) и в твердом теле (b) при комнатной температуре.

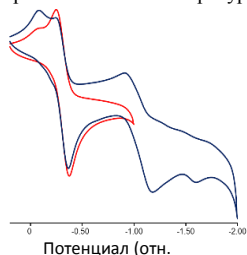


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма для комплекса **IX** в диапазонах от +0.20 до -2.00 В и от +0.20 до -1.00 В при скорости сканирования 100 мВ/с. Фоновый электролит 0.1 М

восстановления при -0.32 В ($\Delta E = 0.10$ В) и -1.05 В ($\Delta E = 0.23$ В) относительно Ag/AgCl (рис. 3) и последующее необратимое восстановление при -1,5 В. Первые два процесса предположительно являются лиганд-центрированными и могут быть отнесены к парам $\text{bian}^{\text{+/0}}$ и $\text{bian}^{\text{+/+}}$. Последующий процесс восстановления -1.5 В был отнесен к паре $\text{V}(\text{IV})/\text{V}(\text{III})$. Кроме того, в анодной

VII присутствуют бесконечные цепочки за счет контактов $\text{V} = \text{O} \cdots \text{V}$. В комплексах **III** и **VIII** наблюдается несимметричная координация дииминового лиганда за счет *транс*-влияния оксо-группы. В комплексе **III** длины связи $\text{V}-\text{N}$ составляют 2.383 Å (*транс* к O^{2-}) и 2.261 Å (*транс* к OMe^-), в **VIII** – $\text{V}-\text{N}$ 2.296 Å (*транс* к O^{2-}) и 2.121 Å (*транс* к DMF).

ЭПР-спектроскопия. Все полученные соединения, за исключением **III**, содержат парамагнитный фрагмент оксованадия(**IV**), легко детектируемый в ЭПР-спектрах в виде характерного сигнала, состоящего из 8 линий. Это обусловлено сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с ядром ^{51}V с магнитным моментом $I = 7/2$. В качестве примера на рис. 2 представлены спектры ЭПР для комплекса **IX** в толуоле и в твердом состоянии при комнатной температуре со следующими типичными для комплексов оксованадия(**IV**) параметрами: $g_{\perp} = 1.972$, $g_{\parallel} = 1.954$, $A_{\perp} = 6.3$ мТл и $A_{\parallel} = 17.35$ мТл.

Циклическая вольтамперометрия. Циклическая вольтамперограмма для комплекса **IX** в CH_2Cl_2 показывает два квазиобратимых процесса восстановления

области было обнаружено необратимое окисление при +1.40 В, вероятно, связанное с парой V(IV)/V(V).

ЦВА для твердого образца комплекса **XI** с использованием пастового электрода показывает квазиобратимый процесс восстановления с потенциалом полуволны $E_{1/2} = -0.83$ В. Данный процесс, предположительно, относится к паре V(IV)/V(III).

Магнетохимические измерения. Ванадий в полученных мооядерных соединениях имеет электронную конфигурацию d^1 . Для таких комплексов значение молярной магнитной восприимчивости, как правило, постоянно и не зависит от температуры, значительные обменные магнитные взаимодействия не характерны. К примеру, для **IX** значение эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) в диапазоне 2-300 К составляет 1.67 М.Б., что близко к чисто спиновому значению (1.73 М.Б.). Значения констант Кюри и Вейсса составляют $0.347 \text{ см}^3 \text{ К/моль}^{-1}$ и 0.1 К, соответственно.

В биядерном комплексе **XI** наблюдается иная картина. При 300 К значение χT равно $0.72 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$, что незначительно меньше теоретического значения для двух невзаимодействующих магнитных ионов со спином $S = 1/2$ ($0.76 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$). Понижение температуры приводит к монотонному уменьшению χT до минимального значения $0.02 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$ при 2 К (рис. 4). Такое магнитное поведение обусловлено наличием антиферромагнитных взаимодействий между парамагнитными ионами V(IV) ($S = 1/2$) одной молекулы с полным спином основного состояния $S = 1$, со значениями параметров $J = -14(1) \text{ см}^{-1}$ и $g = 1.96(2)$.

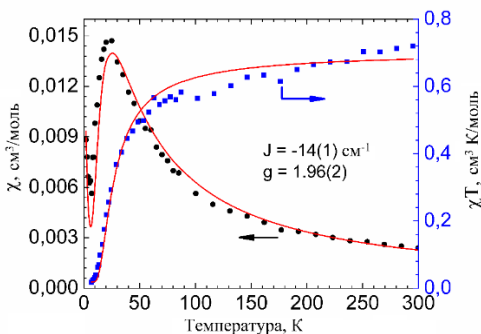
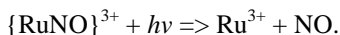


Рис. 4. Температурные зависимости χ (•) и χT (■) комплекса **XI** во внешнем магнитном поле 5 кОе. Линии – теоретические зависимости с параметрами $J = -14(1) \text{ см}^{-1}$ и $g = 1.96(1)$

для реализации обменных антиферромагнитных взаимодействий между центрами V(IV), находящихся даже на больших расстояниях (вплоть до 8 Å).

Фотолиз комплекса X. Выбор комплекса $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для получения гетерометаллического комплекса с ванадием обусловлен двумя факторами. С одной стороны, для нитрозокомплексов характерна фотоиндуцированная изомеризация NO-группы. NO-группа может координироваться через атом азота, кислорода, либо через кислород и азот как бидентатный лиганд. С другой стороны, фотолиз нитрозокомплексов рутения(II)

приводит к образованию парамагнитных комплексов Ru(III) с электронной конфигурацией d^5 и выделению оксида азота(II) (NO) согласно схеме:



Соединение **X** имеет сильное поглощение в УФ-области с максимумом полосы поглощения $\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ нм}$ ($13700 \pm 500 \text{ М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, рис. 5).

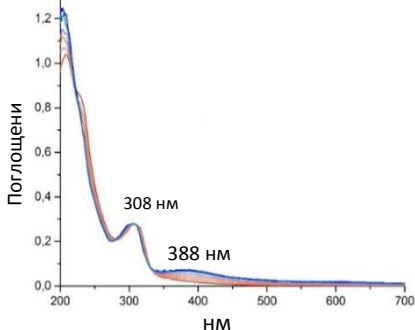


Рис. 5. Спектр поглощения комплекса **X** в ацетонитриле ($4.35 \cdot 10^{-5} \text{ М}$) при облучении 445 нм в зависимости от времени облучения

Фотоллиз свежеприготовленного раствора **X** в ацетонитриле проводился облучением светом с длиной волны 445 нм. Образование NO было качественно зафиксировано с помощью реактива Грисса. В спектре наблюдается уменьшение поглощения в ультрафиолетовой области и образуется новая полоса при $\lambda_{\text{max}} = 388 \text{ нм}$ (рис. 5), которая была отнесена к поглощению

диоксида азота, образующийся при окислении NO кислородом воздуха. В темноте интенсивность полосы 388 нм уменьшается. Уменьшение данной полосы поглощения от времени описывается уравнением кинетики первого порядка с константой скорости, равной $(1.6 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

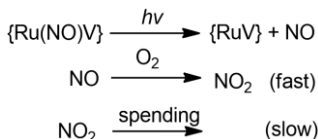


Рис. 6. Схема фотоллиза комплекса **X**

Была предложена следующая схема фотоллиза комплекса **X** (рис. 6). Таким образом, поглощение на данной длине волны может быть выражено как $A = \epsilon_{\text{RuNOV}} l C_{\text{RuNOV}} + \epsilon_{\text{RuV}} l (C_0 - C_{\text{RuNOV}}) + \epsilon_{\text{NO}_2} l C_{\text{NO}_2}$. Концентрация комплекса **X** была посчитана, исходя из уравнения реакции, количество выделившегося NO_2 в начальный момент времени фотоллиза равно концентрации комплекса.

В следующий момент времени часть накопленного количества NO_2 расходуется, с чем связано уменьшение полосы поглощения (рис. 5). В использованной модели квантовые выходы и коэффициенты экстинкции уточнялись с помощью метода наименьших квадратов. Квантовый выход реакции образования NO составляет $0,57 \pm 0,05\%$.

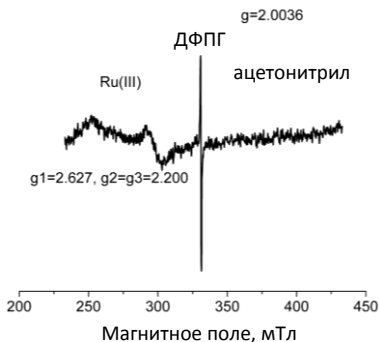


Рис. 7. Спектр ЭПР комплекса **X** в растворе ацетонитрила после облучения светом с длиной волны 445 нм

Для регистрации продуктов фотолитиза в растворе использовался метод ЭПР-спектроскопии. При облучении ацетонитрильного раствора комплекса **X** лазерным излучением с длиной волны 445 нм в течении 30 минут происходит выделение NO. В результате, в спектре ЭПР наблюдается сигнал, характерный для парамагнитных комплексов Ru(III) с параметрами $g_1 = 2.627$, $g_2 = g_3 = 2.20$ (рис. 7). Это согласуется со схемой, в которой при облучении происходит выделение NO и образование комплекса с фрагментом $\{V^V\text{-Ru}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})\}$.

Фотоиндуцированная изомеризация NO-группы. Основное состояние (GS) соответствует связевому изомеру с координатой Ru-NO, метастабильное состояние (MS1) – связевому изомеру Ru-ON. После облучения комплекса **X** в таблетке КВг светом с длинами волн в диапазоне 365-405 нм происходит уменьшение полос поглощения колебаний $\nu(\text{NO})$ (GS) при 1900 см^{-1} и $\nu, \delta(\text{NO}_2^-)$ при 821 см^{-1} , 1326 , 1416 и 1467 см^{-1} и появление новой полосы $\nu(\text{ON})$ (MS1) при 1750 см^{-1} (рис. 8). Таким образом, в результате облучения происходит изомеризация NO-группы, а также необратимые изменения в колебаниях NO₂-группы.

Нагревание таблетки после облучения при 10 К до 140 К демонстрирует уменьшение полосы колебания MS1 и увеличение полосы GS, что связано с обратной реакцией MS1 → GS. Выше 140 К образование метастабильного состояния MS1 не наблюдается. Облучение комплекса **X** в таблетке при 200 К, выше температуры устойчивости MS1 (140 К), приводит к уменьшению интенсивности полос NO и NO₂⁻ в ИК-спектре. Это свидетельствует, во-первых, о выделении NO, поскольку фотоизомеризация не происходит при этой температуре, а, во-вторых, об изменениях в структуре комплекса.

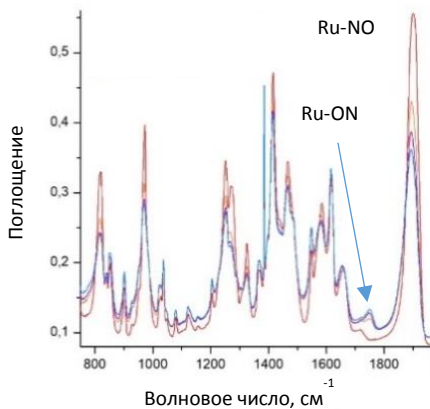


Рис. 8. ИК-спектры комплекса **X** при 10 К после облучения

После 60-ти минутного облучения комплекса **X** с использова-

нием светодиода с $\lambda = 365$ нм (оптическая мощность 70 мВт) при 10 К и нагревания до комнатной температуры мы можем оценить количество выделившегося NO по уменьшению площади полосы $\nu(\text{NO})$ в ИК-спектре до и после облучения при комнатной температуре. Происходит уменьшение полосы NO на $\approx 40\%$, т.е. при облучении 1 моль комплекса выделяется ≈ 0.4 моль NO. Выделение NO не наблюдается при облучении исходного комплекса нитрозорутения. Таким образом, обнаруженное выделение NO для твердого образца комплекса X является редким примером в химии нитрозокомплексов рутения. Влияние оксованадиего фрагмента на этот процесс пока не ясно.

Каталитические свойства комплексов оксованадия. Окисление органических соединений, катализируемое комплексами переходных металлов, является важной областью исследований, как в органическом синтезе, так и в моделировании активных центров металлоферментов. Среди переходных металлов ванадий вызывает особый интерес. Было установлено, что комплексы оксованадия(IV, V) выступают как катализаторы в многочисленных реакциях окисления. В качестве катализаторов используются и дииминовые комплексы оксованадия. Поскольку диимины являются редокс-активными, то возможно их непосредственное участие в каталитическом процессе. При этом металл может сохранять свою степень окисления, тогда все окислительно-восстановительные процессы будут носить лиганд-центрированный характер. С другой стороны, лиганд и металл могут изменять свое окислительное состояние синергетически, создавая неоднозначность в определении их зарядового состояния.

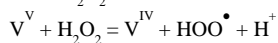
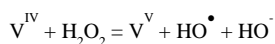


Рис. 9. Образование радикалов в системах на основе соединений ванадия

Системы, в которых окисление осуществляется за счет гидроксильных радикалов, называются фентоновскими или фентон-подобными (рис. 9). Предполагается, что необходимой стадией этого процесса является перенос протона от координированной молекулы H_2O_2 к оксо- (=O), пероксо- (O—O) или гидроксолиганду (OH), связанному с ванадием. В некоторых случаях, добавление со-катализатора (к примеру, пиазинкарбоновой кислоты (PCA)), который участвует в процессе переноса протона, увеличивает активность катализатора.

Окисление алканов пероксидом водорода в присутствии комплексов IV-VII. Комплексы IV-VII были протестированы в качестве катализаторов в окислении алканов с помощью H_2O_2 в MeCN. Наибольшую активность показал комплекс $[\text{VO}(\text{bpy})\text{Cl}_2]_n$ (IV). Комплекс $[\text{VO}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$ (IX) также проявляет каталитическую активность в подобных реакциях, но для получения сопоставимой с комплексами IV-VII активности необходимо использовать со-катализатор (PCA). В случае комплексов IV-VII добавление PCA не увеличивает активность катализатора.

Сравнение хроматограмм продуктов окисления, полученных до и после восстановления PPh_3 (Метод Шульпина). Продукты, полученные в результате окисления алканов, анализировались с помощью ГХ до и после обработки PPh_3 (метод Шульпина). Он позволяет оценить реальную концентрацию продуктов реакции (алкилгидропероксида, кетона и спирта), присутствующих в реакционном растворе.

Образцы для анализа с PPh_3 и без него брались одновременно. Отнесение пиков было осуществлено

путем сравнения с хроматограммами стандартов и методом ГХ-МС. Для реакций с участием комплексов **IV-VII** было показано образование алкилгидропероксида в качестве промежуточного соединения. Его образование можно представить следующим образом: алкан (RH) разрушается с образованием соответствующего алкильного радикала $R\cdot$, который реагирует с молекулярным кислородом с образованием радикала $ROO\cdot$, который затем превращается в алкилгидропероксид $ROOH$. Добавление PPh_3 необходимо как для гашения избытка пероксида водорода, так и для количественного восстановления

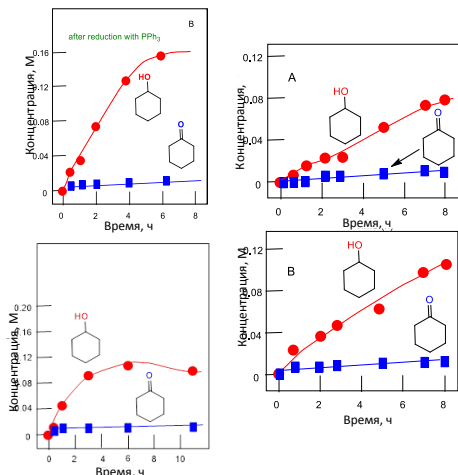


Рис. 10. Кинетические кривые для окисления циклогексана (0.46 M) в циклогексанол и циклогексанон с H_2O_2 (2.0 M), катализируемого комплексами **IV** (левый верхний), **V** (левый нижний), **VI** (правый верхний) или **VII** (правый нижний). Концентрации всех катализаторов составляла $5 \cdot 10^{-4}$ M, $40^\circ C$

промежуточного алкилгидропероксида в соответствующий спирт.

Было показано, что хлоридные комплексы **IV** и **V** проявляют более высокую каталитическую активность в окислении циклогексана в присутствии H_2O_2 в растворе ацетонитрила. Так, перемешивание при $20^\circ C$ раствора комплекса **V** ($5 \cdot 10^{-4}$ M), циклогексана (0.46 M), H_2O_2 (водный раствор, 2 M) в течение 150ч приводит к образованию 0.011 M циклогексанона и 0.041 M циклогексанола после восстановления раствора PPh_3 (метод Шульпина). Аналогичная реакция, катализируемая комплексом **IV** ($5 \cdot 10^{-4}$ M) дает 0.015 M циклогексанона и 0,12 M циклогексанола. При более высокой температуре ($40^\circ C$) реакции протекают быстрее: через 6 ч выходы циклогексанона и циклогексанола составляют 0.01 M и 0.112 M, соответственно, в случае комплекса **V**. Комплекс **IV** дает 0.02 M и 0.16 M циклогексанона и циклогекса-

нола, соответственно, после восстановления PPh_3 (рис. 10). Эта активность сравнима с найденной ранее для других комплексов ванадия в реакциях окисления алканов пероксидами. Бромидные комплексы **VI** и **VII** также катализируют окисление циклогексана H_2O_2 (рис. 10), но с меньшей активностью.

Зависимость начальной скорости окисления W_0 от начальной концентрации комплекса **IV** приближается к плато при концентрации циклогексана >0.46 М. Скорость при концентрации циклогексан ≈ 0.2 М приблизительно равна половине максимальной скорости. Эта зависимость отражает конкурентное окисление циклогексана и ацетонитрила и описывается уравнением Аррениуса с $E_a = 20 \pm 2$ ккал/моль, что хорошо согласуется с рассчитанным значением $\Delta H^\ddagger = 19.6$ ккал/моль (см. ниже).

Для изучения селективности реакций окисления, катализируемых комплексами **IV-VII**, были определены параметры селективности в реакциях окисления *n*-гептана, метилциклогексана и *цис*-1,2-диметилциклогексана (табл. 1). Окисление *цис*-1,2-диметилциклогексана H_2O_2 в присутствии комплекса **VI** приводит к образованию соответствующих изомерных третичных спиртов в соотношении *транс/цис* = 0.8. Для остальных алканов явное предпочтение образования конкретного изомера также не наблюдалось. Таким образом, низкая селективность подтверждает радикальный механизм реакций окисления с участием гидроксильных радикалов и образованием алкилгидропероксидов в качестве основных промежуточных соединений.

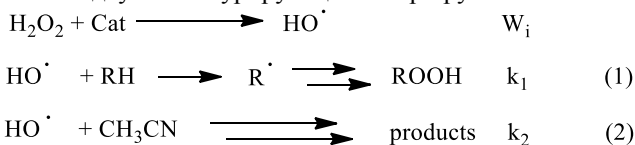
Т а б л и ц а 1

Параметры селективности для катализируемого окисления некоторых алканов с помощью H_2O_2

№	Система	C(1):C(2):C(3):C(4)	1°:2°:3°	<i>Цис</i> -1,2-DMCH*
		<i>n</i> -гептан	MCH*	<i>Транс/цис</i>
1	IV / H_2O_2	1.0:5.6:5.8:5.2	1.0:5.9:16.0	0.84
2	V / H_2O_2	1.0:5.6:5.6:5.2	1.0:5.3:17.5	0.7
3	VI / H_2O_2	1.0:5.7:6.2:5.6	1.0:5.0:12.6	0.8
4	VII / H_2O_2	1.0:5.9:6.2:5.9	1.0:5.4:12.9	0.9

*MCH – метилциклогексан, *цис*-1,2-DMCH – *цис*-1,2-диметилциклогексан

С учетом вышеизложенных фактов можно предложить следующую схему окисления с двумя конкурирующими маршрутами:



где W_1 – скорость образования гидроксильных радикалов, образующихся в процессе каталитического разложения H_2O_2 ; лимитирующими стадиями являются взаимодействия радикалов HO с RH (k_1) и CH_3CN (k_2).

Анализ кинетических данных, который подробно описан в тексте диссертации, позволяет определить следующие параметры: $W_1 = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{с}^{-1}$ и $k_2[CH_3CN]/k_1 = 0.11 \text{ M}$. Найденное соотношение констант скорости хорошо согласуется с литературными данными, полученными для других систем, в которых происходит образование гидроксильных радикалов.

Механизм реакции. Для определения механизма окисления алканов H_2O_2 , катализируемого исследуемыми комплексами, были проведены расчеты

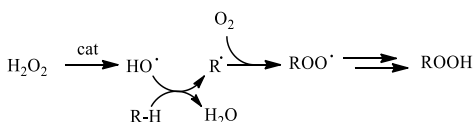


Рис. 11. Механизм окисления алканов с участием гидроксильных радикалов

методом DFT для мономерной формы комплекса **IV** в качестве катализатора. В соответствии с экспериментальными данными о кинетике и селективности, рассмотренными выше, механизм реакции является радикальным, включающим генерацию частиц HO^\bullet , которые затем вызывают гомолитический разрыв связи $R-H$ с образованием радикалов H^\bullet и R^\bullet (рис. 11). Последние реагируют с молекулярным кислородом, образуя алкилпероксидные радикалы ROO^\bullet , которые при взаимодействии с H^\bullet дают алкилгидропероксид $ROOH$, экспериментально обнаруженный с помощью ГХ. Согласно кинетическим исследованиям лимитирующей стадией является образование радикалов HO^\bullet .

Экспериментальные данные показывают, что полимерные комплексы не устойчивы в растворе ДМФА и превращаются в моноядерные производные с общей формулой $[VO(L_{NN})(DMF)X_2]$ ($L_{NN} = \text{bpy, phen}$; $X = \text{Cl, Br}$). Мы предполагаем, что аналогичная ситуация имеет место и в других сильнокоординирующих растворителях (CH_3CN и H_2O). В случае комплекса **IV**

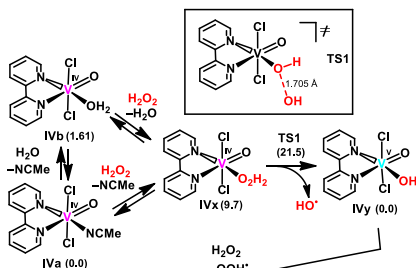


Рис. 12. Механизм образования гидроксильных радикалов из H_2O_2 , катализируемого комплексом **IVb**

ожидается образование

$[VO(\text{bpy})(CH_3CN)Cl_2]$ (**IVa**) и $[VO(\text{bpy})(H_2O)Cl_2]$ (**IVb**) (рис. 12). Действительно, расчеты показывают, что превращения **IV** в **IVa** или **IVb** являются экзергоническими. Выигрыш в энергии составляет 5.2 или 2.0 ккал/моль, соответственно.

В присутствии пероксида водорода ацетонитрильные или аквалиганды в **IV** могут быть замещены на H_2O_2 с образованием $[VO(\text{bpy})(H_2O_2)Cl_2]$ (**IVx**) (рис. 12).

Такое замещение является эндергоническим (8.1–9.7 ккал/моль). Координация H_2O_2 к центру V(IV) активирует эту молекулу и способствует гомолизу связи О-О. Действительно, энергия гомолитического разрыва связи О-О в **IVx**, приводящего к **IVy** и HO^\bullet , составляет -9.7 ккал/моль, т.е. этот процесс является экзергоническим. Активационный барьер для генерации HO^\bullet из **IVx** через переходное состояние TS1 составляет 11.8 ккал/моль. Общий активационный барьер образования HO^\bullet относительно наиболее стабильного комплекса **IVa** составляет 21.5 ккал/моль в пересчете на ΔG^\ddagger и 19.6 ккал/моль в пересчете на ΔH^\ddagger . Последнее значение хорошо согласуется с экспериментально полученной энергией активации для этой реакции (20 ± 2 ккал/моль).

Были рассчитаны активационные барьеры и для других возможных процессов, но процесс через переходное состояние TS1 является более предпочтительным, поскольку ему соответствует наименьший активационный барьер (рис. 12). Таким образом, кинетические данные, данные селективности, а также квантохимические расчеты свидетельствуют о том, что в данном случае реализуется стандартный механизм Фентона.

Окисление алканов пероксидом водорода в присутствии комплекса IX. Аналогично вышеописанным комплексам $[\text{VO}(\text{L}_{\text{NN}})\text{X}_2]$ (**IV-VII**), комплекс **IX** был также протестирован в реакциях окисления алканов в схожих условиях (окисление пероксидом водорода на воздухе в ацетонитриле). Изу-

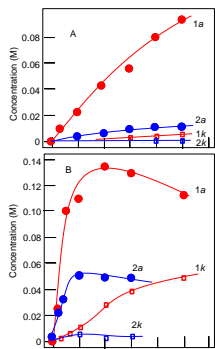


Рис. 13. Окисление циклогексана в присутствии **IX** с добавлением PCA (индекс 1) и без добавления PCA (индекс 2). Образование циклогексанола под индексом *a*,

циклогексанона – индекс *k*, все измерения проведены после гашения избытка H_2O_2 PPh_3 .

График А: $[\text{IX}]_0 = 1.0 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{PCA}]_0 = 0.0004$ М, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.0$ М, $[\text{циклогексан}]_0 = 0.46$ М, 50°C ;

График В: $[\text{IX}]_0 = 5.0 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{PCA}]_0 = 2.0 \cdot 10^{-3}$ М, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.0$ М, $[\text{циклогексан}]_0 = 0.46$ М, 50°C

чалось окисление алканов в системах **IX**/ H_2O_2 и **IX**/ PCA / H_2O_2 в мягких условиях ($40\text{--}50^\circ\text{C}$), где пиазин-2-карбоновая кислота (**PCA**) использовалась в качестве со-катализатора. Все кинетические измерения проводились для реакции окисления циклогексана. Было показано, что для комплекса **IX** добавление со-катализатора **PCA** приводит к существенному увеличению активности катализатора. Комплекс **IX** в сочетании с **PCA** проявляет высокую каталитическую активность, сопоставимую с найденной для **IV-VII**. На рисунке 13 также представлены кинетические кривые полученные для системы **IX**/ H_2O_2 без добавления PCA , видно, что активность при этом уменьшается более, чем в два раза.

Как и в случае комплексов **IV-VII**, зависимость W_0 от начальной

концентрации циклогексана отражает конкуренцию между циклогексаном и ацетонитрилом в реакции с гидроксильным радикалом. Найденное отношение k_2/k_1 составляет $8.3 \cdot 10^{-3}$, что согласуется с предположением об участии гидроксильных радикалов. Низкие параметры селективности, найденные для реакций окисления *n*-гептана, метилциклогексана и изомеров 1,2-диметилциклогексана в системах **IX**/H₂O₂ и **IX**/PCA/H₂O₂ подтверждают это предположение.

Таким образом, экспериментальные данные не противоречат тому, что реакция может протекать по механизму Фентона. Однако, принимая во внимание редокс-активный характер лиганда drp-bian и его способность к образованию радикальных частиц, можно предположить и альтернативный механизм образования радикалов HO•, отличный от фентоновоского. В этом случае редокс-активный лиганд, а не металлоцентр, будет играть ключевую роль в образовании радикалов HO• из H₂O₂ и, следовательно, в окислении алканов. Ранее сообщалось о механизмах (основанных на DFT-расчетах) генерации HO• без непосредственного участия металлического центра для каталитических систем на основе комплексов непереходных металлов. В этом механизме активация пероксида водорода и гомолический разрыв связи O-O за счет его координации к металлоцентру не требует изменения степени окисления металла.

Эпоксидование циклооктена *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии комплекса **I**. Исследовалось окисление циклооктена *трет*-

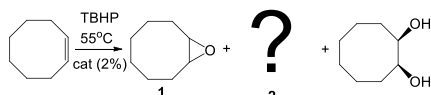


Рис. 14. Схема реакции окисления циклооктена *трет*-бутилгидропероксидом в хлороформе, катализируемой комплексом **I**

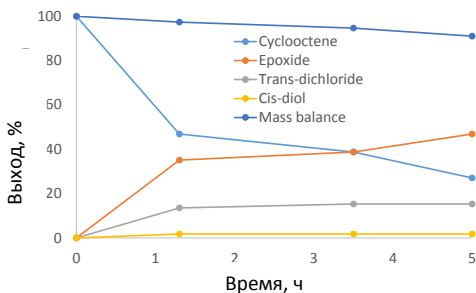


Рис. 15. Данные ¹H ЯМР-мониторинга эпоксидования циклооктена TBHP в CHCl₃ при 55°C, катализируемого соединением **I**

бутилгидропероксидом (TBHP) в хлороформе при температуре 55°C в присутствии каталитических количеств комплекса **I** (2%) (рис. 14). Основным

продуктом реакции является циклооктен эпоксид (**1**), в следовых количествах образуется *цис*-циклооктан-1,2-диол. В то же время не было обнаружено значительного количества *транс*-циклооктан-1,2-диола. Однако помимо продукта **1** было также зафиксировано образование второго продукта **2** в значительных количе-

ствах. Все продукты, за исключением продукта **2**, были идентифицированы по ^1H ЯМР-сигналу метиленового протона (CH) и путем сравнения времен удерживания в ГХ при использовании стандартов. Результаты мониторинга ^1H ЯМР суммированы на рис. 15.

Установление второго продукта (2) реакции. По данным анализа ГХ-МС продукту **2** отвечает образование осколочного иона с формулой $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}^+$, однако ион с такой формулой не был обнаружен в спектральной базе данных. Для установления природы этого продукта был проведен эксперимент с увеличенными нагрузками реагентов с последующим выделением и ЯМР-анализом чистого продукта **2**. В этом эксперименте в качестве внутреннего стандарта для мониторинга с помощью ГХ был использован декан. Разделение осуществлялось следующим образом: избыток ТВНР гасился PPh_3 , затем проводился полный гидролиз эпоксидного продукта **1** с образованием *транс*-диола (поскольку нам не удалось разделить продукты **1** и **2**) и на заключительном этапе проводилось хроматографическое разделение на колонке с диоксидом кремния и пентаном в качестве элюента. В итоге было получено 30 мг чистого продукта **2** (1%). По данным ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров полученного продукта **2** было показано, что он представляет собой *транс*-1,2-дихлорциклооктан. *Транс*-1,2-дихлорциклооктан является единственным продуктом дихлорирования, что исключает радикальное дихлорирование, которое дает смесь диастереоизомеров. По этой причине был сделан вывод об электрофильном механизме этого процесса.

Для выяснения источника хлора были проведены контрольные эксперименты с использованием тщательно очищенного хлороформа и хлороформа без очистки с добавлением HCl , в обоих случаях выход *транс*-1,2-дихлорциклооктана менялся не значительно, что говорит о том, что HCl не является источником хлора для образования **2**. Другим возможным источником атомов Cl могло бы быть соединение **I**, но количество соединения **I** (2%), используемого в каталитических реакциях, недостаточно для получения наблюдаемого количества побочного продукта **2** (23% через 72ч). Таким образом, хлороформ является основным источником атомов хлора.

Для мониторинга реакции с помощью ^1H ЯМР и ГХ был использован PPh_3 , чтобы погасить избыток ТВНР, который быстро превращает его в $^t\text{BuOH}$ с образованием $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$. Предварительные каталитические эксперименты также проводились с использованием MnO_2 в качестве реагента для гашения избытка ТВНР. В результате распределение продуктов не менялось, но в ГХ также были обнаружены значительные количества дополнительного продукта с большой молекулярной массой, который соответствует продукту 3-трихлорметилциклооктену. Его образование происходит в результате формальной замены аллильного атома водорода на CCl_3 , что предполагает образование радикалов $\text{CCl}_3\cdot$. Это подтверждается образованием C_2Cl_6 с помощью ГХ.

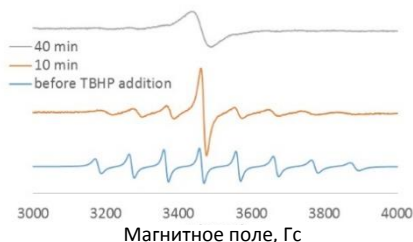


Рис. 16. Спектры ЭПР раствора комплекса **I** в CHCl_3 до и после добавления ТВНР при 20°C . Для спектров, записанных через 10 и 40 минут после добавления ТВНР, значения по оси y увеличены в 10 раз

При добавлении ТВНР к раствору комплекса **I**, цвет меняется с бледно-зеленого на фиолетовый. В спектре ЭПР, записанном через 10 минут после добавления ТВНР при 20°C , наблюдается наложение двух сигналов: сигнала, состоящего из 8 линий, отличающегося от спектра исходного комплекса **I** ($g = 1.990$, $A \sim 94$ G) и сигнала, состоящего из интенсивной одиночной линии с $g = 2.014$ (рис. 16). Интенсивность первого сигнала, медленно уменьшается до полного его исчезновения, в то время как второй сигнал сохраняется через 40 минут и полностью исчезает только через два дня. Мы предполагаем, что имеет место быстрая реакция между комплексом **I** и ТВНР с образованием промежуточного комплекса **V(IV)** (сигнал из 8 линий), который, вероятно, является продуктом замещения H_2O на ТВНР, и органического радикала (одиночный сигнал), которые затем разрушаются с разными скоростями. Разложение промежуточного

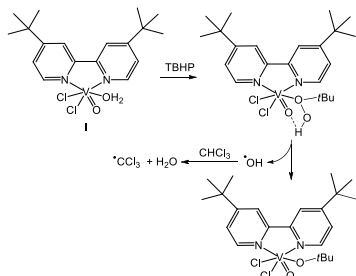


Рис. 17. Схема предположительного механизма образования радикалов

комплекса **V(IV)** в отсутствие субстрата, по-видимому, приводит к образованию диамагнитного продукта **V(V)** путем гомолитического расщепления связи $\text{O}-\text{O}$ с образованием радикала OH^\bullet (рис. 17). Гидроксильный радикал отрывает атом H от CHCl_3 , что приводит к образованию долгоживущего радикала CCl_3^\bullet , который наблюдается в спектре ЭПР. Таким образом, каталитически активной формой, по-видимому, является продукт **V(V)**, который образуется в результате окисления комплекса **I**.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены и детально охарактеризованы новые комплексные соединения оксованадия с лигандами класса дииминов. Впервые синтезированы комплексы оксованадия с хиральными дииминовыми лигандами, производными дегидрофенантролина и диазофлуорена. Строение ключевых соединений установлено с помощью рентгеноструктурного анализа. Показано, что ком-

плексы с 2,2'-бипиридилом и 1,10-фенантролином имеют полимерно-цепочечную структуру за счет контактов $V=O \dots V=O$, остальные соединения имеют молекулярное строение с октаэдрическим или квадратно-пирамидальным окружением вокруг атома ванадия. С помощью ЭПР-спектроскопии и магнетохимических измерений доказана парамагнитная природа большинства моноядерных соединений и отсутствие значительных обменных магнитных взаимодействий.

2. Синтезирован парамагнитный квадратно-пирамидальный комплекс оксованадия(IV) с редокс-активным аценафтен-1,2-диимином (dpp-bian). Методом циклической вольтамперометрии установлено, что комплекс претерпевает последовательное двухэлектронное восстановление, центрированное на лиганде. Полученное соединение является первым примером структурно-охарактеризованного комплекса оксованадия с лигандом класса аценафтен-1,2-диимина.
3. На примере комплекса $[VO(dbppu)(H_2O)Cl_2]$ показано, что синтезированные моноядерные комплексы могут быть использованы как исходные соединения для получения биядерных комплексов. Впервые получен гетерометаллический биядерный комплекс $[Ru^{II}(NO)(NO_2)_3(CH_3COO)(O)V^VO(dbppu)]$, содержащий оксованадиевый и нитрозорутениевый фрагменты, а также биядерный комплекс $[VO(dbppu)Cl(ca)Cl(dbppu)VO]$, в котором два оксованадиевых фрагмента связаны через мостиковый хлоранилат-ион.
4. С помощью циклической вольтамперометрии с использованием пастового электрода для комплекса $[VO(dbppu)Cl(ca)Cl(dbppu)VO]$ найден квазиобратимый процесс переноса электрона. Обнаружен антиферромагнитный обмен между парамагнитными центрами V(IV) в димерной структуре.
5. Установлено, что при облучении твердого образца комплекса $[Ru^{II}(NO)(NO_2)_3(CH_3COO)(O)V^VO(dbppu)]$ светом в диапазоне 365-405 нм при 10К происходит изомеризация основного состояния Ru-NO в метастабильное Ru-ON, стабильное до 140К, и образование свободного NO, которое не наблюдалось для исходного нитрозокомплекса рутения.
6. Найдено, что комплексы $[VO(L_{NN})X_2]$ ($L_{NN} = bpy, phen$; $X = Cl, Br$) проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления алканов пероксидом водорода с образованием соответствующих спиртов и кетонов в мягких условиях. Показано, что во всех случаях окисление происходит с участием гидроксильных радикалов и образованием промежуточного продукта алкилгидропероксида. На основании экспериментальных и теоретических данных установлено, что реакции протекают по радикальному механизму Фентона.
7. Показано, что комплекс $[VO(dbppu)(H_2O)Cl_2]$ проявляет умеренную каталитическую активность в реакции окисления циклооктена *трет*-бутилгидропероксидом в хлороформе в мягких условиях с образованием соответствующего эпоксида в качестве основного продукта. Установлено,

что побочным продуктом реакции является *транс*-1,2-дихлорциклооктан. Экспериментально доказано, что источником хлора для образования этого продукта является хлороформ, который при взаимодействии с гидропероксидом дает радикал CCl_3^\cdot , детектируемый с помощью ЭПР-спектроскопии.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Fomenko I.S., Gushchin A.L., Tkachev A.V., Vasilyev E.S., Abramov P.A., Nadolinny V.A., Syrokvashin M.M., Sokolov M.N. Fist oxidovanadium complexes containing chiral derivatives of dihydrophenanthroline and diazafluorene // *Polyhedron*. – 2017. – V. 135. – P. 96-100.
2. Fomenko I.S., Gushchin A.L., Shul'pina L.S., Ikonnikov N.S., Abramov P.A., Romashev N.F., Poryvaev A.S., Sheveleva A.M., Bogomyakov A.S., Shmelev N.Y., Fedin M.V., Shul'pin G.B. and Sokolov M.N. New oxidovanadium(IV) complex with a BIAN ligand: synthesis, structure, redox properties and catalytic activity // *New J. Chem.* – 2018. – V. 42. – N. 19. – P. 16200-16210.
3. Fomenko I.S., Gushchin A.L., Abramov P.A., Sokolov M.N., Shul'pina L.S., Ikonnikov N.S., Kuznetsov M.L., Pombeiro A.J.L., Kozlov Y.N., Shul'pin G.B. New Oxidovanadium(IV) Complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline Ligands: Synthesis, Structure and High Catalytic Activity in Oxidations of Alkanes and Alcohols with Peroxides // *Catalysts*. – 2019. – V. 9. – N. 3. – P. 217
4. Fomenko I. S., Nadolinnyi V. A., Efimov N. N., Kokovkin V. V., Gushchin A. L. Binuclear Oxidovanadium(IV) Complex with the Bridging Chloranilate Ligand: Synthesis and Magnetic Properties // *Rus. J. Coord. Chem.* – 2019. – V. 45. – N. 11. – P. 776-781.
5. Fomenko I.S., Vincendeau S., Manoury E., Poli R., Abramov P.A., Nadolinny V.A., Sokolov M.N., Gushchin A.L. An oxidovanadium(IV) complex with 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine ligand: Synthesis, structure and catalyzed cyclooctene epoxidation // *Polyhedron*. – 2020. – V. 177. – P. 114305.

ФОМЕНКО Яков Сергеевич

**КОМПЛЕКСЫ ОКСОВАНАДИЯ
С ЛИГАНДАМИ КЛАССА ДИИМИНОВ:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 14.02.2020.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. Л1.5. Уч.-изд. л. 1,25 Тираж 120. Заказ № 23

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской
академии наук

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090