На правах рукописи

КУЗНЕЦОВ ДЕНИС АЛЕКСАНДРОВИЧ

ПОЛИЯДЕРНЫЕ МЕТОКСИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА В РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ – КОМПОНЕНТЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ АЗОТФИКСИРУЮЩИХ СИСТЕМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

02.00.01 – Неорганическая химия

12 ФЕВ 2015

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

005558931

Москва – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем химической физики Российской академии наук

Научный руководитель: **Баженова Тамара Александровна**
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Шур Владимир Борисович**
доктор химических наук, профессор, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, заведующий лабораторией металлокомплексной активации малых молекул

Кесслер Вадим Германович
кандидат химических наук, профессор, Университет сельскохозяйственных наук, г.Уппсала, директор института химии и биотехнологии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ивановский государственный химико-технологический университет"

Защита состоится 13 марта 2015 года в 15.00 на заседании диссертационного совета Д.501.001.51 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, Химический факультет, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В.Ломоносова и на сайте химического факультета: http://www.chem.msu.ru. Автореферат размещен на сайте ВАК: http://vak.ed.gov.ru.

Автореферат разослан «4» февраля 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.501.001.51
кандидат химических наук Н.Р. Хасанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Полиядерные комплексы переходных металлов являются ключевыми компонентами многих биологических (ферментативных) и синтетических каталитических систем, отвечающих за протекание разнообразных редокс-трансформаций – от окисления воды и гидрирования различных органических субстратов до С–С сочетания, С–Н активации и низкотемпературного восстановления молекулярного азота. Такой обширный спектр приложений кластерных структур обусловлен наличием у данного класса соединений практически уникального свойства – возможности широкого варьирования электронного состояния без значительного изменения геометрии кластера, что существенно облегчает протекание многоэлектронных редокс-реакций в таких системах. Катализируемое кластерными метоксидными комплексами низковалентного молибдена восстановление азота является одним из наиболее интересных и в то же время малоизученных примеров таких процессов, несмотря на то, что системы, содержащие полиядерные метоксиды молибдена в качестве активного центра, разработанные под руководством А.Е. Шилова, обладают непревзойденной на сегодняшний день каталитической активностью.

Строение метоксидных соединений молибдена – компонентов данных систем – к настоящему моменту практически не исследовано, что не позволяет описать молекулярный механизм активации N_2, который не известен ни для модельных систем, ни для природных нитрогеназ. Более того, метоксиды молибдена, высоко- и низковалентного, гомо- и гетерометаллические, являются сравнительно слабо изученным классом соединений. Описано лишь небольшое количество структур данного типа, набор синтетических подходов также ограничен. По этой причине необходимо изучение и развитие подходов к синтезу, систематическое исследование строения, физико-химических свойств и реакционной способности метоксидных комплексов молибдена в различном валентном состоянии, интересных, прежде всего, как уникальный класс соединений, способных к активации и восстановлению молекулярного азота в мягких условиях. Особый интерес представляет описание строения комплексов: как непосредственных катализаторов, так и предшественников, формирующихся на различных этапах получения активных в катализе восстановления азота соединений. Исследование данных систем позволило бы не только раскрыть принципиальные закономерности кластерного катализа восстановления N_2, но и, возможно, дало бы своего рода руководство к дизайну соединений, способных каталитически трансформировать N_2 в органические продукты,

что могло бы стать чрезвычайно ценным практическим приложением.

Цель работы – систематическое изучение строения и реакционной способности полиядерных гомо- и гетерометаллических метоксидных комплексов молибдена; установление химизма процессов, протекающих в ходе многостадийной процедуры получения каталитически активных протонных азотфиксирующих систем; разработка эффективных синтетических подходов, позволяющих осуществлять направленный синтез алкоксидных кластеров молибдена с желаемыми структурными свойствами; исследование физико-химических и редокс-свойств полученных соединений.

Этапы и задачи исследования:

1. Изучение молекулярного строения и процессов формирования оксо-алкоксидных кластеров высоковалентного молибдена, образующихся в реакции метанолиза $MoCl_5$ в присутствии различных основных агентов M^+A^-. Установление факторов, определяющих содержание тех или иных структурных фрагментов в продуктах реакции.

Для решения этой задачи требовалось:

- определить влияние соотношения $MoCl_5/M^+A^-$ и типа катиона (M^+) и аниона (A^-) основания на строение формирующихся оксо-кластеров с целью нахождения принципиальных факторов, обеспечивающих наличие тех или иных фрагментов в структуре образующегося комплекса;
- исследовать молекулярное строение и физико-химические свойства образующихся комплексов; провести анализ электронной структуры отдельных кластерных фрагментов формирующихся соединений;
- определить принципиальные условия образования гетерометаллических структур.

2. Изучение молекулярного строения и реакций формирования гетерометаллических Mg–Mo(V, VI) оксо-алкоксидных комплексов. Разработка подходов к дизайну таких структур.

Для решения этой задачи требовалось:

- провести исследование реакции метанолиза $MoCl_5$ в присутствии Mg^{2+}, выделить и охарактеризовать продукты;
- разработать эффективные методики синтеза и выделения Mg–Mo(V, VI) алкоксидов, исходя из ретросинтетического анализа полученных структур.

3. Разработка синтетических подходов, изучение строения и редокс-поведения кластерных комплексов молибдена в низких степенях окисления.

Для решения этой задачи требовалось:

- разработать подходы к синтезу алкоксидных комплексов Mo(III, IV), исходя из легкодоступных соединений Mo(0), Mo(III), Mo(IV);
- исследовать редокс-свойства полученных соединений, а также оценить их каталитическую активность в реакции восстановления азота.

Научная новизна. В работе впервые проведено систематическое исследование последовательных стадий получения протонных азотфиксирующих систем, сопровождающееся структурной характеризацией продуктов реакции. Проведено исследование реакции метанолиза $MoCl_5$ в присутствии различных оснований. Был получен и структурно охарактеризован моноядерный эфирный оксо-хлоридный комплекс Mo(V), изоструктурный соединению, постулированному в литературе как основной продукт реакции $MoCl_5$ с метанолом.

Впервые были установлены кристаллические структуры трех K–Mo оксо-алкоксидов. На основании анализа структурных особенностей ряда полученных K–Mo комплексов была показана возможность реализации редкой реакции деалкилирования мостиковых метоксидных групп.

В работе найдены принципиальные условия получения Mg–Mo смешанных алкоксидных комплексов. Впервые применен ретросинтетический подход к анализу структурных закономерностей, а также к синтезу гетерометаллических Mg–Mo оксо-алкоксидов. Было получено 6 новых Mg–Mo алкоксидных комплексов, содержащих, согласно данным РСА, магний как внутри скелета комплекса, так и в качестве противоиона.

Реализован оригинальный подход к синтезу алкоксидных кластеров низковалентного молибдена, основанный на редокс-реакциях легкодоступных соединений Mo(0), Mo(III), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI), приводящий к получению ряда смешанновалентных Mo^{III}–Mo^{IV}, Mo^{III}–Mo^{V} кластеров. Структурно охарактеризовано 3 новых кластера низковалентного молибдена, для одного из которых было показано принципиально новая организация кластерного каркаса.

Было показано, что реакция восстановления некоторых охарактеризованных алкоксидных комплексов высоковалентного молибдена приводит к получению соединений, активных в реакции восстановления N_2.

Практическая значимость

В рамках данной работы проведено систематическое исследование структуры, свойств и реакционной способности ряда гомо- и гетерометаллических алкоксидных

комплексов молибдена, что может быть использовано для последующего развития данного направления координационной химии. Практический интерес представляет разработка оригинальных методик синтеза полиядерных гомо- и гетерометаллических алкоксидных комплексов молибдена.

Выполненная работа составляет базис для дальнейшего изучения протонных молибденсодержащих азотфиксирующих систем, понимание механизмов функционирования которых позволит вплотную подойти к решению ряда фундаментальных задач: установлению механизма активации N_2 на полиметаллических центрах, к которым относятся как кофактор нитрогеназы, так и поверхность гетерогенного катализатора в процессе Габера-Боша, а также, возможно, даст руководство к дизайну систем, способных каталитически трансформировать N_2 в органические продукты, что является исключительно важной практической задачей.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования реакции метанолиза $MoCl_5$ в присутствии различных оснований. Описание влияния типа основания на молекулярное строение оксо-алкоксидных комплексов молибдена(V), образующихся в данной реакции.
2. Результаты исследования реакции совместного метанолиза $MoCl_5$ с соединениями магния. Строение Mg–Mo(V, VI) оксо-алкоксидов.
3. Ретросинтетический подход к дизайну и синтезу гетерометаллических Mg–Mo(V, VI) оксо-алкоксидных комплексов.
4. Подходы к синтезу метоксидных кластеров низковалентного молибдена, их реакционная способность, исследование физико-химических и редокс-свойств, оценка активности как катализаторов восстановления азота.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих конференциях: VIII международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества" (Иваново, Россия, 2014); 20th EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XX) (St. Andrews, Scotland, 2013); International symposium “Modern trends in organometallic chemistry and catalysis” dedicated to the 90th anniversary of the academician M.E. Vol’pin (Moscow, Russia, 2013); II Всероссийская молодежная конференция “Успехи химической физики” (Черноголовка, Россия, 2013); VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров “Кластер-2012” (Новосибирск, Россия, 2012); Student’s Scientific Circles Session (Cracow, Poland, 2010); International Conference on Coordination Chemistry (ICCC39) (Adelaide, Australia, 2010); VIII Региональная студенческая научная конференция

"Фундаментальные науки – специалисту нового века" (Иваново, Россия, 2010); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2009" (Москва, Россия, 2009).

Публикации. По материалам работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых международных научных журналах и 10 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 151 странице, включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и список использованной литературы (242 библиографические записи). Текст сопровождается 69 рисунками.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Баженовой Т.А. за помощь на всех этапах работы, а также коллегам по лаборатории комплексных катализаторов Манакину Ю.В., к.х.н. Ковалевой Н.В., Кобелевой С.И. – за разного рода экспериментальную помощь. Автор благодарит сотрудников Центра рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН к.х.н. Федянина И.В., д.х.н. Лысенко К.А., а также к.ф.-м.н. Шилова Г.В. (лаборатория структурной химии ИПХФ РАН) за проведение рентгеноструктурных исследований; к.х.н. Баскакова С.А., к.х.н. Баскакову Ю.В. – за регистрацию ИК спектров, к.х.н. Комарову Н.С. – за проведение электрохимических измерений, к.х.н. Мартыненко В.М. – за запись масс-спектров, Гусеву Г.В. – за проведение элементного анализа, к.ф.-м.н. Васильева С.Г. – за регистрацию спектров ЯМР, д.х.н. Будыку М.Ф. и к.х.н. Гольдшлегер Н.Ф. – за полезные замечания по данной работе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено общее описание области исследований, обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели и задачи, перечислены основные полученные результаты, их научная новизна и практическая значимость.

В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертации. Дан краткий обзор систем, способных к активации молекулярного азота, на основе комплексных соединений молибдена и железа. Особое внимание уделено описанию протонных азотфиксирующих систем, разработанных под руководством Шилова А.Е., и их химической "эволюции". Рассмотрены и систематизированы подходы к синтезу алкоксидных комплексов переходных металлов (главным образом молибдена и вольфрама). Проведен анализ строения и реакционной способности (оксо-)алкоксидов молибдена в различных степенях окисления.

Во второй главе описаны экспериментальные методики и аналитические методы, использованные в работе. Для характеризации соединений использовались методы рентгеноструктурного анализа (РСА), ИК, UV-Vis, ^{13}C CP-MAS ЯМР спектроскопии, ESI масс-спектрометрии, циклической вольтамперометрии, элементного анализа.

Описанию результатов и их обсуждению посвящены **главы 3-5** диссертации.

1. Метанолиз $MoCl_5$ в присутствии различных основных агентов

Гомометаллические (оксо-)метоксиды Mo(V)

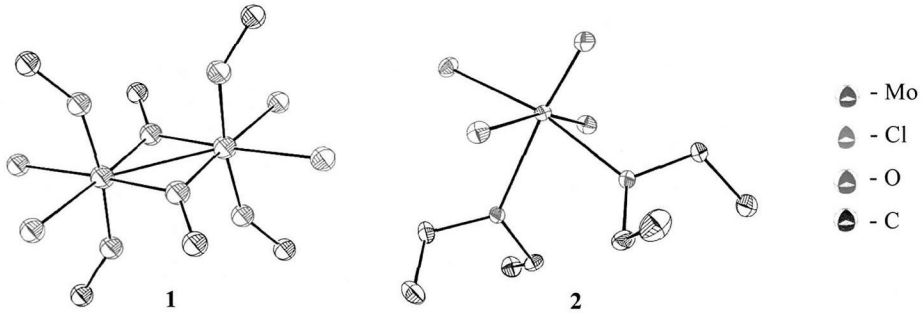
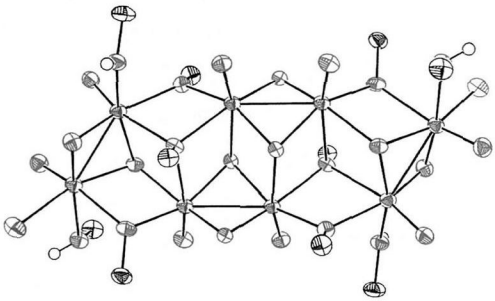


Рис. 1. *Молекулярное строение комплексов **1** и **2**. Здесь и далее атомы водорода метильных групп не показаны.*

Взаимодействие $MoCl_5$ с метанолом приводит к образованию раствора, из которого при стоянии при комнатной температуре через несколько часов выпадают коричневые кристаллы, рентгеноструктурный и элементный анализ которых соответствует соединению $[Mo_2(OCH_3)_6Cl_4]$ (**1**), описанному в работе [Kamenar B. et al. *Acta Cryst., Sect. C*, 1990, V. 46, P. 195]. Выход комплекса **1** не превышает 20%, основным компонентом смеси является, по-видимому, моноядерный оксо-галогенид Mo(V) состава $[MoOCl_3L_n]$ (n = 1, 2), сообщающий раствору зеленую окраску. Удалось получить и структурно охарактеризовать родственное соединение, в котором нейтральными лигандами L выступают две молекулы диэтилового эфира: $[MoOCl_3(OEt_2)_2]$ (**2**) (рис. 1).



- Mo - Cl - O - C o - H

Рис. 2. *Молекулярное строение $[Mo_8O_{16}(OCH_3)_6Cl_2(CH_3OH)_4]$ (**4**).*

Частичная нейтрализация кислоты, образующейся в ходе метанолиза $MoCl_5$, за счет добавления метилата натрия в

отношении $NaOCH_3/MoCl_5$ = 3 приводит к образованию другого димерного комплекса – $[Mo_2(OCH_3)_8Cl_2]$ (**3**) (рис. 1) [Bardina N.V. et al. *Mend. Commun.*, 2006, V. 6, P. 307], аналогичного по строению соединению **1**, но содержащему меньшее число галогенидных лигандов, которые замещаются в ходе реакции метанолиза на метоксидные группы.

При замене метилатов на гидроксиды в реакции: $MoCl_5 + CH_3OH + M^+A^-$ ($M^+ = Na^+$, K^+; $A^- = OCH_3^-$, OH^-), при соотношении $KOH/MoCl_5 \approx 4.9$ можно получить нейтральный октаэдерный оксо-метоксидный комплекс $[Mo^{+5}{}_8O_8(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_2\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OCH_3)_2(\mu_2\text{-}OCH_3)_4Cl_2(CH_3OH)_4]$ (**4**) (рис. 2). Образование **4**, по-видимому, объясняется изменением механизма реакции метанолиза в результате замены OCH_3^- нуклеофила на OH^-. Как и в случае использования метилатов, при замене катиона основания при прочих равных условиях также образуется соединение **4**.

Можно сделать вывод, что в кислой среде при метанолизе $MoCl_5$ не происходит формирования гетерометаллических соединений, и строение образующихся комплексов зависит от соотношения $M^+A^-/MoCl_5$ и типа аниона основания.

Гетерометаллические оксо-метоксиды Mo(V) с щелочными металлами

Полная нейтрализация кислоты, образующейся по реакции метанолиза $MoCl_5$, приводит к образованию с высоким выходом Na–Mo гетерометаллического комплекса $[Na(CH_3OH)Mo_2O_2(OCH_3)_7]$ (**5**), аналогичного $[Li(CH_3OH)Mo_2O_2(OCH_3)_7]$ (**6**) [Kessler V.G. et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, P. 21]. Замена $NaOCH_3$ на $KOCH_3$ позволяет получить соединение $[K(CH_3OH)_2Mo_2O_2(OCH_3)_7]$ (**7**), имеющее сходную организацию молибденового димерного фрагмента, но организованного в иную пространственную структуру (рис. 3).

Во всех трех случаях (**5**, **6**, **7**) анионный фрагмент имеет приблизительно C_s симметрию с зеркальной плоскостью, проходящей через связи Mo=O и одну из метоксо-групп. Без учета Mo···Mo взаимодействий, координационный полиэдр атома металла можно описать как сильно искаженный октаэдр с двумя терминальными и двумя мостиковыми метоксо-группами, находящимися в экваториальном положении, и =O и O(4)-C(4), занимающими апикальные позиции.

В случае комплексов **5** и **6** щелочной металл координируется терминальными метоксо-группами таким образом, что катионный и анионный фрагменты организуются в бесконечные полимерные цепочки. В комплексе **7** $[K(MeOH)_2]^+$ фрагмент имеет короткие контакты только с одной терминальной метоксо-группой, двумя мостиковыми группами и кислородным атомом Mo=O фрагмента соседнего димера. Данные взаимодействия

приводят к организации катион-анионных агрегатов в двойные цепи. Однако, несмотря на различную природу щелочных металлов, а также на то, что в катион-анионных взаимодействиях принимают участие разные атомы, изменения в геометрии анионных $\{Mo_2\}$ фрагментов незначительны.

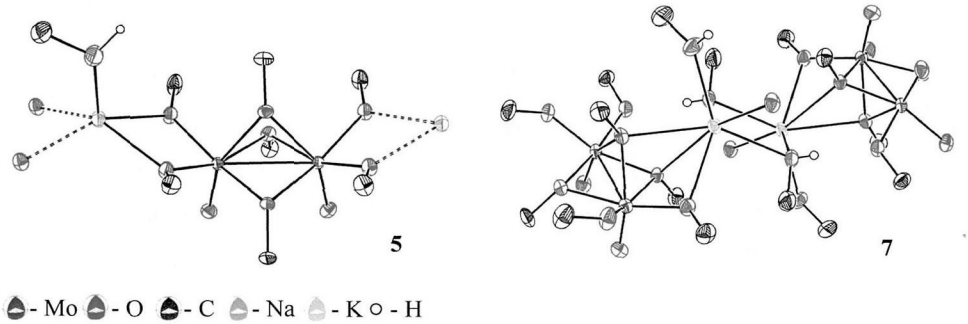


Рис. 3. *Фрагменты кристаллической решетки комплексов **5** и **7**. Показано объединение катион-ных и анионных фрагментов в полимерную структуру.*

Дальнейшее увеличение щелочности среды в реакции $MoCl_5 + CH_3OH + KOCH_3$ за счет добавления дополнительного эквивалента $KOCH_3$ ($KOCH_3/MoCl_5 \approx 6.5$) приводит к образованию μ_2-оксо-, бис-(μ_2-метоксо-) комплекса $[K_2(CH_3OH)_2Mo_2O_2(\mu_2\text{-}OCH_3)_2(\mu_2\text{-}O)(OCH_3)_4]$ (**8**) (рис. 4), отличающегося от **7** замещением одной μ_2-метоксо-группы на μ_2-оксо-мост. Такого рода трансформация довольно неожиданна, так как, несмотря на то, что элиминирование эфира в алкоксидных соединениях, приводящее к образованию оксо-групп, является известной реакцией [Turova N.Ya. et al. *Polyhedron*, 1991, V. 10, P. 2617], результатом является, как правило, образование терминальных =O групп, в то время как в случае соединения **8** наблюдается непосредственное превращение μ_2-OCH_3 в μ_2-O мост.

Интересно проведение сравнения структурных параметров соединений **7** и **8** и оценка влияния замещения метоксо-группы на μ_2-оксо-лиганд на геометрию комплекса. Необходимо отметить удлинение связей Mo–(μ_2-OCH_3) в соединении **8** по сравнению с **7**, что вызвано транс-влиянием появившейся в структуре μ_2-O группы. Наблюдается также удлинение Mo–O терминальных метоксо-групп, что вкупе с уменьшением валентных углов $Mo–O_{terminal}–C$ указывает на ослабление связи Mo–O за счет уменьшения π-донирования с кислорода на металл. Все терминальные метоксо-группы в комплексе **8** координируются двумя атомами калия, координационная сфера щелочного металла дополнена оксо- и метоксо-группами Mo–Mo димеров, делая возможным объединение цепочек в 2D слои.

Было интересно выяснить, возможны ли последующие реакции деалкилирования алкоксидных димеров. Реакция метанолиза $MoCl_5$ в присутствии ~ 9 экв. $KOCH_3$ и K_2CO_3 приводит к образованию соединения, РСА которого показал, что полученный комплекс представляет собой гетерометаллический K-Mo кластер состава $[K_4(CH_3OH)_6Mo_2O_2(\mu_2\text{-}O)_2(OCH_3)_2(CO_3)_2]$ (**9**) (рис. 4).

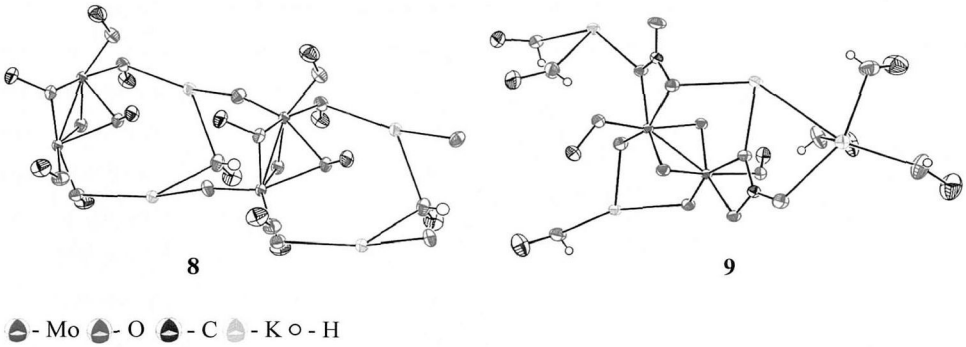


Рис. 4. *Фрагменты кристаллической решетки комплексов **8** и **9**.*

Соединение **9** содержит распространенное в химии оксо-соединений Mo(V) ядро $\{Mo_2O_4\}^{2+}$, образовавшееся, по-видимому, в результате полного деалкилирования метоксидных мостов в описанном выше биядерном фрагменте. Димер характеризуется коротким расстоянием Mo···Mo (2.576 Å), координирует по два терминальных OCH_3^- и бидентатных CO_3^{2-} лиганда, образуя, таким образом, $\{Mo–Mo\}^{4-}$ фрагмент, противоионами которого являются 4 различно координированных иона калия. $\{Mo_2\}$ димеры организованы в сложную двумерную структуру за счет координации всех кислородных атомов (исключая O атомы метоксидных групп) $[Mo_2O_4(OCH_3)_2(O_2CO)_2]^{4-}$ фрагмента ионами калия, связанными между собой через посредство общих молекул метанола.

Анализ распределения электронной плотности, полученного из рентгеноструктурного эксперимента, в комплексе 7[1]

Выше, на примере структур **1**, **3-9**, было показано, что димерный Mo–Mo мотив характерен для оксо-соединений молибдена(V), для гомо- и гетерометаллических, нейтральных и анионных, и сохраняется в ходе различных реакций замещения лигандов. В связи с этим интересно было провести исследование электронного строения такого рода димеров, что позволило бы перенести результаты на целый класс молибденовых

[1] Прецизионный рентгеноструктурный эксперимент, анализ и обработка результатов проведены д.х.н. Лысенко К.А. (ИНЭОС РАН)

соединений. Информативным подходом к исследованию структурных особенностей кристаллических соединений является прецизионный рентгенодифракционный эксперимент с последующим анализом полученного распределения зарядовой плотности в рамках теории "Атомы в молекулах" Бейдера (QTAIM) [R.F.W. Bader *Atoms in molecules. A quantum theory.* Clarendron Press, Oxford, 1990].

Было проведено исследование калий-молибденовых комплексов **7** и **9**, давших кристаллы отличного дифракционного качества. Помимо прочего, поиск критических точек (CP) показал, что все ожидаемые связи, в том числе и Mo···Mo контакты, могут быть отнесены к аттрактивным взаимодействиям, т.е. для всех были найдены CP (3, -1) (рис. 5). Необходимо отметить, что данный эксперимент дал прямое экспериментальное доказательство наличия Mo–Mo связи в димерном молибденовом кластере.

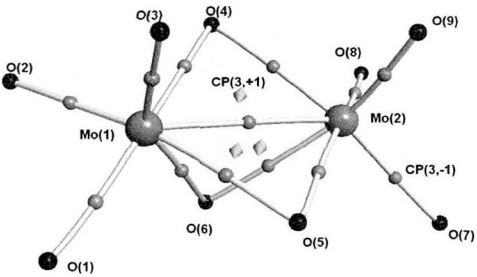


Рис. 5. *Молекулярный граф анионного $[Mo_2O_2(OCH_3)_7]^-$ фрагмента 7; атомы углерода не показаны.*

2. Совместный метанолиз $MoCl_5$ и Mg^{2+}. Гетерометаллические Mg-Mo оксо-алкоксидные комплексы: ретросинтетический анализ, синтез, строение

Известно, что некоторые алкоксиды молибдена(V, VI) с магнием являются высоковалентными предшественниками активных в катализе восстановления азота комплексов. Структура одного из таких соединений была установлена методом РСА, показавшим, что исследуемый комплекс представляет собой сложный биметаллический Mg–Mo оксо-метоксидный кластер $[Mg_2Mo_8O_{22}(MeO)_6(MeOH)_4][Mg(MeOH)_6]$ (**10**) [M. Yu. Antipin et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1467], который при восстановлении Na/Hg (предположительно до состояния Mo^{+3}) проявляет высокую активность в отношении восстановления азота амальгамой натрия. Соединения неизвестного строения, охарактеризованные различным соотношением Mg/Mo, после восстановления также проявляют каталитическую активность. В связи с этим актуальным являлось проведение исследования строения Mg–Mo комплексов, образующихся в условиях приготовления активных растворов (т.е. при проведении метанолиза $MoCl_5$ в присутствии Mg^{2+}):

$$MoCl_5 + xMg^{2+} + CH_3OH + >5\ M^+A^- \rightarrow \text{“Mg–Mo оксо-метоксиды”}$$

$$x = 0 \div 2,\ M^+ = Na^+, K^+,\ A^- = OCH_3^-, OH^- \quad (1)$$

Это позволило бы установить закономерности формирования такого рода соединений и разработать более эффективные подходы к их синтезу и дизайну. По нашему мнению, установление корреляций между условиями синтеза и строением образующихся продуктов дало бы возможность контролировать каталитические свойства системы за счет тюнинга структуры высоковалентных предшественников каталитических комплексов.

Аналогично реакции метанолиза $MoCl_5$ в отсутствие магния (см. выше), в условиях кислой среды образования гетерометаллических соединений не происходит, и формирование Mg–Mo гетерометаллических комплексов (как и в случае Na–Mo и K–Mo) происходит в щелочной среде.

Путем перекристаллизации и экстракции удалось выделить и структурно охарактеризовать ряд гетеробиметаллических магний-молибденовых оксо-метоксидных комплексов различной геометрии и ядерности: $[Mo_6O_{12}(OCH_3)_{12}Mg_2(DMF)_4]$ (**11**), $[Mo_6O_{12}(OCH_3)_{16}Mg_4(CH_3OH)_6]$ (**12**), $[Mo_6O_{16}(OCH_3)_4Mg_2(DMF)_8]$ (**13**), $[Mg(DMF)_3(CH_3OH)_3]_2[Mo_{22}Mg_4O_{48}(OCH_3)_{28}(DMF)_6]$ (**14**), а также описанный ранее $[Mg_2(CH_3OH)_4Mo_2O_2(OCH_3)_{10}]$ (**15**) [M.Yu. Antipin et al. *Gazz. Chim. Ital.*, 1993, V. 123, P. 265], образующихся в условиях, показанных на схеме 1 (x = 0.6, M^+A^- = $NaOCH_3$, близкая к нейтральной среда).

Анализ структурных особенностей Mg–Mo комплексов

Несмотря на кажущееся структурное многообразие полученных соединений, можно проанализировать структуры комплексов с точки зрения их устройства как продуктов агрегации различных Mo- и Mg-содержащих “строительных блоков”. Так, структуры соединений **11, 12, 13** можно интерпретировать как содержащие ядро $\{Mo_4O_8(OCH_3)_2\}^{2+}$, составленное из двух Mo^V–Mo^V димеров, объединенных через посредство μ_2-метоксо- и μ_3-оксо-групп. Это ядро имеет 6 координационных вакансий, которые в рассматриваемых соединениях заняты атомами кислорода Mo^{VI}- и/или Mg-содержащих фрагментов.

В случае комплекса $[Mo_6O_{12}(OCH_3)_{12}Mg_2(DMF)_4]$ (**11**) (рис. 6) координационное окружение Mo атомов центрального $\{Mo_4\}$ ядра дополнено координацией трех метоксидных групп (всего - 6) $[MoO_2(OCH_3)_4]^{2-}$ и $[Mg(DMF)_2(OCH_3)]^+$ моноядерных фрагментов, координационные октаэдры которых объединены, в свою очередь, общим ребром (μ-OCH_3). В соединении $[Mo_6O_{12}(OCH_3)_{16}Mg_4(CH_3OH)_6]$ (**12**) (рис. 6) лигандное окружение $\{Mo_4\}$ фрагмента практически аналогично **11**, исключением является замена $[MoO_2(OCH_3)_4]^{2-}$ фрагмента на $[Mg(OCH_3)_4(CH_3OH)_2]^{2-}$. К образованному таким образом

практически плоскому $[Mg(\mu\text{-}OCH_3)_2Mg]$ циклу бидентатно присоединен $[Mo_2O_2(OCH_3)_2]$ фрагмент, образуя неполный кубан.

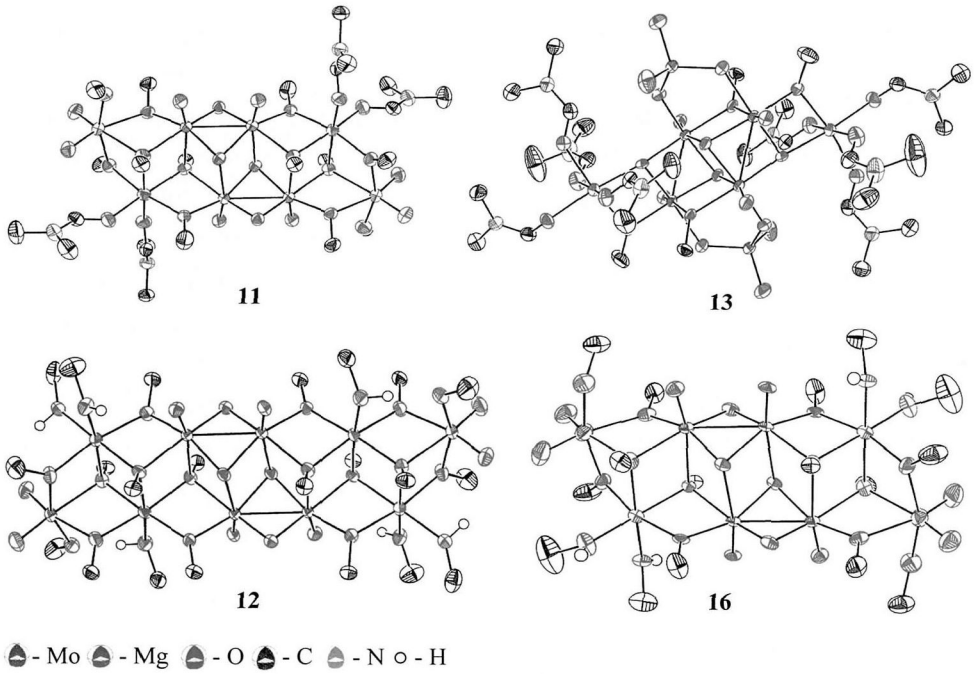


Рис. 6. *Молекулярное строение некоторых Mg–Mo комплексов.*

Любопытной особенностью соединений **11** и **12** является тот факт, что замещение (формальное) молибдена на магний практически не сказывается на геометрии комплекса. Эта интересная особенность может обеспечивать возможность протекания реакций изоморфного замещения, что применяется в синтезе гетерометаллических алкоксидов.

В соединении **13** (рис. 6) лигандами $\{Mo_4\}$ ядра являются два бидентатно координированных молибдат-иона. Оставшиеся вакансии заняты мостиковыми метоксидными группами, соединенными также с атомами магния, которые дополнительно координируют μ_2-O группы {Mo–Mo} фрагментов.

Анионная часть комплекса $[Mg(DMF)_3(CH_3OH)_3]_2[Mo_{22}Mg_4O_{48}(OCH_3)_{28}(DMF)_6]$ (**14**) (рис. 7) может быть представлена состоящей из трех типов молибденсодержащих "строительных блоков": $\{Mo_8\}$, $\{Mo_2\}$ и $\{Mo_1\}$. $\{Mo_8\}$ фрагмент соответствует двум $[Mo_4O_8(OCH_3)_2]^{2+}$ субъединицам, объединенным через посредство μ_2-метоксо- и μ_3-оксо-групп, замещающих μ_2-OCH_3 в $[Mo_4O_8(OCH_3)_2]^{2+}$ фрагменте. $\{Mo_2\}$ представляет собой

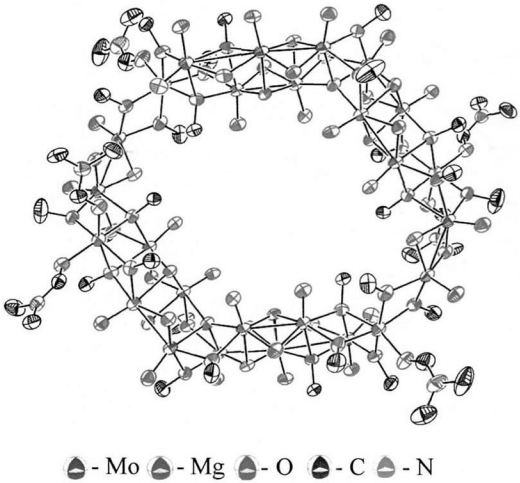


Рис. 7. *Строение анионного фрагмента комплекса **14**.*

распространенный $[Mo_2O_2(\mu_2\text{-}O)_2(OCH_3)_4]^{2-}$ фрагмент, в то время как $\{Mo_1\}$ – это октаэдрически координированная MoO_2^{2+} частица. Пары $\{Mo_8\}$, $\{Mo_2\}$ и $\{Mo_1\}$ фрагментов, а также четыре иона Mg^{2+} объединены через посредство оксо- и метоксо- мостов, что приводит к образованию биметаллического полиоксометаллатного соединения, имеющего форму кольца, дополненного двумя $[Mg(CH_3OH)_3(DMF)_3]^{2+}$ противоионами.

Ретросинтетический подход к получению гетерометаллических Mg–Mo кластеров

Синтезы, проводимые согласно схеме 1, приводящие к получению описанного спектра соединений, позволяют получать целевые продукты лишь с низкими выходами, кроме того, процедура выделения довольно продолжительна и недостаточно хорошо воспроизводима. Так как исследованные Mg–Mo комплексы являлись объектами дальнейших исследований, необходимо было разработать эффективные способы их получения.

Умозрительное разбиение сложного комплексного соединения на более простые структурные фрагменты удобно применять не только для анализа его строения: такого рода “строительные блоки” можно рассматривать как ретроны в т.н. ретросинтетическом анализе – стратегии, разработанной Э. Кори (Corey) для планирования многостадийных синтезов сложных органических молекул. Принимая во внимание известную тенденцию алкоксо-соединений формировать крупные агрегаты, включая гетерометаллические, из более мелких фрагментов, было интересно проверить применимость ретросинтетического подхода к планированию рациональных синтезов Mg–Mo комплексов – структурно охарактеризованных продуктов реакции совместного метанолиза $MoCl_5$ и соединений Mg^{2+}. На рис. 8 показано схематичное изображение разбиения соединений **12** и **16** (структурный аналог **11**) на набор ретронов (в терминологии Кори) и показаны соответствующие им синтоны. Та же схема, что и для синтеза **16**, оказалась применимой и для получения **13**, но используя MoO_4^{2-} вместо MoO_2Cl_2 в качестве Mo^{+6}-содержащего синтона.

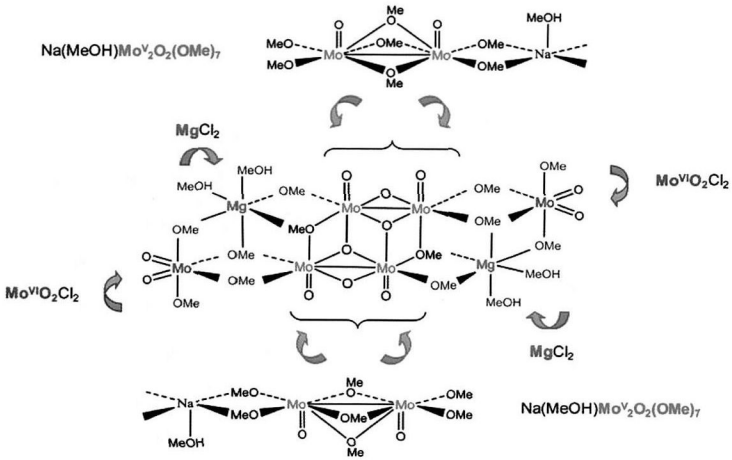
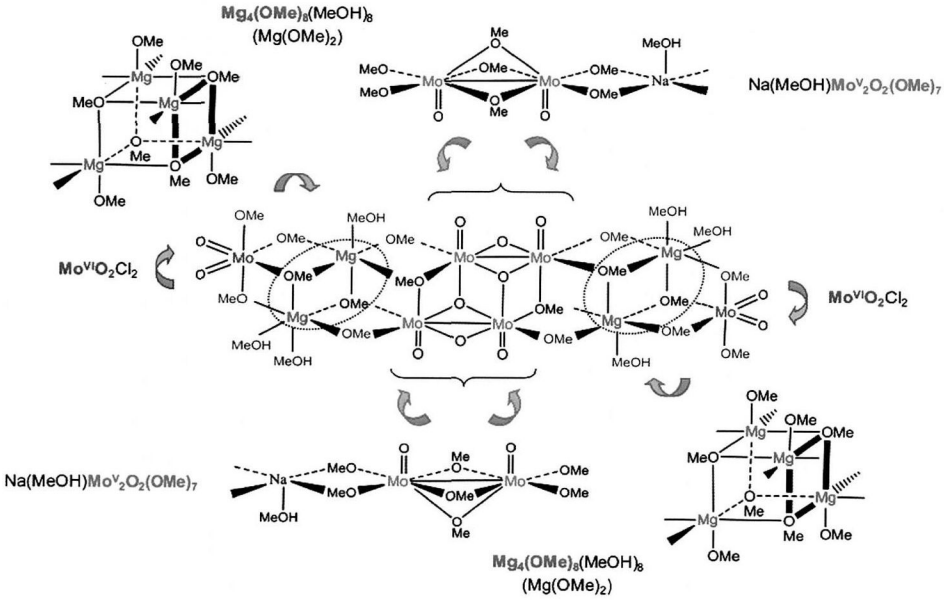


Рис. 8. *Схемы образования соединений* ***12*** *(внизу) и* ***16****; показаны синтоны, из которых происходит сборка полиядерных структур.*



Кроме того, нам удалось показать, что растворение **11** в диметилформамиде (DMF) приводит к его превращению в **13** с высоким (> 70%) выходом. Можно предположить, что механизм этой реакции включает в себя диссоциацию **11** на фрагменты, близкие по структуре синтонам, изображенным на схеме образования аналогичного по структуре комплекса

16 (рис. 8), так как данная реакция представляет собой, в сущности, структурную перегруппировку молекулы **11**, сопровождающуюся деалкилированием части метоксо-групп.

3. Алкоксидные комплексы низковалентного молибдена: синтезы, строение, проверка активности как катализаторов восстановления N_2

Следующим этапом исследования была разработка подходов к синтезу алкоксидных кластеров Mo(III) и Mo(IV), являющихся истинными катализаторами восстановления N_2. Альтернативой реакции восстановления соединений молибдена(V, VI) виделись 2 пути:

- подход, основанный на комплексообразовании простых соединений Mo(III), Mo(IV);
- мягкое окисление соединений Mo(0) в присутствии источников метоксидных групп.

Синтез и реакционная способность $[Mo_2Cl_4(OCH_3)_4(CH_3OH)_2]$

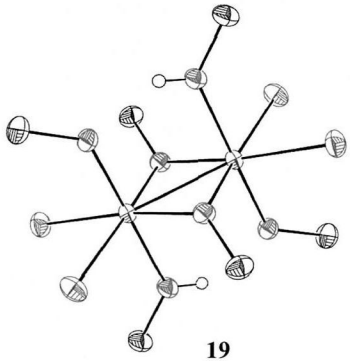
Было интересно оценить реакционную способность хлоридов Mo^{+3} и Mo^{+4} в отношении реакции метанолиза, с тем чтобы получить хлор-метоксидные комплексы, которые могли бы стать ценными синтонами для последующих трансформаций за счет присутствия лабильного хлоридного лиганда. Реакция $[MoCl_3(THF)_3]$ с CH_3OH не приводит к образованию устойчивых кристаллизуемых продуктов, в то время как взаимодействие $[MoCl_4(CH_3CN)_2]$ с метанолом заканчивается образованием кристаллического вещества (выход ~ 60%), РСА которого показал следующее строение: $[Mo^{IV}{}_2Cl_4(OCH_3)_4(CH_3OH)_2]$ (**19**) (рис. 9).

Комплекс **19** – центросимметричная молекула с центром инверсии, лежащим между атомами молибдена, соединенными двойной связью (2.5107(3) Å). Фрагмент Mo(1)-O(1)-Mo(1A)-O(1A) практически плоский, что типично для молибденовых димеров с –OR мостами. Координационный полиэдр атома металла представлен октаэдром, апикальные позиции которого заняты терминальными метоксидными и спиртовыми группами.

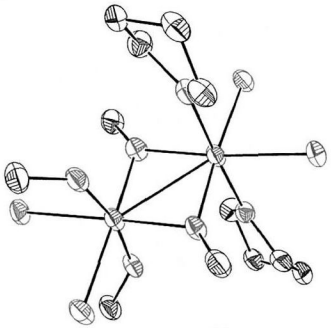
Интересно сравнение соединения **19** с его Mo(V) аналогом, $[Mo_2(OCH_3)_6Cl_4]$ (**1**), получаемым похожим образом – по реакции метанолиза $MoCl_5$. Расстояние Mo···Mo в **19** существенно короче (2.511 и 2.732 Å в **1**), что говорит о наличии двойной связи металл-металл в **19**. Терминальные связи Mo-O(C) в **19** значительно длиннее, чем в **1**, что указывает на уменьшение π-донирования с кислорода на металл при понижении степени окисления молибдена с +5 до +4.

С целью получить подходящие для РСА кристаллы **19** мы предприняли попытки его перекристаллизации из набора доступных O-донорных растворителей. Эксперименты дали неожиданные результаты, так как метанол и тетрагидрофуран (THF) вступали в реакцию с

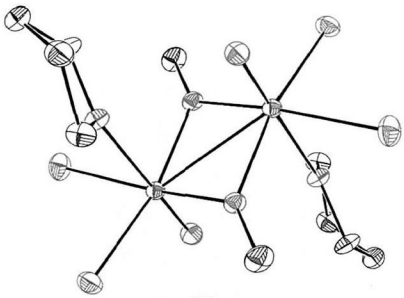
19. Так, концентрирование насыщенного раствора **19** в THF приводит к образованию двух соединений, $[Mo^{III,V}{}_2Cl_4(OCH_3)_4(THF)_2]$ (**20**) и $[Mo^{V,V}{}_2Cl_4O_2(OCH_3)_2(THF)_2]$ (**21**), выделяющихся с низким, но воспроизводимым выходом. Проведение РСА показало, что вместо ожидаемого лигандного обмена метанола на THF в системе протекает редокс-процесс.



19



20



21

Рис. 9. *Молекулярное строение **19**, **20** и **21**.*

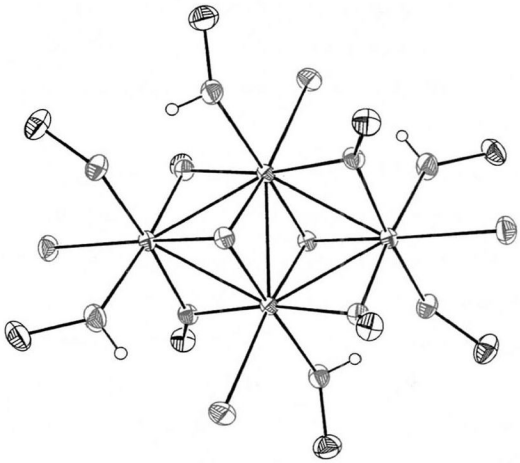
Комплекс $[Mo_2Cl_4(OCH_3)_4(THF)_2]$ (**20**) (рис. 9) – димерное соединение с несимметричным расположением лигандов вокруг металлических центров. Экваториальные позиции координационных октаэдров атомов Mo(1) и Mo(2) заняты одинаковым набором лигандов (парой терминальных хлоридных и мостиковых метоксидных групп), координация апикальных положений отличается: атом Mo(1) дополнительно координирует 2 нейтральных молекулы THF, атом Mo(2) – два метоксидных лиганда. Неэквивалентность лигандного распределения дает основания приписать различные формальные степени окисления атомам молибдена – +3 и +5. Вероятно, соединение **21** (второй продукт реакции **19** с THF), представляющее собой центросимметричный димер Mo^V–Mo^V (рис. 9), образуется в реакции диспропорционирования Mo(IV).

Более интересные превращения, приводящие к образованию еще более необычных продуктов, наблюдались при взаимодействии **19** с метанолом. Таким путем нам удалось получить тетраядерный кластер $[Mo_4Cl_4O_2(OCH_3)_6(CH_3OH)_4]$ (**22**) (рис. 10), который был уже выделен нами ранее по реакции между $[Mo^{+3}Cl_3(THF)_3]$ и $[Mo^{+5}{}_2Cl_4(OCH_3)_6]$ (**1**).

Подходы к синтезу $[Mo_4Cl_4O_2(OCH_3)_6(CH_3OH)_4]$. Строение, свойства, редокс-поведение

Один из самых элегантных из описанных в литературе подходов к синтезу кластеров низковалентного молибдена основан на том, что правильно подобранные соединения молибдена, содержащие металл в различных степенях окисления, проявляют склонность к агрегации с образованием треугольных кластеров в реакции сопропорционирования. Было интересно проверить, применим ли такой подход к синтезу кластеров Mo^{+3}, Mo^{+4}, исходя из доступных соединений: $[MoCl_3(THF)_3]$ и **1**, **3**, **5**. Развитие данной идеологии за счет нахождения корреляций между строением реагентов и структурой образующихся кластеров Mo(III, IV) может предоставить перспективный способ дизайна и тюнинга комплексов молибдена с целью придания им желаемых структурных и электронных свойств.

Реакция $[MoCl_3(THF)_3]$ как с $[Na(CH_3OH)Mo_2O_2(OCH_3)_7]$ (**5**), так и с $[Mo_2(OCH_3)_8Cl_2]$ (**3**) приводит к образованию смеси соединений: $[Mo_2Cl_4(OCH_3)_4(CH_3OH)_2]$ (**19**), $[Mo_4Cl_4O_2(OCH_3)_6(CH_3OH)_4]$ (**22**), $[Mo_8O_{16}(OCH_3)_6Cl_2(CH_3OH)_4]$ (**4**) (состав смеси зависит от конкретных условий). В то же время реакция $[MoCl_3(THF)_3]$ с $[Mo_2(OCH_3)_6Cl_4]$ (**1**) протекает более чисто и позволяет получить продукт **22** с умеренным выходом. Кроме того, соединение **22** является одним из продуктов взаимодействия $Cs_4[Mo^0{}_4(\mu_3\text{-}OH)_4(CO)_{12}]\cdot nH_2O$ и $Mo^{+6}O_2Cl_2$. Последняя реакция является демонстрацией возможности реализации подхода, заключающегося в мягком окислении соединений Mo(0), позволяющей предположить, что такой путь также может быть успешно применен к получению кластеров $Mo^{+3,+4}$.



- Mo - Cl - O - C - H

Рис. 10. *Молекулярное строение 22.*

Комплекс **22** может также быть получен с выходом 32% в ходе диспропорционирования **19** в метаноле. Поскольку реакция образования **19** из $[MoCl_4(CH_3CN)_2]$ также протекает в среде метанола, и комплекс **19** устойчив в этих условиях, наблюдаемая трансформация вызывается, очевидно, изменением кислотности среды. [В ходе реакции метанолиза $[MoCl_4(CH_3CN)_2]$ среда

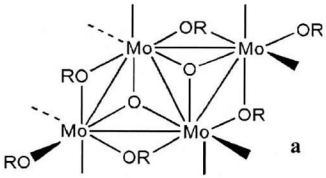
становится кислой за счет образования HCl:

$$2[MoCl_4(CH_3CN)_2] + 6CH_3OH \rightarrow [Mo_2Cl_4(OCH_3)_4(CH_3OH)_2]\ (\mathbf{19}) + 4HCl + 4CH_3CN \qquad (2)]$$

Взаимодействие **19** с метанолом в нейтральной среде приводит, по-видимому, к более глубокому замещению хлорида на алкоксид. Поскольку OCH_3^- и Cl^- лиганды отличаются, помимо прочего, в π-донорных способностях, изменение эффективного заряда на металле может инициировать диспропорционирование молибдена(+4) с образованием Mo^{+3} соединений, что приводит в итоге к формированию кластера **22**.

Интересно, что соединение **19**, дающее в результате диспропорционирования кластер **22**, в свою очередь, может быть получено в результате последовательных реакций сольволиза $MoCl_5$. Так, полный путь, ведущий от $Mo^{+5}Cl_5$ к $[Mo^{+3.5}{}_4Cl_4O_2(OCH_3)_6(CH_3OH)_4]$ (**22**), заключается в серии реакций взаимодействия $MoCl_5$ и образующихся из него продуктов с доступными растворителями (ацетонитрил, метанол) в отсутствие восстановителя (в общем смысле), приводящей в итоге к образованию **22** с выходом ~ 20%.

Планарная ромбическая структура кластера **22** (рис. 10) уникальна в химии тетраядерных алкоксидных комплексов молибдена. Четыре координационных октаэдра молибденовых атомов объединены через μ-O, μ-OCH_3 мостиковые группы. $\{Mo_4\}$ фрагмент можно рассматривать как два треугольника с общей гранью, каждый из которых имеет μ_3-O лиганд – один лежащий над плоскостью цикла $\{Mo_4\}$, другой – под плоскостью. Кластер – 10 электронный, таким образом, средняя степень окисления атомов молибдена +3.5. Учитывая наличие пяти коротких расстояний Mo···Mo внутри $\{Mo_4\}$ фрагмента, можно утверждать, что комплекс **22** имеет пять локализованных одинарных связей Mo–Mo.



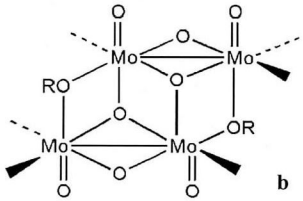


Рис. 11. *Схематичное изображение строения* $\{Mo_4O_2(OR)_6\}^{4+}$ ***(a)*** *и* $\{Mo_4O_8(OR)_2\}^{2+}$ ***(b)*** *фрагментов комплексов* ***22 (a)*** *и* ***16 (b)***.

Помимо связей Mo–Mo и мостиковых μ_3-оксо-лигандов, соседние атомы молибдена объединены посредством μ_3-оксо-мостов. Терминальные хлоридные и метанольные лиганды дополняют координационную сферу молибдена, кроме того, атомы Mo(2) и Mo(2A), не образующие диагональной связи, дополнительно координируют метоксидную группу. В ^{13}C CP-MAS ЯМР спектре 5 сигналов одинаковой интегральной интенсивности, что согласуется с описанной геометрией комплекса. В ИК-спектре в области валентных колебаний C–O связей наблюдается 3

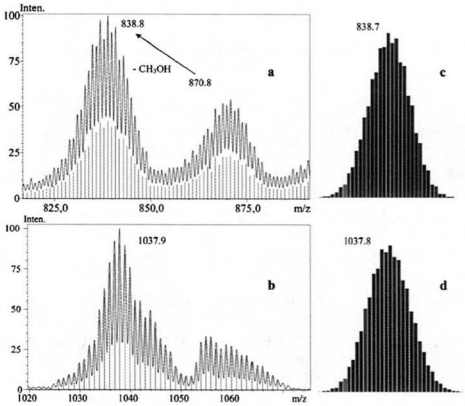


Рис. 12. *ESI масс-спектры **22** в метаноле (**a**) и DMF (**b**) и рассчитанные изотопные распределения для ионов* $\{[Mo_4Cl_4O_2(OCH_3)_6(CH_3OH)_4] - CH_3OH - H]\}^-$ *(**c**) и* $\{[Mo_4Cl_4O_2(OCH_3)_6(DMF)_4] + 2H]\}^+$ *(**d**).*

полосы (1049, 1020, 999 $см^{-1}$), соответствующих, по-видимому, трем типам метоксолигандов на молибдене: терминальным и мостиковым метоксидам и координированному метанолу.

Было интересно провести исследование редокс-поведения кластера **22**, поскольку его полиядерная природа и сходство структуры тетраядерного скелета с центральным фрагментом магний-молибденовых(V, VI) комплексов (рис. 11), предшественников азотфиксирующих катализаторов, предполагали возможность участия данного кластера в каталитическом редокс-процессе (возможно, после модификации, например, за счет введения гетерометалла в скелет).

Были проведены исследования комплекса **22** методом циклической вольтамперометрии как в протонной (метанол), так и в апротонной (диметилформамид) средах. Известно, что среда метанола необходима для функционирования шиловских протонных азотфиксирующих систем. Очевидно, метанол в них действует как протонирующий агент, однако его роль может быть двойственной, так как возможно, что восстановление/окисление активного кластера в ходе каталитического процесса может сопровождаться протонированием/депротонированием OR^-/ROH лигандов, сдвигая таким образом окислительно-восстановительный потенциал конкретной пары.

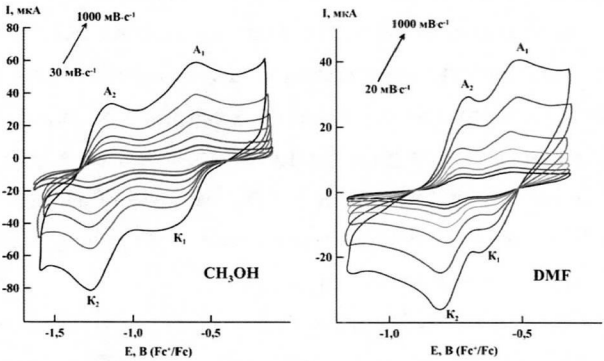


Рис. 13. *Циклические вольтамперограммы растворов **22** в метаноле ($5\cdot10^{-4}$ M, 0.1 M Bu_4NPF_6) и DMF ($7.5\cdot10^{-4}$ M, 0.1 M Bu_4NPF_6) при различных скоростях развертки.*

Метод ESI масс-спектрометрии был использован для подтверждения целостности кластера **22** после растворения. В обоих случаях в спектрах

были обнаружены квазимолекулярные ионы, соответствующие $\{[Mo_4Cl_4O_2(OCH_3)_6(CH_3OH)_4] - H\}^-$ (метанол) и $\{[Mo_4Cl_4O_2(OCH_3)_6(DMF)_4] + 2H\}^+$ (диметилформамид) частицам (рис. 12).

Электрохимические данные показывают, что **22** может подвергаться двухэлектронному восстановлению при сравнительно высоких потенциалах в обоих растворителях (рис. 13). Обратимость процесса, очевидно, указывает на то, что восстановление протекает с сохранением тетраядерного скелета. Неожиданным фактом является то, что перенос второго электрона в DMF протекает при более высоких значениях $E_{1/2}$, чем в случае метанола (-0.76 В в DMF, -1.20 В в CH_3OH относительно Fc^+/Fc), в то время как при протонировании алкоксидной группы, сопровождающей восстановление кластера (с образованием нейтральных соединений типа $[Mo^{+3}{}_4Cl_4O_2(OCH_3)_4(CH_3OH)_6]$), ожидалась бы иная зависимость. Таким образом, реакция восстановления, по-видимому, протекает, по иному механизму.

Сканирование при более низких потенциалах в DMF показало наличие двух дополнительных необратимых волн при ~ -1.5 В и ~ -1.7 В (Fc^+/Fc), что указывает, очевидно, на разрушение $\{Mo_4\}$ кластера при восстановлении молибдена до Mo^{+2}. Окисление **22** в метаноле также необратимо.

Оценка активности алкоксидных комплексов низковалентного молибдена как катализаторов восстановления азота

К настоящему моменту надежной характеризации продуктов восстановления выделенных Mg–Mo(V, VI) соединений осуществить не удалось, однако были проведены первые эксперименты по проверке их активности в реакции восстановления N_2. Так, восстановление соединений **16** и **4** в присутствии ионов Mg^{2+} амальгамой европия приводит к образованию соединений (далее – **red16** и **red4**, соответственно), для которых была оценена активность как катализаторов восстановления N_2 амальгамой натрия. Компоненты обоих растворов имеют сопоставимую активность в расчете на моль Mo: ~0.3 экв. N_2H_4 в случае катализа **red4**, ~0.6 экв. – для **red16** (при 1 атм. N_2, T = 20^0C). Низкую каталитическую активность можно связать либо с неоптимальной структурой данных соединений, либо с низким удельным содержанием активного комплекса в смеси.

Комплекс **22** не показал активности как катализатор восстановления N_2. Однако модификация **22** за счет введения магния в структуру (что, по-видимому, и происходит в щелочной среде в присутствии Mg^{2+}) дает соединение, внесение которого в азотфиксирующую систему позволяет в мягких условиях активировать и восстанавливать N_2 до гидра-

зина с каталитическими выходами (> 5 экв. на моль Mo). Интересно, что восстановление комплекса **4**, содержащего аналогичный $\{Mo_4\}$ остов, амальгамой европия в присутствии Mg^{2+} приводит к получению соединения (соединений), характеризуемого сходным UV-Vis спектром, что позволяет предположить, что активным компонентом в обоих растворах являются близкие по структуре вещества. Таким образом, можно считать, что оба пути (восстановление полиядерных высоковалентных алкоксидов и сборка кластеров, исходя из относительно простых соединений $Mo^{+3,+4}$) являются перспективными подходами к синтезу активных в катализе восстановления азота комплексов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом РСА было установлено строение ряда сложных Mg–Mo оксо-метоксидных комплексов различной геометрии и ядерности, продуктов совместного метанолиза $MoCl_5$ с Mg^{2+}, являющихся высоковалентными предшественниками гетерометаллических кластеров – катализаторов восстановления азота в мягких условиях. Разработан подход к рациональному синтезу таких полиметаллических структур, основанный на ретросинтетической стратегии, впервые реализованный на примере двух Mg–Mo оксо-метоксидов.

2. Систематическое исследование реакции метанолиза $MoCl_5$ в присутствии различных оснований показало, что итоговая щелочность среды и тип основания (как катиона, так и аниона) определяют строение образующихся комплексов Mo(V). Найдено, что принципиальным условием образования гетерометаллических соединений в реакции метанолиза $MoCl_5$ является pH среды: образование биметаллических (Na–Mo, K–Mo, Mg–Mo) алкоксидов наблюдается только в щелочных средах.

3. Разработан подход к синтезу кластеров низковалентного молибдена, основанный на редокс-взаимодействии легкодоступных соединений Mo(III), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI). В рамках данного подхода синтезирован и структурно охарактеризован тетраядерный комплекс $[Mo_4Cl_4O_2(OCH_3)_6(CH_3OH)_4]$, обладающий уникальным в химии алкоксо-соединений молибдена планарным ромбическим кластерным ядром. Проведено исследование его редокс-поведения методом циклической вольтамперометрии, показавшее возможность реализации двух последовательных обратимых реакций переноса электрона, что потенциально может найти применение в катализе редокс-реакций.

4. Впервые получены и охарактеризованы методом РСА 3 гетерометаллических оксо-

метоксидных комплексов молибдена с калием; показана зависимость их строения от щелочности среды реакции.

а) Обнаружено, что в присутствии карбонат-ионов наблюдается образование алкоксидных соединений состава $[Mo_2O_2(\mu_2\text{-}O)_2(OCH_3)_2(CO_3)_2]^{4-}$, упакованных в сложную кристаллическую решетку за счет возможности полидентатной координации CO_3^{2-} ионами калия.

б) Проведен анализ функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в кристалле $[K(CH_3OH)_2Mo_2O_2(OCH_3)_7]$ в рамках теории QTAIM, давший прямое экспериментальное доказательство наличия связи Mo–Mo в димерном молибденовом кластере.

5. На примере реакций деалкилирования метоксидных групп в исследованных K–Mo кластерах и реакциях образования полиядерных Mg–Mo комплексов показана возможность реализации для данного класса соединений двух путей образования оксо-комплексов: негидролитического и гидролитического.

6. Показано, что как восстановление выделенных комплексов Mo(V, VI), так и подход, основанный на сборке кластеров, исходя из моноядерных соединений Mo(III), Mo(IV), приводит к получению сходных соединений, проявляющих активность в катализе восстановления азота амальгамой натрия.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Статьи в рецензируемых журналах

1. **Kuznetsov D.A.**, Kovaleva N.V., Fedyanin I.V., Lyssenko K.A., Bazhenova T.A. “Base promoted successive dealkylation steps of molybdenum alkoxides leading to a row of novel 1D and 2D polymeric frameworks of potassium-molybdenum oxomethoxides”, *Polyhedron*, 2015, 85, 809-813.
2. **Kuznetsov D.A.**, Fedyanin I.V., Lyssenko K.A., Bazhenova T.A. “Retrosynthetic approach to the design of molybdenum–magnesium oxoalkoxides”, *Dalton Trans.*, 2014, 43, 12876-12885.
3. Bazhenova T.A., Lyssenko K.A., **Kuznetsov D.A.**, Kovaleva N.V., Manakin Yu.V., Savinykh T.A., Shestakov A.F. “Methanolysis of $MoCl_5$ in the presence of different alkaline agents; molecular structures of the polynuclear molybdenum(V) methoxides and electron charge density distribution from X-ray diffraction study of the new K-Mo cluster”, *Polyhedron*, 2014, 76, 108-116.

Тезисы докладов

1. **Кузнецов Д.А.**, Баженова Т.А., Лысенко К.А., Ковалева Н.В., Федянин И.В., Шестаков А.Ф. Деалкилирование алкоксидных молибденовых кластеров - модель негидролитического синтеза оксидных материалов // VIII международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества", Иваново, Россия, 2014. С. 203.
2. **Kuznetsov D.A.**, Fedyanin I.V., Lyssenko K.A., Bazhenova T.A. Retrosynthetic approach to design of novel molybdenum-magnesium oxoalkoxides // 20th EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XX), St. Andrews, Scotland, 2013. P. 144.
3. **Kuznetsov D.A.**, Shilov G.V., Fedyanin I.V., Bazhenova T.A. Novel polynuclear molybdenum complexes and their relation to catalytic dinitrogen reduction in protic media // International symposium "Modern trends in organometallic chemistry and catalysis" dedicated to the 90th anniversary of the academician M.E. Vol'pin, Moscow, Russia, 2013. P. 125.
4. **Кузнецов Д.А.**, Манакин Ю.В., Федянин И.В., Лысенко К.А., Баженова Т.А. Дизайн и синтез новых полиядерных магний-молибденовых оксо-метоксидов // II Всероссийская молодежная конференция "Успехи химической физики", Черноголовка, Россия, 2013. С. 89.
5. **Кузнецов Д.А.**, Ковалева Н.В., Лысенко К.А., Баженова Т.А. Синтез, структура и свойства новых калий-молибденовых кластерных оксо-алкоксидов // VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012» Новосибирск, Россия, 2012. С. 200-201.
6. Ковалева Н.В., **Кузнецов Д.А.**, Савиных Т.А., Лысенко К.А., Баженова Т.А. Полиядерные алкокси-комплексы молибдена – потенциальные предшественники каталитических азотфиксирующих кластеров // VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012», Новосибирск, Россия, 2012. С. 192-193.
7. Bazhenova T.A., **Kuznetsov D.A.**, Manakin Yu.V., Savinykh T.A., Lyssenko K.A. Heteropolynuclear molybdenum (V) complexes – precursors of the catalytic clusters of low valence molybdenum with Na, K, Mg as a heteroatom // International Conference on Coordination Chemistry (ICCC39), Adelaide, Australia, 2010. P. 256.
8. **Kuznetsov D.A.** High-valent precursors of nitrogen fixing catalysts. The ways of regulation of structure and properties // Student's Scientific Circles Session, Cracow, Poland, 2010.

9. **Кузнецов Д.А.** Полиядерные гомо- и гетерометаллические оксо-метоксидные комплексы Mo (V). Синтез, свойства, пути регулирования строения // VIII Региональная студенческая научная конференция “Фундаментальные науки – специалисту нового века”, Иваново, 2010. С. 48.

10. **Кузнецов Д.А.**, Ковалева Н.В. Синтез, структура и свойства оксо-метоксидных комплексов высоковалентного молибдена – предшественников каталитически активных азотфиксирующих кластеров // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2009", Москва, 2009.

Отпечатано в типографии
"5 Копеек"
www.5kopeek-print.ru
info@5kopeek-print.ru
Заказ № 15909
Подписано в печать 30.01.2015
Тираж 100 экз. 1,5 п.л.