



НОВЫЙ ПОЛИЯДЕРНЫЙ СИЛСЕСКВИОКСАН МЕДИ И НАТРИЯ С АНИЗОТРОПНОЙ ФОРМОЙ МОЛЕКУЛЫ: УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО ДАННЫМ СИНХРОТРОННОГО РСА



Белякова Ольга Алексеевна¹, Астахов Г.С.^{2,3}, Биляченко А.Н.^{2,3}, Хрусталеv В.Н.²

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

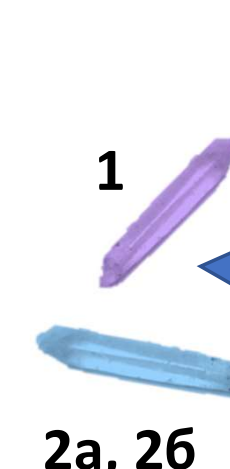
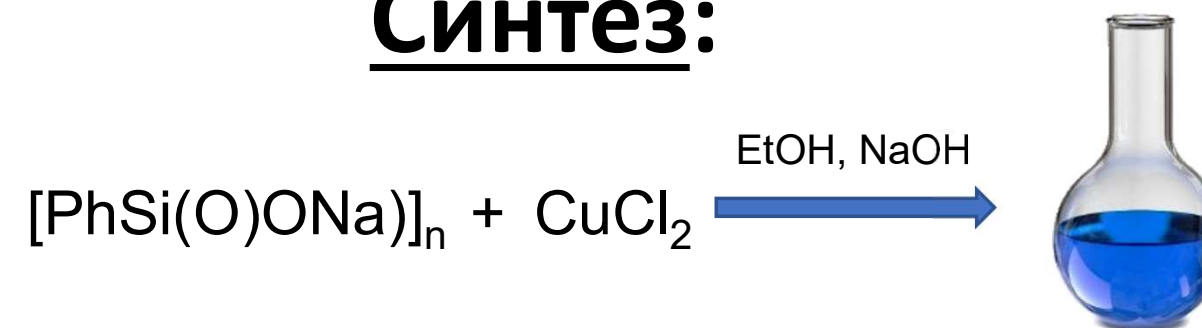
²Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия



Мотивация: Каркасные полиядерные металлосилсесквиоксаны – обширный класс соединений, проявляющих богатое структурное разнообразие [1] в сочетании с интересными функциональными свойствами, в том числе высокую активность в гомогенных реакциях окисления [2]. Большой интерес вызывает целенаправленное формирование координационных полимеров и металл-органических каркасов на основе металлосилсесквиоксанов. Один из подходов к дизайну включает введение в структуру дополнительных катионов щелочных металлов, характеризующихся высокими координационными числами. Такой подход позволил получить в ряде случаев интересные координационные полимеры [3]

Синтез:



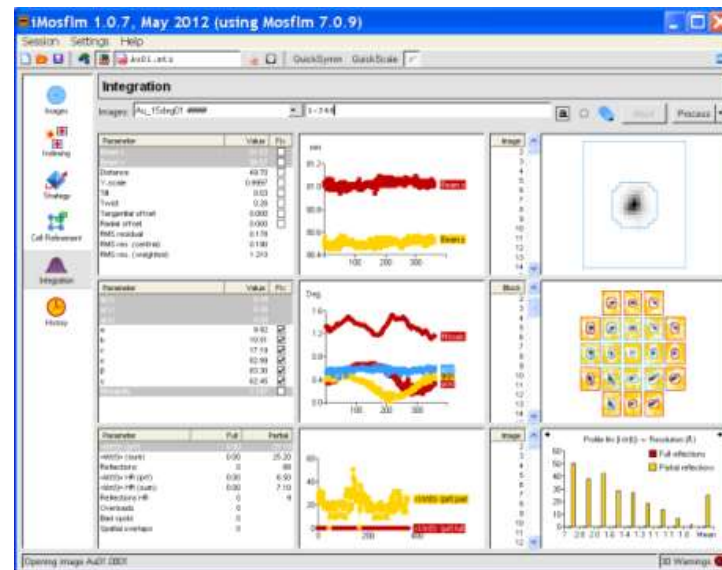
Переристаллизация из этанола позволила получить игольчатые кристаллы, пригодные для РСА

Рентгеноструктурный эксперимент

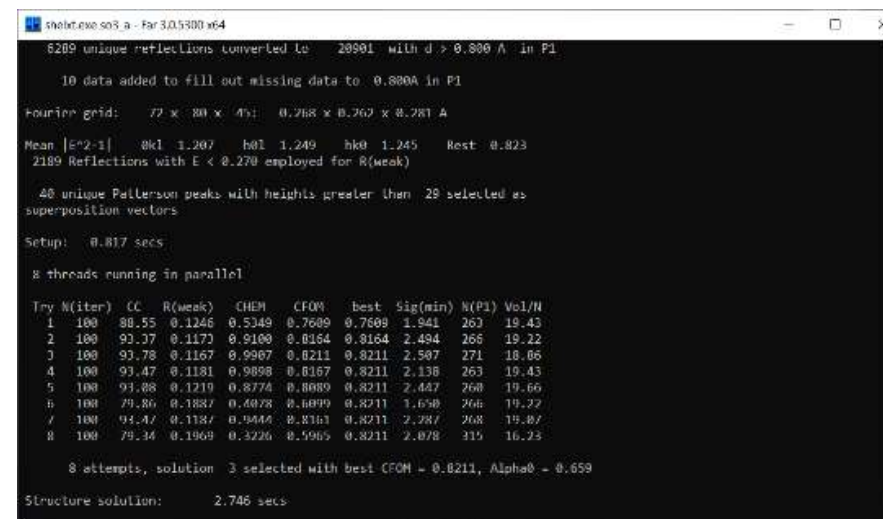


Станция РСА (Белок), Курчатовский источник синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт», Москва)
Длина волны $\lambda \sim 0.8025 \text{ \AA}$
 ϕ -сканирование с шагом 1°
 $d_{\min} = 0.78 \text{ \AA}$
Характерное время сбора массива дифракционных рефлексов: 15-40 минут [4]

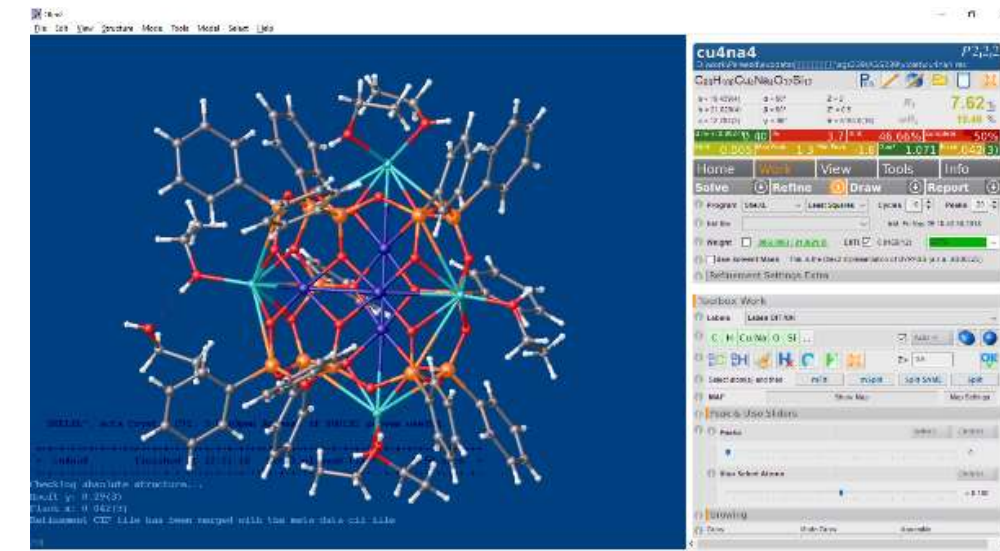
Индексирование и интегрирование фреймов: iMosflm



Расшифровка прямыми методами (intrinsic phasing): shelxt



Уточнение структуры и молекулярная визуализация: Olex2

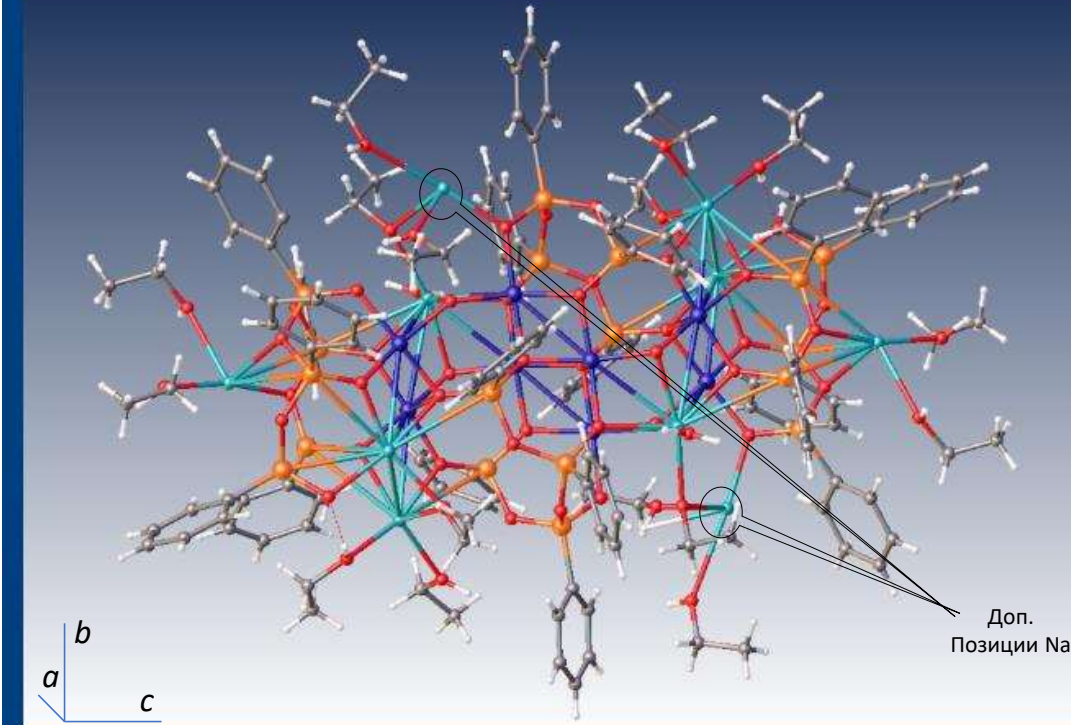
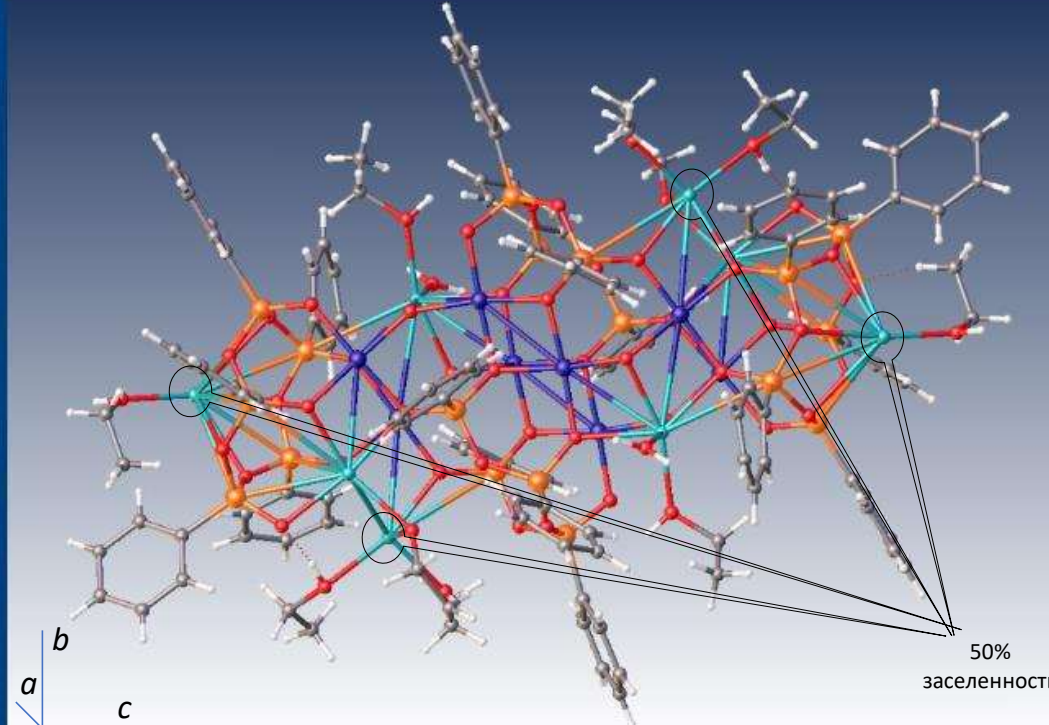
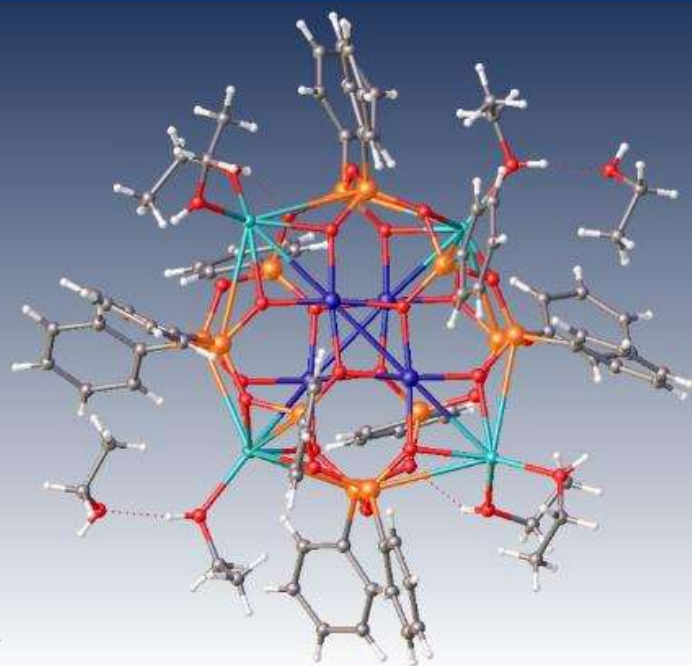


Краткое описание структур

1 (“Cu₄Na₄”)

2a (“Cu₈Na₆”)

2b (“Cu₈Na₁₀”)



Данный каркас встречался ранее с другими лигандами (вместо этанола) [3,5]. У атомов меди плоско-квадратное координационное окружение с длинами связи Cu-O в интервале 1.898-1.957 Å. Расстояния Cu...Cu парам составляет 2.994-3.008 Å. У половины атомов натрия координационный полиэдр – искаженный тетраэдр «бабочка» с длинами связи Na-O в интервале 2.252-2.291 Å, у второй половины – искаженная квадратная пирамида с длинами связи Na-O в интервале 2.208-2.645 Å. Молекула представляет из себя сплюснутый диск. Кратчайшее расстояние между центрами каркасов реализуется вдоль оси c.

Каркас данного типа обнаружен впервые. Соединения **2a** и **2b** отличаются друг от друга содержанием натрия и сольватных растворителей (этанол и вода) и, соответственно, соотносятся друг с другом как кислота и соль. Кристаллические структуры близки. Скорее всего, они способны образовывать ряд изоморфных твердых растворов переходного состава. Это объясняет тот факт, что оба исследованных кристалла характеризуются частичной разупорядоченностью, не позволившей добиться низких значений R-факторов.

В отличие от **1**, в **2a** и **2b** атомы меди характеризуются квадратно-пирамидальным координационным окружением. Экваториальные длины связей Cu-O лежат в интервале 1.910-1.991 Å, а апикальные – в интервале 2.411-2.511 Å. Из-за сильной разупорядоченности и частичного замещения координированных этанолов молекулами воды, анализировать координационное окружение катионов натрия сложно. В обоих случаях молекулы характеризуются сильно вытянутой формой, в них можно формально выделить несколько чередующихся слоев-«палуб» (multidecker). При этом принцип структурирования в **2a** и **2b** принципиально отличен от других примеров многопалубных металлосилсесквиоксидов [6,7].

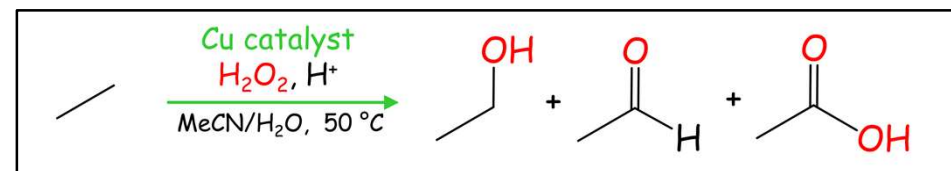
	1	2a	2b
Формула	(PhSiO _{1.5}) ₁₂ (CuO) ₄ (NaO _{0.5})(EtOH) ₆ · EtOH	[(PhSiO _{1.5}) ₁₈ (CuO) ₈ (NaO _{0.5}) ₆ (H ₂ O) ₄]· n(EtOH,H ₂ O)	[(PhSiO _{1.5}) ₁₈ (CuO) ₈ (NaO _{0.5}) ₆ (OH) ₄] ⁴⁻ [Na ⁺] ₄ ·n(EtOH,H ₂ O)
T, K	100	100	100
Цвет	Фиолетовый	Голубой	Голубой
Сингония	Орторомбическая	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	P2 ₁ 2 ₁ 2	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a, Å	19.439(4)	15.066(3)	14.950(3)
b, Å	21.029(4)	25.087(5)	24.220(5)
c, Å	12.704(3)	28.687(6)	29.390(6)
β, °	90	102.15(3)	98.29(3)
V, Å ³	5193.0(18)	10600(4)	10531(4)
Z	2	2	2
μ, mm ⁻¹	1.441	1.347	1.368
ρ, g·cm ⁻³	1.510	1.210	1.261
GOF	1.071	1.023	1.027
R ₁ ; wR ₂ >2σ(I)	0.0762; 0.1927	0.1180; 0.2429	0.1001; 0.2250
R ₁ ; wR ₂ all data	0.0782; 0.1946	0.1589; 0.2656	0.1390; 0.2542
Total number of reflections	11180	22914	9338
Number of reflections >2σ(I)	10687	14070	6086
h _{min} ...h _{max}	-24...24	-19...19	-15...17
k _{min} ...k _{max}	-26...26	-31...27	-29...30
l _{min} ...l _{max}	-15...15	-36...36	-4...31
q _{min} ...q _{max} (e ⁻)	-1.6...1.3	-0.9...1.1	-0.6...0.7
Number of refinable parameters	646	848	851
R _{int}	11.69	10.14	6.31
{I/σ(I)}	14.4	9.9	7.6
Completeness	99.1	99.4	40.6*

*Кристалл **2b** был исследован первым. Все повторные эксперименты, нацеленные на «добор» полноты дифракционного массива, приводили к структуре **2a**.

Предварительные данные каталитических испытаний 2

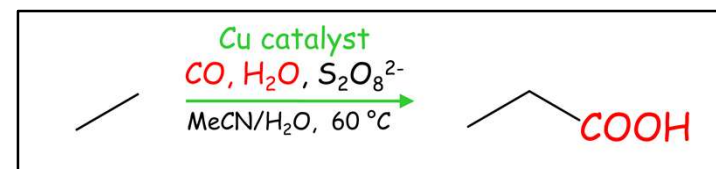
Marina V. Kirillova, Alexander M. Kirillov (Universidade de Lisboa, Portugal)

1. Окисление этана



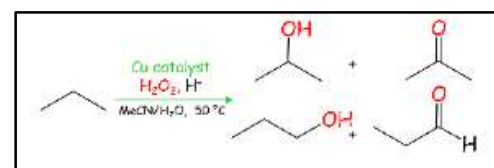
Total yield	Ethanol	Ethanal	Acetic acid	TON
4.2	3.2	0.9	0.1	59

2. Карбоксилирование этана



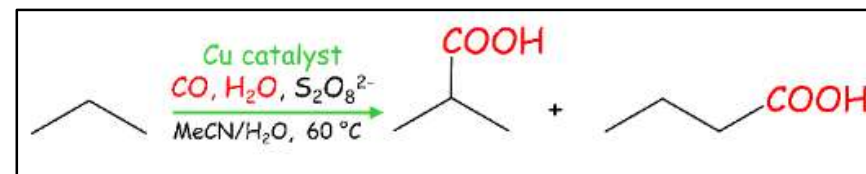
Propionic acid yield	TON
4.3	24

3. Окисление пропана



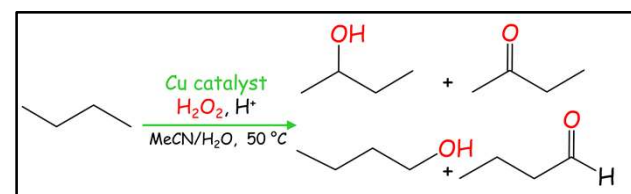
Total yield	i-Propanol	Acetone	1-Propanol	Propanal	TON
7.6	3.8	1.8	1.4	0.6	160

4. Карбоксилирование пропана



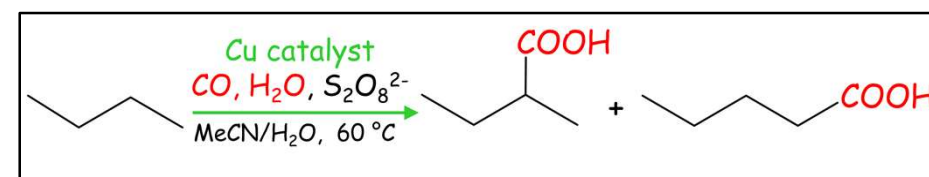
Total yield	i-Butyric acid	n-Butyric acid	TON
27.6	22.7	4.9	152

5. Окисление n-бутана



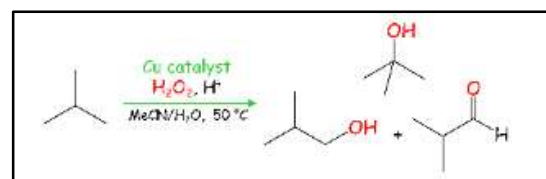
Total yield	2-Butanol	2-Butanone	1-Butanol	Butanal	TON
7.5	4.1	2.2	1.0	0.2	105

6. Карбоксилирование n-бутана



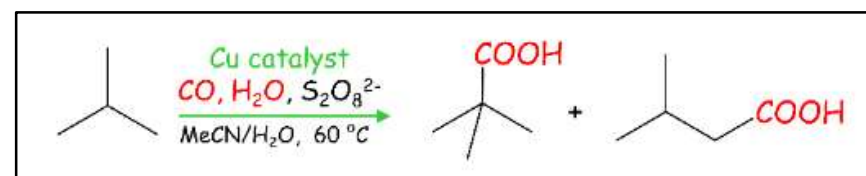
Total yield	2-Methylbutanoic acid	Pentanoic acid	2-Butanol	2-Butanone	Butanal	TON
39.7	26.0	2.2	1.0	5.2	5.3	218

7. Окисление изо-бутана



Total yield	t-Butanol	i-Butanol	i-Butanal	TON
7.7	5.1	1.8	0.8	108

8. Карбоксилирование изо-бутана



Total yield	Pivalic acid	Isovaleric acid	t-Butanol	Isobutyraldehyde	TON
50.5	14.9	3.6	30.0	2.0	278

Цитируемая литература

- [1] Levitsky M.M., Zubavichus Y.V., Korlyukov A.A., Khrustalev V.N., Shubina E.S., Bilyachenko A.N. Silicon and Germanium-Based Sesquioxanes as Versatile Building Blocks for Cage Metallacomplexes. A Review // Journal of Cluster Science. 2019. V. 30. P. 1283-1316.
- [2] Bilyachenko A.N., Levitsky M.M., Khrustalev V.N., Zubavichus Y.V., Shul'pina L.S., Shubina E.S., Shul'pin G.B. Mild and regioselective hydroxylation of methyl group in neocuproine: Approach to an N, O-ligated Cu₆ cage phenylsilsesquioxane // Organometallics. 2018. V. 37. P. 168-171.
- [3] Bilyachenko A.N., Korlyukov A.A., Vologzhanina A.V., Khrustalev V.N., Kulakova A.N., Long J., Larionova J., Guari Y., Dronova M.S., Tsareva U.S., Dorovatovskii P.V., Shubina E.S., Levitsky M.M. Tuning linkage isomerism and magnetic properties of bi- and tri-metallic cage silsesquioxanes by cation and solvent effects // Dalton Transactions. 2017. V. 46. P. 12935-12949.
- [4] Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Burlov A.S., Koshchienko Y.V., Vlasenko V.G., Khrustalev V.N. High-throughput small-molecule crystallography at the 'Belok' beamline of the Kurchatov synchrotron radiation source: Transition metal complexes with azomethine ligands as a case study // Crystals. 2017. V. 7. P. 325.
- [5] Dronova M.S., Bilyachenko A.N., Yalymov A.I., Kozlov Y.N., Shul'pina L.S., Korlyukov A.A., Shul'pin G.B. Solvent-controlled synthesis of tetranuclear cage-like copper (II) silsesquioxanes. Remarkable features of the cage structures and their high catalytic activity in oxidation with peroxides // Dalton Transactions. 2014. V. 43. P. 872-882.
- [6] Bilyachenko A.N., Kulakova A.N., Levitsky M.M., Korlyukov A.A., Khrustalev V.N., Vologzhanina A.V., Bantreil X. Ionic Complexes of Tetra- and Nonanuclear Cage Copper (II) Phenylsilsesquioxanes: Synthesis and High Activity in Oxidative Catalysis // ChemCatChem. 2017. V. 9. P. 4437-4447.
- [7] Astakhov G.S., Bilyachenko A.N., Levitsky M.M., Korlyukov A.A., Zubavichus Y.V., Dorovatovskii P.V., Shubina E.S. Tridecanuclear Cu^{II}₁₁Na₂ Cagelike Silsesquioxanes // Crystal Growth & Design. 2018. V. 18. P. 5377-5384.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А19-119020890025-3), гранта РФФИ 20-03-00542, а также программы РУДН «5–100».