

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»

На правах рукописи

Зуева Анна Юрьевна

**МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ КАРКАСНЫЕ СИЛСЕСКВИОКСАНЫ: МОЛЕКУЛЯРНАЯ И
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ,
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

1.4.1 Неорганическая химия

Диссертация

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н. Биляченко Алексей Николаевич

Москва

2026

Оглавление

1. Введение.....	4
2. Обзор литературы.....	8
Глава 2.1 Каркасные металлосилсесквиоксаны, получаемые при использовании силсесквиоксанных синтонов.....	9
2.1.1 Соединения металлов 4 группы.....	9
2.1.1.1 Соединения титана.....	9
2.1.1.2 Соединения циркония.....	12
2.1.1.3 Соединения гафния.....	13
2.1.2 Соединения металлов 7 группы.....	15
2.1.2.1 Соединения марганца.....	15
2.1.3 Соединения металлов 8 группы.....	20
2.1.3.1 Соединения железа.....	20
2.1.4 Соединения металлов 13 группы.....	21
2.1.4.1 Соединения алюминия.....	21
2.1.5 Соединения металлов 14 группы.....	23
2.1.5.1 Соединения олова.....	23
2.1.6 Соединения металлов 15 группы.....	26
2.1.6.1 Соединения сурьмы.....	26
2.1.7 Кубановые соединения лантаноидов.....	27
2.1.8 Кубановые соединения актиноидов.....	30
Глава 2.2 Каркасные металлосилсесквиоксаны, получаемые при использовании реакций самосборки.....	40
2.2.1 Соединения металлов 1 группы.....	40
2.2.1.1 Соединения лития.....	40
2.2.1.2 Соединения натрия.....	43
2.2.1.3 Соединения калия.....	44
2.2.2 Соединения металлов 5 группы.....	46
2.2.2.1 Соединения ванадия.....	46
2.2.3 Соединения металлов 7 группы.....	48
2.2.3.1 Соединения марганца.....	48
2.2.4 Соединения металлов 8 группы.....	54
2.2.4.1 Соединения железа.....	54
2.2.5 Соединения металлов 9 группы.....	56
2.2.5.1 Соединения кобальта.....	56
2.2.6 Соединения металлов 10 группы.....	58
2.2.6.1 Соединения никеля.....	58

2.2.7 Соединения металлов 11 группы	61
2.2.7.1 Соединения меди	61
2.2.7.1.1 Медьсилсесквиоксаны, не содержащие дополнительных лигандов	61
2.2.7.1.2 Медьсилсесквиоксаны, содержащие дополнительные N,N-лиганды	67
2.2.7.1.3 Медьсилсесквиоксаны: подходы к координационным полимерам	70
2.2.8 Соединения металлов 12 группы	77
2.2.8.1 Соединения цинка	77
2.2.9 Соединения лантаноидов	80
Глава 2.3 Каталитическое применение каркасных медьсодержащих силсесквиоксанов в окислительных реакциях органического синтеза	87
2.3.1 Окисление алканов	87
2.3.2 Окисление спиртов	94
2.3.3 Карбоксилирование алканов	95
2.3.4 Окисление циклогексанона по Байеру-Виллигеру	98
3. Обсуждение результатов	101
Глава 3.1 Управление (супра)молекулярной структурой медьфенилсилсесквиоксанов.	101
3.1.1 Гетерометаллические Cu_4M_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) фенилсилсесквиоксаны	101
3.1.2 Гетерометаллические медьфенилсилсесквиоксаны Cu_4M_2 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), содержащие четвертичные аммониевые катионы	121
Глава 3.2 Комплексообразование медьфенилсилсесквиоксанов с донорными N,O- и N,N-лигандами	127
3.2.1 Комплексообразование медьфенилсилсесквиоксанов с донорными N,O-лигандами	127
3.2.2 Комплексообразование медьфенилсилсесквиоксанов с донорными N,N-лигандами	136
Глава 3.3 Карбоксилатные производные медьфенилсилсесквиоксанов	141
Глава. 3.4 Каталитические свойства медьфенилсилсесквиоксанов	151
3.4.1 Окисление алканов и циклоалканов	151
3.4.2 Окисление спиртов	157
3.4.3 Карбоксилирование алканов	159
3.4.4 Окисление циклогексанона по Байеру-Виллигеру и tandemная реакция окисления циклогексана/окисления циклогексанона по Байеру-Виллигеру	162
4. Экспериментальная часть	165
5. Выводы	190
6. Список сокращений и условных обозначений	191
7. Список литературы	194

1. Введение

Актуальность темы исследования.

Одним из самых актуальных направлений современной химической науки является изучение молекулярного дизайна полиядерных соединений, характеризующихся как значительным структурным разнообразием, так и широким набором практически значимых свойств (каталитических, магнитных, фотофизических, биологических). Также известно, что применение матричных силсесквиоксанных лигандов, особенно при их комбинировании с дополнительными органическими лигандами, приводит к многочисленной группе каркасных металлокомплексов и их супрамолекулярных производных. Наиболее крупным семейством этих соединений являются комплексы меди, что привлекательно ввиду высокой каталитической активности соединений меди в различных востребованных реакциях органического синтеза. Таким образом, направленное получение многоядерных медьсилсесквиоксанов и их супрамолекулярных производных для целей эффективного катализа относится к актуальным задачам современной химии.

Степень разработанности темы исследования.

За последние годы было предложено крупное семейство медьсилсесквиоксанов, в том числе за счет реакций комплексообразования с дополнительными органическими лигандами, и показана высокая каталитическая активность этих соединений. Среди катализируемых процессов можно отметить гидрокарбоксилирование алканов и мягкое окисление углеводов различными пероксидами с получением функционализированных химических продуктов. Развитие этого направления полностью сохраняет свою актуальность, за счет сочетания сравнительно низкой стоимости медьсодержащих катализаторов и их высокой активности даже в трансформациях инертных насыщенных углеводородов. Другим перспективным химическим процессом является тандемная реакция окисления циклогексана/окисления циклогексанона по Байеру-Виллигеру. Примечательно, что катализ этого single-pot преобразования циклогексана в ϵ -капролактон был впервые предложен именно для медьсилсесквиоксанового катализатора и ограничивается единственной публикацией. Соответственно, каталитические решения для этого процесса остаются малоизученными.

В литературе были описаны примеры медьсилсесквиоксанов, содержащих ионы щелочных металлов, но закономерности самосборки Cu_4M_4 -фенилсилсесквиоксанных ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) структур, включая их надмолекулярную агрегацию, оставались неизученными. Также малоизученными являются процессы введения в состав медьсилсесквиоксанов четвертичных аммонийных катионов и карбоксилатных звеньев, ограничивающиеся единственными публикациями, соответственно. Примеры комплексов медьсилсесквиоксанов с донорными N,N-лигандами были описаны на ряде примеров, но детальное изучение самосборки

этих соединений в зависимости от стерических особенностей лигандов (в ряду этилендиамин, 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, батофенантролин, неocupроин) не проводилось. Примеры комплексообразования медьсилсесквиоксанов с донорными N,O-лигандами 8-оксихинолинового ряда в литературе отсутствовали.

Цель и задачи.

- Исследование синтеза, структуры и каталитических свойств медьфенилсилсесквиоксановых комплексов и координационных полимеров.
- Изучение влияния природы сольватирующих лигандов и ионов щелочных металлов на самосборку и супрамолекулярную агрегацию Cu_4M_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) фенилсилсесквиоксанов;
- Исследование самосборки Cu_4M_2 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) фенилсилсесквиоксанов при введении четвертичных аммонийных катионов (PhMe_3N^+ , BzMe_3N^+ , BzEt_3N^+ , Et_4N^+ , Me_4N^+);
- Установление закономерностей (супра)молекулярной организации медьфенилсилсесквиоксанов при комплексообразовании с донорными N,O-лигандами семейства 8-оксихинолина и донорными N,N-лигандами (этилендиамином, 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином, батофенантролином, неocupроином);
- Исследование направленного получения медьфенилсилсесквиоксанов, включающих карбоксилатные (ацетатные и бензоатные) группы;
- Изучение каталитических свойств полученных металлокомплексов.

Научная новизна.

Впервые установлено влияние природы сольватирующих лигандов и ионов щелочных металлов на (супра)молекулярную агрегацию гетерометаллических силсесквиоксанов в ряду Cu_4M_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) соединений. Впервые установлены ключевые факторы структурообразования медьфенилсилсесквиоксанов, содержащих четвертичные аммонийные катионы BzMe_3N^+ , BzEt_3N^+ , Et_4N^+ и Me_4N^+ . Впервые изучено комплексообразование медьсодержащих каркасных архитектур с донорными N,O-лигандами 8-оксихинолинового ряда. Впервые определены закономерности самосборки медьсилсесквиоксанов с донорными N,N-лигандами при варьировании стерических особенностей лигандов в ряду этилендиамин, 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, батофенантролин, неocupроин. Впервые изучена самосборка медьсилсесквиоксанов при введении бензоатных групп, а также показана зависимость структуры ацетатсодержащих медьсилсесквиоксанов от природы сольватирующих лигандов. Впервые установлена каталитическая активность CuK-содержащих силсесквиоксанов, а также медьсилсесквиоксановых комплексов с этилендиаминовыми, 8-оксихинолиновыми, бензоатными лигандами в реакциях окислительных преобразований углеводов.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Разработаны удобные и результативные подходы к крупному семейству медьфенилсилсесквиоксанов и их супрамолекулярных 1D-3D производных. Предложены синтетические подходы к широкому кругу медьфенилсилсесквиоксанов, содержащих дополнительные органические (N,N-; N,O-; O,O-) лиганды и четвертичные аммонийные катионы. Установленная высокая каталитическая активность медьфенилсилсесквиоксанов перспективна для окислительной функционализации углеводородов в мягких условиях, включая возможность прямого (one-pot) превращения компонента нефти (циклогексана) в важный химический полупродукт (ϵ -капролактон).

Методы исследования.

Строение соединений установлено рентгеноструктурными исследованиями. Состав комплексов дополнительно подтвержден ИК-спектральными исследованиями, электронной абсорбционной спектроскопией, а также методами элементного анализа. Катализируемые превращения исследовались газохроматографическими методами.

Положения, выносимые на защиту.

- методы синтеза гетерометаллических Cu_4M_4 ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) фенилсилсесквиоксанов, а также их производных, содержащих четвертичные аммонийные катионы;
- методы синтеза супрамолекулярных (1D-3D) медьфенилсилсесквиоксанов;
- методы получения медьфенилсилсесквиоксановых комплексов с органическими (N,N-; N,O-; O,O-) лигандами;
- каталитическая активность медьфенилсилсесквиоксановых комплексов в реакциях окислительной функционализации углеводородов, включая tandemную реакцию окисления циклогексана/окисления циклогексанона по Байеру-Виллигеру.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность полученных результатов подтверждается комплексным применением современных инструментальных методов исследования, выполненных с использованием научной инфраструктуры на базе следующих организаций: ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», ФГБУН ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН и Национального исследовательского центра «Курчатовский институт». Воспроизводимость экспериментов и согласованность полученных данных дополнительно подтверждают надежность сделанных выводов. Основные результаты исследований опубликованы в научных журналах и прошли апробацию на российских и международных конференциях.

Результаты работы были представлены на российских (с международным участием) и международных конференциях: XXVII Всероссийской конференции молодых ученых–химиков

(г. Нижний Новгород, 2024 г.), кластере конференций по элементоорганической и супрамолекулярной химии «Научные стратегии будущего», включая IV Научную конференцию «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (г. Казань, 2024 г.), 3rd International Symposium «Noncovalent Interactions in Synthesis, Catalysis, and Crystal Engineering» (г. Новосибирск, 2024 г.), 3rd International Conferences on Noncovalent Interactions (ICNI2024) (Сербия, г. Белград, 2024 г.).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, включенных в базы данных WoS и Scopus.

2. Обзор литературы

Каркасные металлосилсесквиоксаны КМОС – крупный класс элементоорганических (поли)ядерных металлокомплексов. В предыдущие годы исследования этого класса соединений неоднократно рассматривались в обзорной научной литературе. В частности, опубликованы две монографии [1, 2], пять глав в книгах [3, 4, 5, 6, 7] и значительное количество обзоров [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]. Стоит отметить, что также существует заметное количество обзорных работ, ориентированных исключительно на обсуждение каталитических свойств каркасных металлосилсесквиоксанов [18, 19, 20, 21, 22].

Таким образом, наиболее недавний обзор датируется 2019 годом. Учитывая значительное количество работ по синтезу и исследованию свойств каркасных металлосилсесквиоксанов, опубликованных позднее 2019 года, в настоящем обзоре литературы будут обсуждаться только они, с цитированием более ранних работ, если это будет необходимо.

Структура обзора заключается в следующем. Материал разделен на две крупные главы, в соответствии с двумя принципиально различными направлениями в синтезе КМОС. В первой главе обсуждаются соединения, полученные при использовании крупных силсесквиоксановых синтонов (строительных блоков). Наиболее распространенным типом такого синтона является незавершенный (Si_7) кубановый силсесквиоксанный фрагмент. Во второй главе обсуждаются КМОС, полученные реакциями самосборки из максимально простых по строению кремнийсодержащих исходных реагентов. Наиболее часто это триалкоксисиланы $\text{RSi}(\text{OR}')_3$, даже не содержащие фрагмента SiOSi . Внутри глав материал распределяется в соответствии с природой металлов, входящих в состав комплексов – по увеличению номера группы в Периодической системе; лантаниды и актиниды рассматриваются в последних главах. В тех случаях, когда в состав каркаса входят структурные силсесквиоксанные фрагменты полиэдрического строения (например, кубановые) будет использоваться используемый в литературе термин POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane). В остальных случаях (когда силсесквиоксанный лиганд представляет собой не полиэдр, а циклический, ациклический или конденсированный фрагмент) будет использоваться более общий термин CLMS (cagelike metallasilsesquioxane).

Глава 2.1 Каркасные металлосилсесквиоксаны, получаемые при использовании силсесквиоксановых синтонов

2.1.1 Соединения металлов 4 группы

2.1.1.1 Соединения титана

Несколько типов титанзамещенных каркасных комплексов были получены при использовании классической схемы, предложенной Боччарели и сотр. в работе [23]. Развитие этого подхода, предполагающего получение гибридного каркаса Ti-NH₂-POSS **1** (включающего Ti(IV)-металлоцентр в одной из вершин кубанового скелета и аминопропильную группу в другой вершине, рисунок 1, слева) было представлено в работах группы Зенга, Даи и коллег. Ими, по реакции Кабачника-Филдса, получен каркас, функционализированный по аминопропильной группе, - N,N'-бис(метилден)-бис(добенз[С,Е][1,2]-оксафосфорин-6-оксид)-пропилизобутил-амино-титансилсесквиоксан, Ti-POSSbisDOPO **2** (рисунок 1, справа). Строение комплекса **2** было установлено комплексом физико-химических методов (ЯМР и ИК-спектроскопией и масс-спектрометрически). Соединение **2** обладает высокими антипиреновыми качествами – композитные материалы (EP/Ti-POSS-bisDOPO), по сравнению с исходной эпоксидной смолой (EP), характеризуются повышением кислородного индекса и выхода угля с одновременным понижением тепловыделения и дымообразования [24].

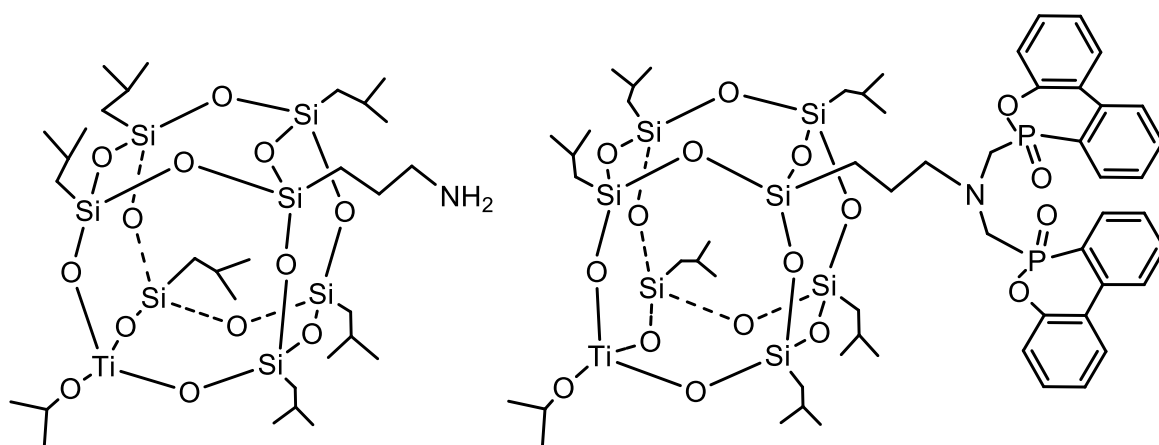


Рисунок 1. ChemDraw структуры Ti-NH₂-POSS **1** (слева) и Ti-POSSbisDOPO **2** (справа).

Также группой Зенга, Даи и коллег, по двухстадийной схеме исходя из кубанового силсесквиоксанового триола (POSS-triOH) получен титансилсесквиоксан, функционализированный моноэтаноламином (MEA-Ti-POSS) **3** (схема 1) [25]. Строение **3** установлено ИК- и ЯМР-спектральными исследованиями. Тройная (содержащая Si, Ti и P центры) система, полученная при смешении **3** с добенз[С,Е][1,2]оксафосфорин-6-оксидом (DOPO), аналогично соединению **2** значительно улучшает антипиреновые качества эпоксидной смолы.

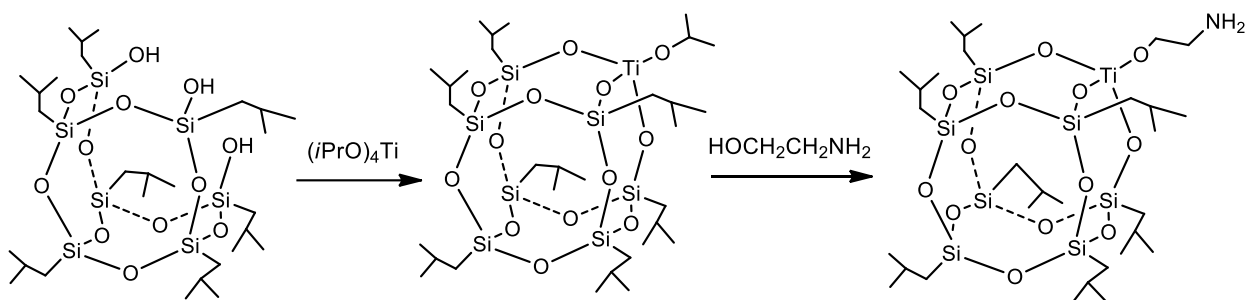


Схема 1. Синтез моноэтаноламин-замещенного титансилсесквиоксана MEA-Ti-POSS **3**.

В работе [26] эта же группа предложила использование непосредственно комплекса **1** для улучшения антипиреновых качеств эпоксидной смолы. Был получен обладающий антипиреновыми свойствами привитый полимер **4**, за счет взаимодействия **1** с DOPO-содержащим сополимером (поли[(*p*-гидроксибензальдегидметакрилат)_{*m*}-*b*-(2-((6-оксидодибензо[*c,e*][1,2]оксафосфинин-6-ил)окси)этилметакрилатом (рисунок 2).

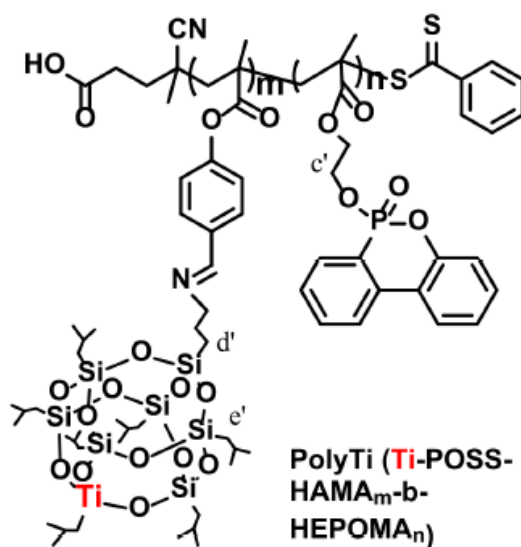


Рисунок 2. ChemDraw структура привитого полимера Ti-NH₂-POSS с (поли[(*p*-гидроксибензальдегидметакрилат)_{*m*}-*b*-(2-((6-оксидодибензо[*c,e*][1,2]оксафосфинин-6-ил)окси)этилметакрилатом.

В свою очередь, в работе Ксу и коллег [27] было предложено функциональное использование классического Ti-Ph-POSS димерного типа **5** (рисунок 3), впервые представленного Боччарели и сотр. в работе [28].

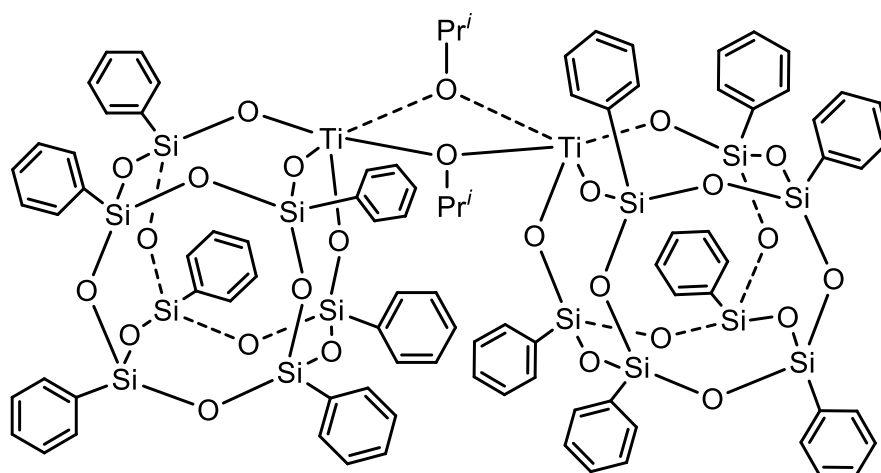


Рисунок 3. ChemDraw структура Ti-Ph-POSS димерного типа **5**.

Группа Ксу обнаружила, что Ti-Ph-POSS **5** катализирует полимеризацию с раскрытием цикла бензоксазина и понижает температуру вулканизации бензоксазина. Кроме того, диспергирование Ti-Ph-POSS в бензоксазине позволяет получить композитные Ti-Ph-POSS/полибензоксазиновые материалы. При этом координация титановых центров по атомам кислорода и азота бензоксазина повышает термостабильность и температуру стеклования полибензоксазина.

2.1.1.2 Соединения циркония

В работе группы Зенга, Даи и коллег [29] предложен цирконийсодержащий аналог соединения **2**, Zr-POSSbisDOPO **6**, (рисунок 4) полученный и охарактеризованный при использовании тех же подходов, что и комплекс **2**. Соединение **6** также является высокоэффективным антипиреном для эпоксидных смол.

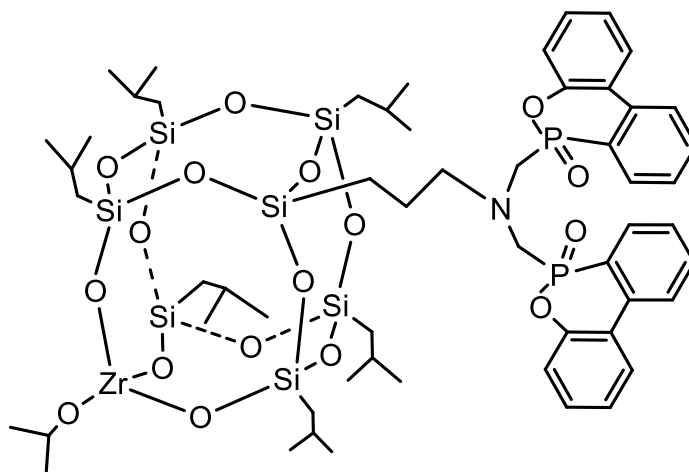


Рисунок 4. ChemDraw структура Zr-POSSbisDOPO **6**.

Можно отметить, что эта работа, как и перечисленные в главе 2.1.1.1 успешно развивают направления, заявленные ранее, а именно:

- а) улучшение огнестойкости полипропилена при помощи Al-, Zn-, Ti-POSS [28, 30, 31, 32];
- б) улучшение термостабильности полистирола при использовании Ti-POSS [33];
- в) улучшение термостабильности полипропилена с привитым малеиновым ангидридом при использовании Ti-POSS [34];
- г) улучшение термомеханических свойств эпоксидных смол при использовании Al-POSS как вулканизирующего агента [35].

2.1.1.3 Соединения гафния

Эта группа соединений представлена единственной работой [36], в которой параллельно описаны Zr-, и Hf-POSS. Учитывая общность метода синтеза, структуры и свойств полученных соединений, описание этого исследования представлено только в главе 2.1.1.3 (без вынесения цирконийсодержащих комплексов в главу 2.1.1.2).

Группа проф. Кремпнера получила (схема 2) семейство изобутил- и циклогексилсилсесквиоксанные производные циркония и гафния **7-10** по реакции взаимодействия соответствующих незавершено кубановых Si₇-синтонов с алкоксидами M(OPrⁱ)₄ (M = Zr, Hf). Молекулярные структуры всех соединений были установлены РСИ (на рисунке 5 показаны как примеры структуры для **7** (сверху) и **9** (снизу)). Было доказано, что комплексы в твердом теле представляют собой классические для кубановых POSS димеры, поэтому более детально их структура обсуждаться не будет.

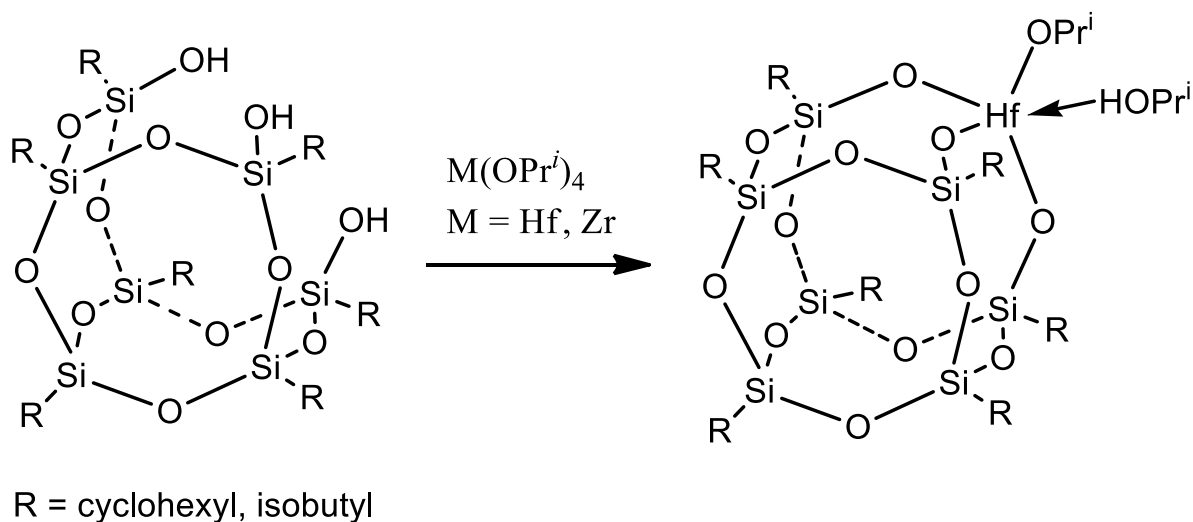


Схема 2. Синтез кубановых R-POSS димерного типа **7-10** (M = Zr, R = *i*Bu (**7**), Cy (**8**); M = Hf, R = *i*Bu (**7**), Cy (**8**)).

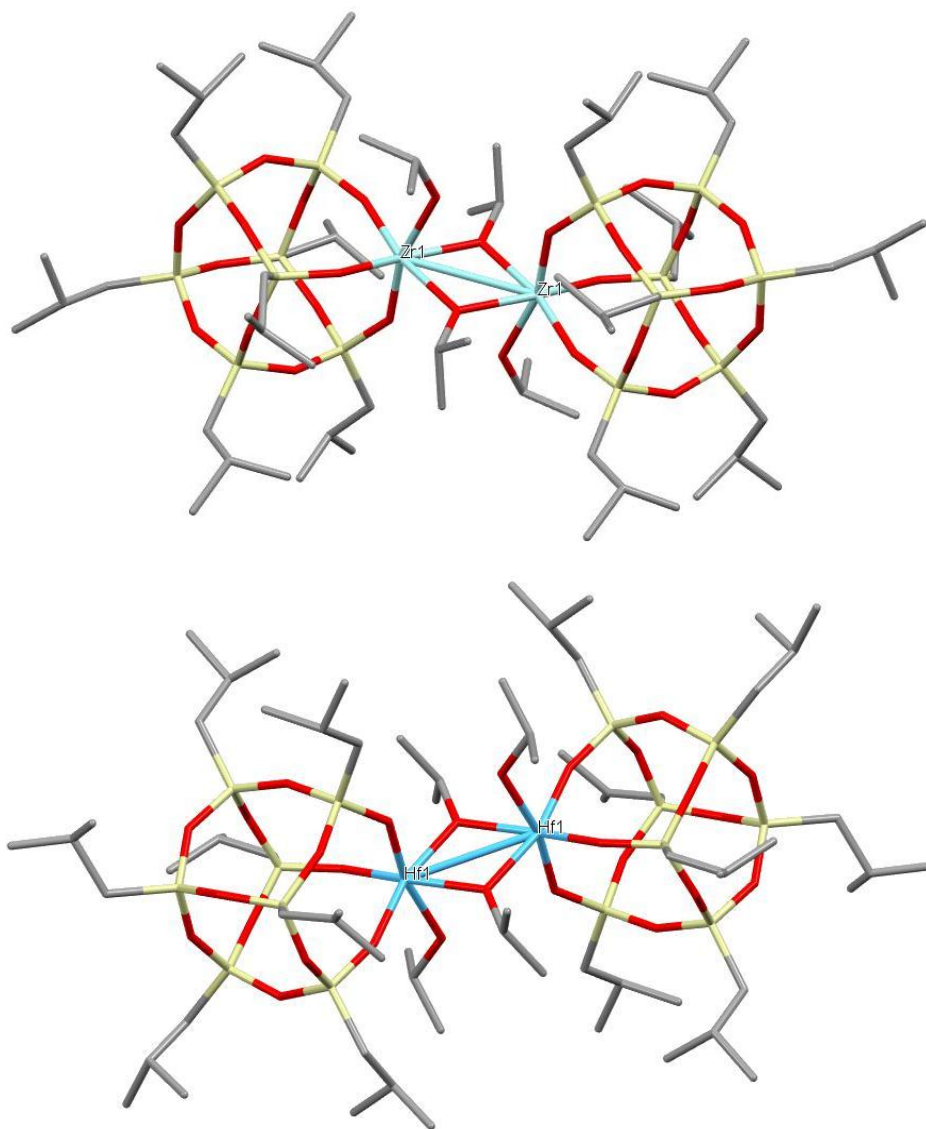


Рисунок 5. Молекулярная структура комплекса **7** (сверху). Молекулярная структура комплекса **9** (снизу). Цветовой код: светло-голубой, Zr; голубой, Hf; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода были опущены для ясности.

Соединения **7–10** эффективны в гомогенном катализе восстановительной этерификации 2-гидрокси- и 4-гидрокси и 2-метокси и 4-метоксибензальдегидов и ванилина в изопропанол до соответствующих изопропиловых эфиров. Комплексы **7–10** проявляют высокую стабильность в катализе этих реакций, проводимых при 100–160 °С: в течение нескольких дней каталитическая активность остается практически неизменной. Кроме того, соединения **7–10** селективно катализируют превращение 5-гидроксиметилфурфуrolа в 2,5-бис(изопропоксиметил)фуран (потенциально высокоэффективная присадка к топливу).

2.1.2 Соединения металлов 7 группы

2.1.2.1 Соединения марганца

В работе группы Здила [37] обсуждается (схема 3) семейство марганецсодержащих каркасных силсесквиоксанов **11-14**. При этом соединения **11** и **13** получены реакциями взаимодействия $\text{Mn}(\text{NR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) с силанольными синтонами. В первом случае был использован распространенный кубановый Si_7 -триол (и дополнительные пиридиновые лиганды), что позволило выделить трехъядерный POSS **11** состава $\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{Ph}_7\text{Si}_7\text{O}_{12})_2\text{Pyr}_4$. Исследование его молекулярной структуры (рисунок 6, слева) позволило установить необычное строение. Оба Si_7 -силсесквиоксановых лиганда в комплексе предоставляют для координации один терминальный и два мостиковых кислородных атома, при этом все ионы марганца соединения **11** обладают индивидуальным лигандным обрамлением. Ион Mn^{2+} обладает псевдотетраэдрической геометрией. Он координирован пиридиновым лигандом и терминальным атомом кислорода силсесквиоксанового лиганда, а два мостиковых атома кислорода соединяют его с ионами Mn^{1+} и Mn^{3+} . Ион Mn^{1+} представляет собой пятикоординированный металлоцентр, связанный с двумя молекулами пиридина и тремя мостиковыми атомами кислорода (два мостиковых кислорода соединяют с ионом Mn^{3+} , один – с ионом Mn^{2+}). Ион Mn^{3+} это также пятикоординированный металлоцентр, связанный с молекулой пиридина и терминальным кислородом; два мостиковых атома кислорода соединяют его с ионом Mn^{1+} , один – с ионом Mn^{2+} . В результате, ромб, образованный центрами Mn^{1+} и Mn^{3+} , а также соответствующими мостиковыми кислородными атомами, обладает различными длинами связей.

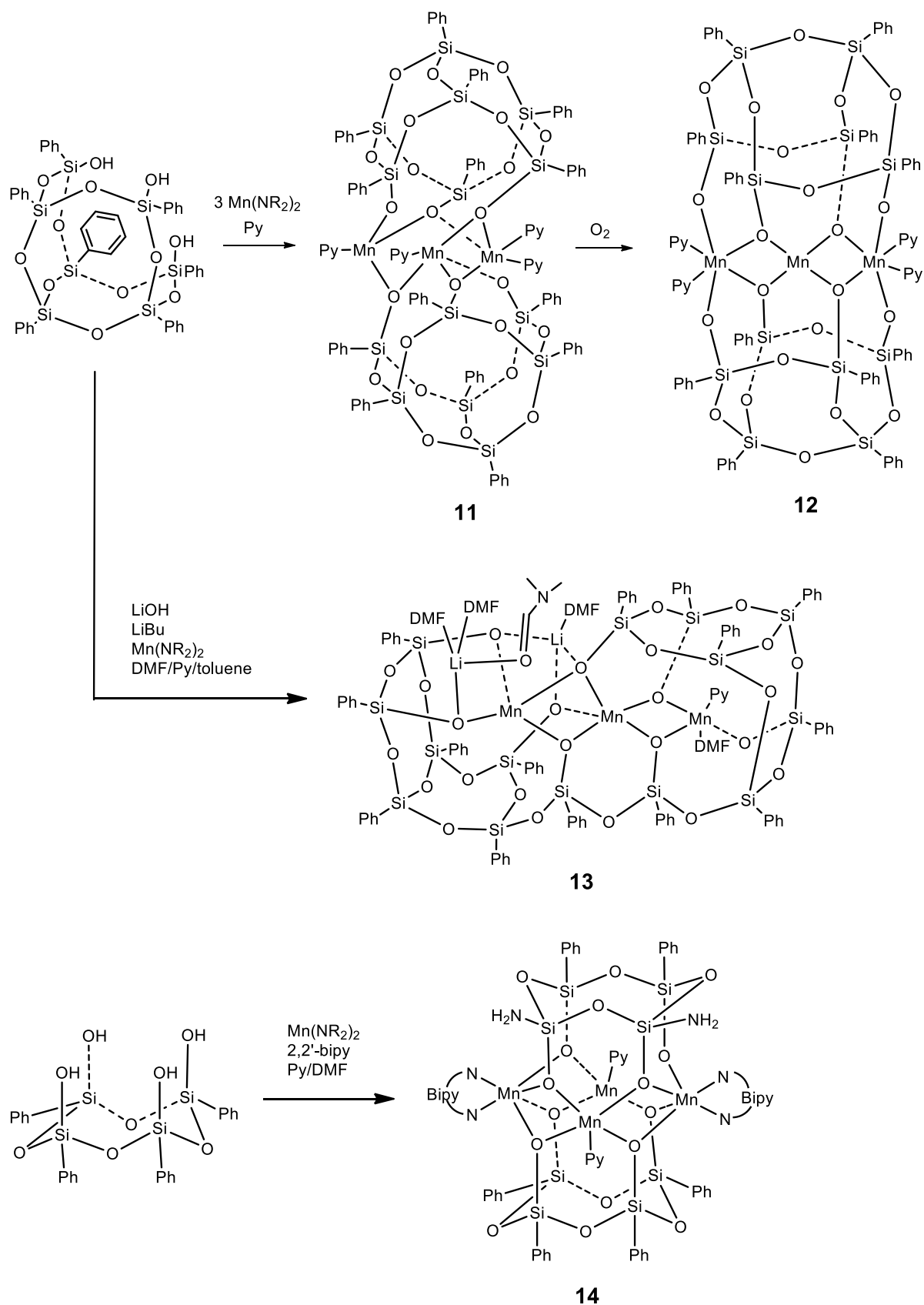


Схема 3. Синтез Mn-силсесквиоксанов **11-14**.

Комплекс **11** чувствителен к кислороду воздуха, при нагревании его взаимодействие с кислородом приводит к получению соединения **12** состава $\text{Mn}_3(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Py}_4$.

Рентгеноструктурное исследование структуры **12** (рисунок 6, справа) выявило необычную перегруппировку. Исходные силсесквиоксанные лиганды соединения **11** элиминируют фрагмент $[\text{SiOPh}]^+$ фрагмент с образованием Si_6 -тетраанионных лигандов. В полученном в итоге соединении **12** ионы марганца формируют линейный фрагмент, причем два крайних иона дополнительно координированы двумя пиридиновыми лигандами. Баланс зарядов в соединении **12** указывает на частичное изменение степени окисления ионов марганца, с образованием $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}_2$. Анализ структурных параметров **12** подтверждает то, что линейный марганецсодержащий фрагмент включает (центральный) ион Mn^{II} и два иона Mn^{III} .

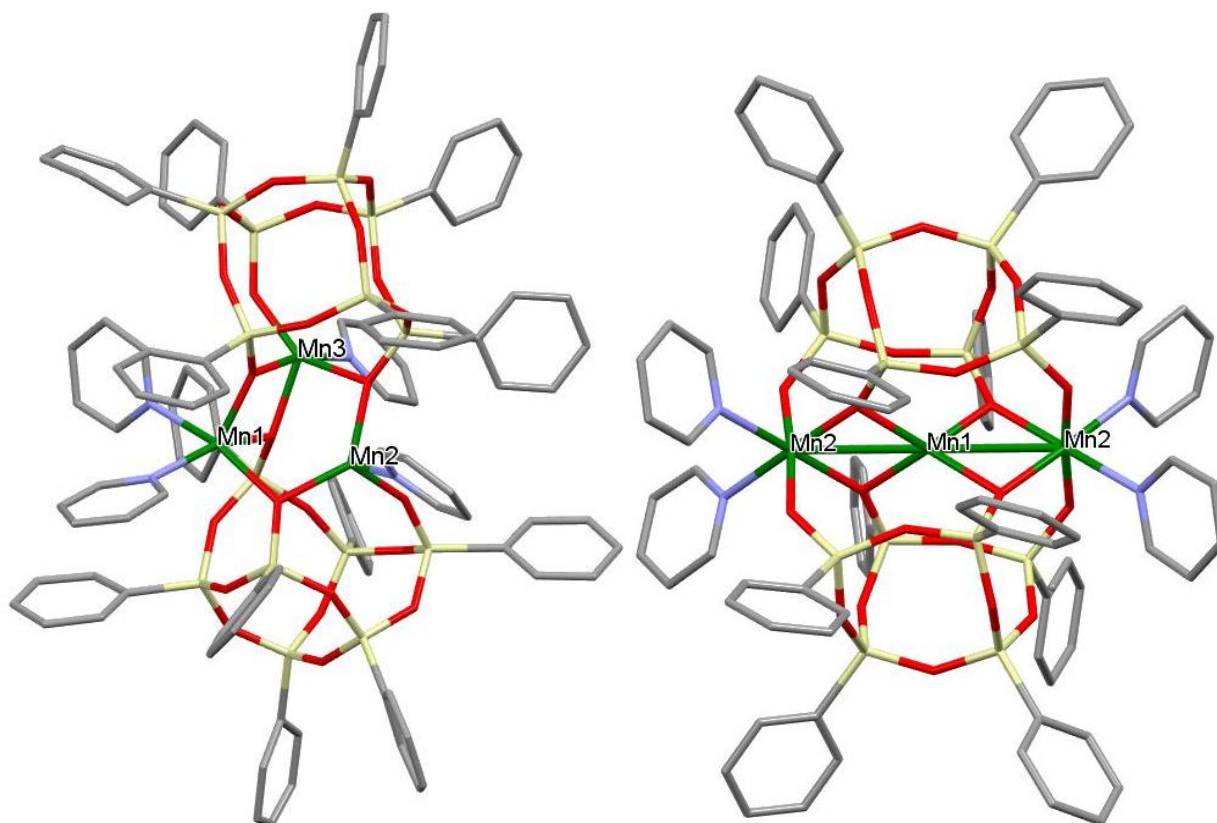


Рисунок 6. Молекулярные структуры Mn-POSS **11** (слева) и **12** (справа). Цветовой код: зелёный, Mn; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода были опущены для ясности.

Кроме того, авторам удалось продемонстрировать структурную модификацию Si_7 -лиганда за счет разрыва $\text{Si}-\text{O}$ связи в основной среде и сшивки двух Si_7 -фрагментов за счет дополнительного кислородного атома. Образец соединения **11** получали в пиридин/толуольном растворе, к которому вводили LiOH в диметилформамиде и $n\text{-BuLi}$ в диэтиловом эфире. Последующая кристаллизация при использовании диэтилового эфира и пентана как осадителей позволила получить монокристаллы соединения $\text{Mn}_3\text{Li}_2(\text{Ph}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{OPh}_7\text{Si}_7\text{O}_{12})(\text{DMF})_5(\text{Py})$ **13**. Структура комплекса **13** (рисунок 7, слева) асимметрична и включает линейный фрагмент из трех

ионов Mn^{II} , отличающихся по координационному окружению. Центры Mn1 и Mn2 соединены с ионами лития, а центр Mn3 - только с ионом Mn2.

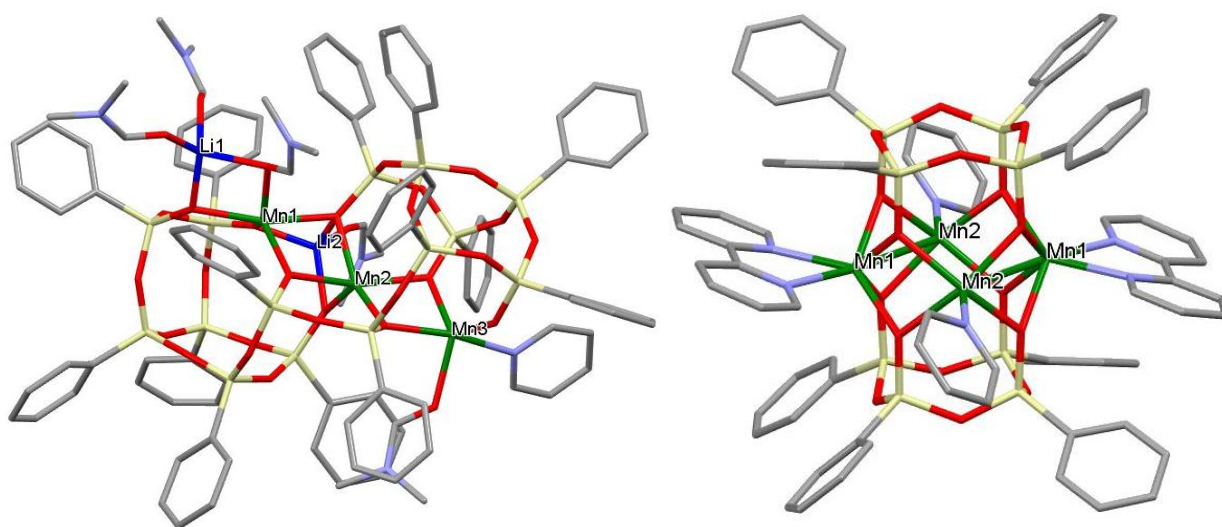


Рисунок 7. Молекулярные структуры Mn-POSS **13** (слева) и Mn-CLMS **14** (справа). Цветовой код: зелёный, Mn; синий, Li; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода были опущены для ясности.

Два иона марганца обладают искаженной тригонально бипирамидальной геометрией, а центральный ион марганца – искаженной квадратно пирамидальной. Ион Mn3 координирован двумя молекулами сольватов (пиридином и диметилформаидом), терминальным кислородом силсесквиоксанового лиганда, и соединен с центром Mn2 двумя мостиковыми атомами кислорода. Mn2 соединен двумя мостиковыми кислородами с центром Mn1, и мостиковым кислородом с Li2. μ -3-кислородный атом координирует ионы Mn1, Mn2 и Li2. Наконец, ион Mn1 соединен двумя мостиковыми кислородами (один кислород – от диметилформаида) с ионом Li1, и мостиковым кислородом с ионом Li2. Ионы лития координированы к каркасной структуре **13**, с одной стороны, два Si₇-лиганда соединены по связи Si–O–Si с образованием ранее неизвестного Si₁₄-лиганда.

В свою очередь, для получения соединения **14** применяли тетрамерный циклический S₄-тетраол (схема 3). Единственный ранее представленный в литературе пример синтеза каркасных металлосилсесквиоксанов на основе этого синтона – классическая (2005 г.) работа группы проф. Уено [38], получение титансодержащих силсесквиоксановых каркасов.

В случае марганецсодержащего соединения, авторам удалось выделить монокристаллы только в случае дополнительного комплексообразования с дополнительным лигандом (2,2'-бипиридином). Комплекс $Mn_4(Ph_4Si_4O_8)_2(Bipy)_2(Py)_2$ **14** (рисунок 7, справа) включает пару циклических тетрамерных силсесквиоксановых лигандов, координирующих по принципу сэндвича плоскоквадратный металлосодержащий узел. Два эквивалентных

пентакоординированных иона марганца содержат пиридиновый лиганд, два эквивалентных гексакоординированных Mn^{II} центра несут бипиридиновый лиганд. Каждый силсесквиоксанный лиганд соединяет два иона марганца.

2.1.3 Соединения металлов 8 группы

2.1.3.1 Соединения железа

В работе группы Ие и Янга [39], исходя из монокристаллического кубанового трисиланола, получен Fe-POSS **15** (схема 4). Структура этого комплекса установлена комбинацией физико-химических методов, включая выполненное методом MALDI TOF обнаружение молекулярного иона, соответствующего массе соединения **15** (монокристаллическому кубановому фенилсилсесквиоксану). Авторами было установлено, что Fe-POSS **15** улучшает термическую стабильность композитов полиамида PA1010, при этом не изменяя температур их плавления и кристаллизации. Важно, что использование Fe-POSS **15** также не вызывает повышения хрупкости полиамида PA1010 и практически полностью сохраняет его высокие механические свойства.

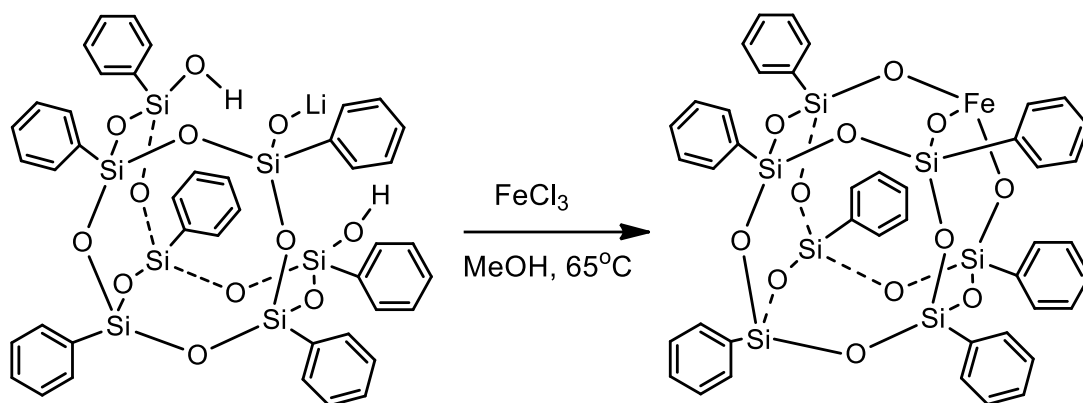


Схема 4. Синтез Fe-POSS **15**.

2.1.4 Соединения металлов 13 группы

2.1.4.1 Соединения алюминия

Группой Шанмугана [40] предложен синтез димерного Al-POSS **16**, исходя из аминопропил/гексаизобутилкубанового Si₇-трисиланола и триметилалюминия (схема 5). Строение соединения **16** установлено при использовании комбинации физико-химических методов. Результаты гелепроникающей хроматографии указывали на высокую чистоту продукта и согласовывались с результатами масс-спектрометрических исследований и ЯМР спектров на ядрах ¹H, ¹³C, ²⁷Al, ²⁹Si. При использовании структурных параметров ранее опубликованного димерного Al-POSS [41] также был проведен квантово-механический (PBE) расчет структуры **16**, полученная геометрия полностью согласуется с результатами физико-химических методов (рисунок 8).

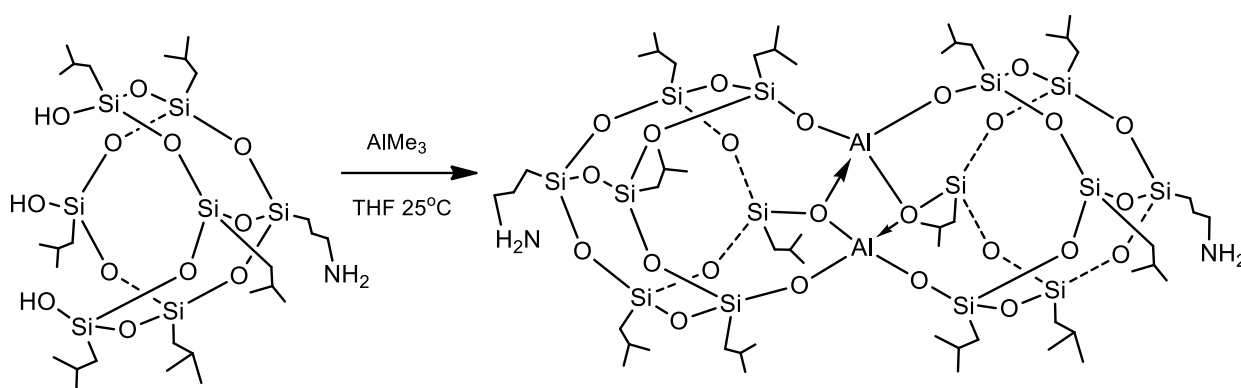


Схема 5. Синтез Al-POSS **16**.

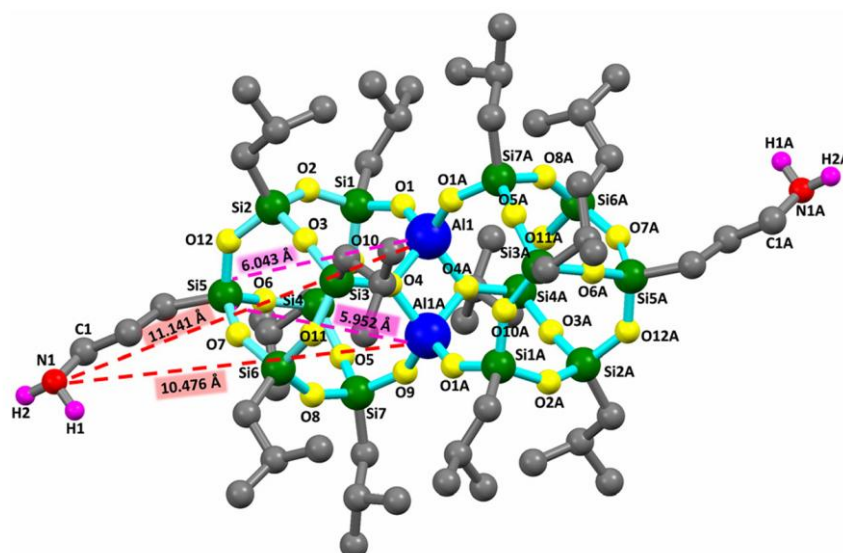


Рисунок 8. Структура **16** по данным DFT расчетов.

Соединение **16** показало высокую эффективность (>90%) в катализе превращения различных ацеталей в соответствующие бензилиденмалонитриловые производные

посредством тандемной реакции деацетилирования-Кневенагеля. Преимуществом использования катализатора **16** является возможность его осаждения из реакционной среды и повторного использования, причем пять последовательных циклов не выявили значительного уменьшения каталитической активности. Также соединение **16** может быть использовано для аналогичной реакции на кеталях, что требует увеличения загрузки по катализатору (с 0.3% до 0.6% мольн).

2.1.5 Соединения металлов 14 группы

2.1.5.1 Соединения олова

Группой Шанмугана [42] был использован нетривиальный «double decker» тетрасиланольный синтон (DDSQ-4OH) для реакций с Ph_2SnCl_2 , либо с $^n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ (схема 6). Различия в природе источников атомов олова привели к различным типам возникающих структур, строение которых было установлено рентгеноструктурными исследованиями.

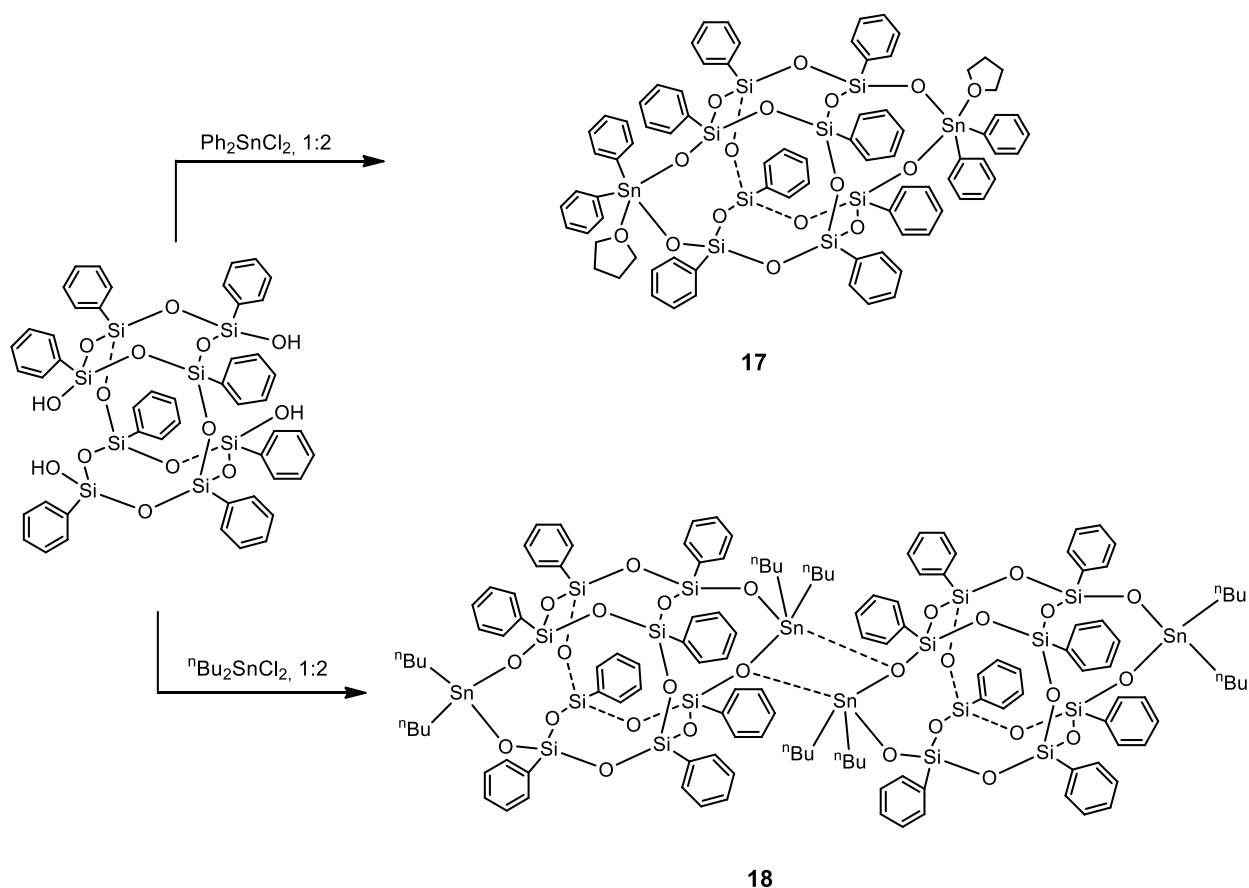


Схема 6. Синтез Sn-CLMS **17-18**.

В первом случае, реакция с Ph_2SnCl_2 (реагентом, содержащим объемные арильные группы) привела к получению дискретного комплекса $[\text{Ph}_4\text{Sn}_2\text{O}_4(\text{DDSQ})(\text{THF})_2]$ **17** при кристаллизации из системы тетрагидрофуран/изопропанол (схема 6, сверху). Соединение **17** centrosymmetric и кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$. В структуру соединения **17** включены один DDSQ лиганд и два иона олова (в тригонально бипирамидальной геометрии). Каждый металлоцентр пентакоординирован: двумя фенильными группами, двумя кислородами от атомов кремния DDSQ лиганда и молекулой тетрагидрофурана (рисунок 9, сверху).

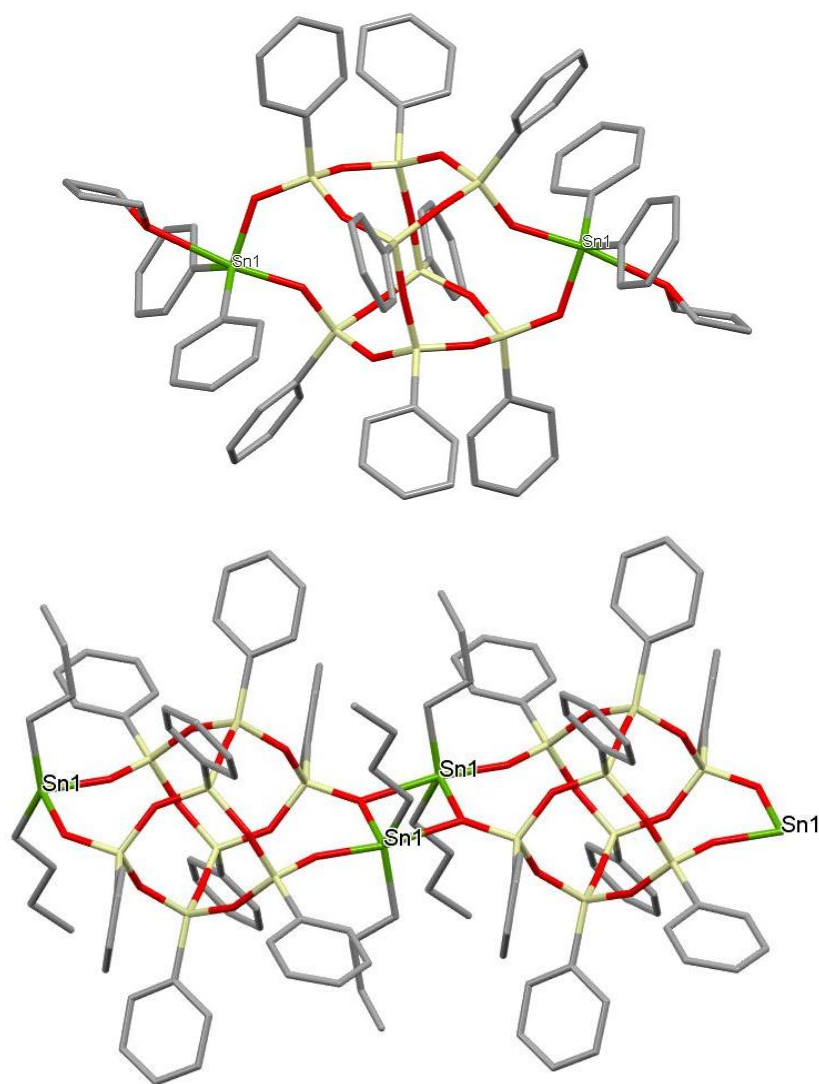


Рисунок 9. Молекулярные структуры $\text{Sn}_2\text{-CLMS}$ **17** (сверху) и $\text{Sn}_4\text{-CLMS}$ **18** (снизу). Цветовой код: зелёный, Sn; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода были опущены для ясности.

Во втором случае, реакция с ${}^n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ (реагентом, содержащим линейные алкильные группы) привела к получению олигомерного комплекса $[{}^n\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{O}_4(\text{DDSQ})]_2$ **18** при кристаллизации из системы тетрагидрофур/изопропанол (схема 6, снизу). Соединение **18** кристаллизуется в триклинной пространственной группе *P1*. Четыре металлоцентра комплекса демонстрируют два различных типа геометрии. Центральные ионы олова тригонально бипирамидальны; каждый из них окружен двумя 1-бутильными группами, двумя атомами кислорода от DDSQ лиганда и одним (мостиковым) кислородом от соседнего DDSQ лиганда. Внешние ионы олова четырехкоординированы: двумя 1-бутильными группами и двумя атомами кислорода от DDSQ лиганда. Центральный узел комплекса включает ромбический Sn_2O_2 фрагмент с двумя мостиковыми кислородами (рисунок 9, снизу). Соединения **17-18** были исследованы в качестве прекурсоров для получения керамических оловосодержащих силикатов. Было показано, что термолиз соединения **18** приводит к образованию смеси кристаллических

SnSiO_4 и SiO_2 уже при температуре 1000 °C. Получение этой же смеси в случае соединения **17** требует более жестких условий (1500 °C).

2.1.6 Соединения металлов 15 группы

2.1.6.1 Соединения сурьмы

Группой Карниато и Боччалери [43] исследованы особенности введения ионов сурьмы в кубановый Si₇-изобутилтрисиланол в зависимости от степени окисления сурьмы (Sb^V vs Sb^{III}) в соответствующем хлориде (схема 7). Авторами было обнаружено, по результатам XRPD, ИК- и ЯМР (DOSY) спектральных исследований, различное структурирование продуктов в этих условиях. В случае использования источника ионов Sb^{III} реализуется классическое введение трехвалентного иона металла в структуру трисиланола, описанное ранее группой проф. Феера [44] для циклогексилсилсесквиоксанового синтона.

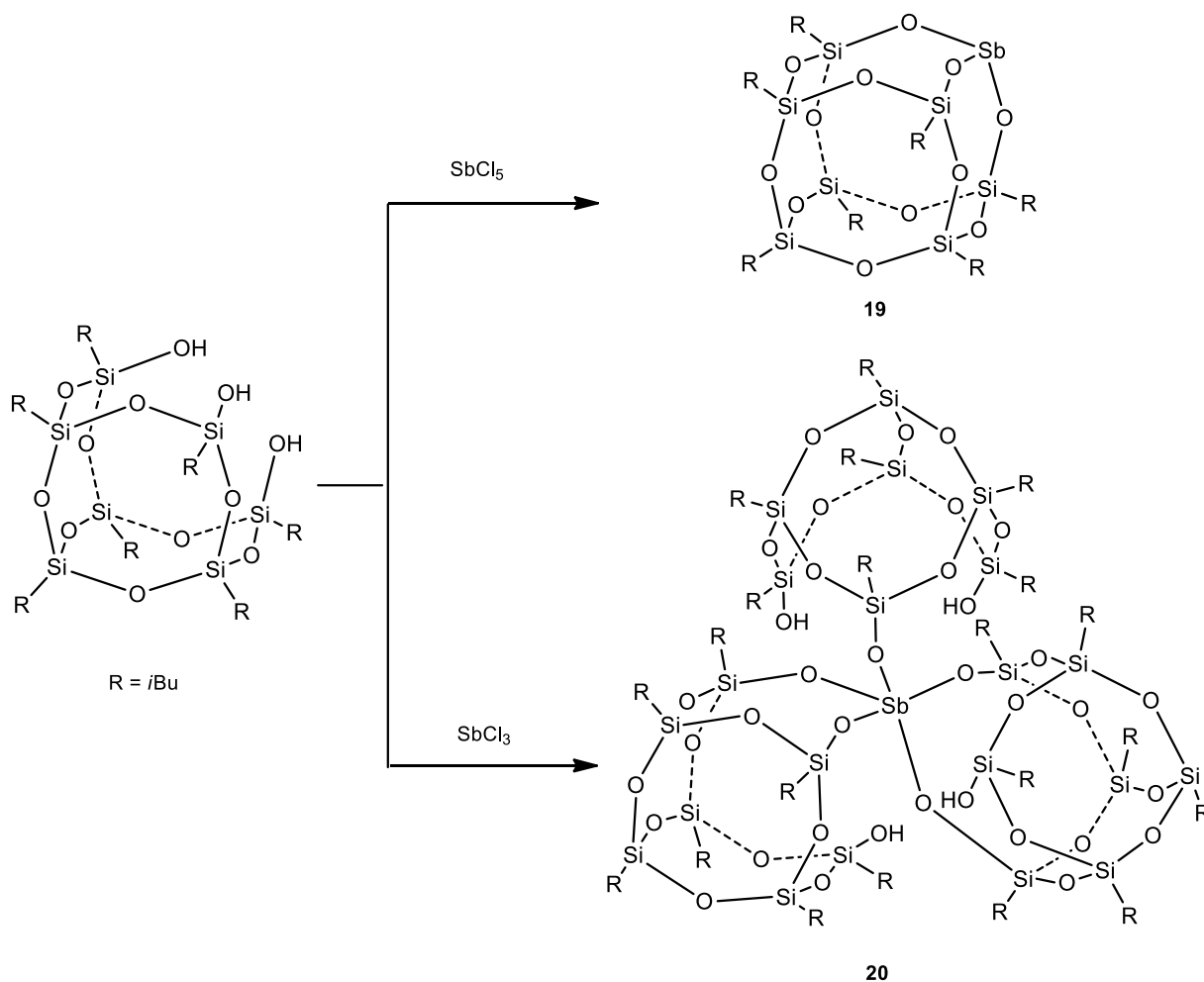


Схема 7. Синтез Sb-POSS 19-20.

При этом образуется комплекс **19** с полностью конденсированными силанольными группами. В случае использования источника ионов Sb^{IV} образуется соединение более сложной геометрии с тремя кубановыми фрагментами **20**. При этом часть силанольных групп остаются несконденсированными. Соединения такого типа отмечались в литературе ранее [45, 46, 47, 48], но остаются редкими примерами металло-POSS. Авторы рассматривают соединения **19-20** как перспективные антипиреновые добавки к полимерным композитам.

2.1.7 Кубановые соединения лантаноидов

В работе группы Бизио и Карниато [49] был использован упоминавшийся ранее (см. схему 6) тетрасиланольный «double decker» синтон для введения ионов лантаноидов (Tb^{3+} или смеси $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$) по реакции с соответствующим ацетатом или их смесью (схема 8, сверху). Строение полученных производных **21-22** установлено при помощи ряда физико-химических методов анализа. Исчезновение сигналов гидроксильных групп в ИК-спектрах продуктов (по сравнению с исходным тетрасиланолом) указывает на полное взаимодействие гидроксильных групп с ионами металлов. Данные элементных анализов и порошковой дифракции соединений **21-22** также не противоречат структурам, приведенным на схеме 8. Исследование люминесцентных свойств соединения **21** выявило набор сигналов, характерных для комплексов Tb^{3+} . В свою очередь, исследование соединения **22** установило перенос энергии $\text{Tb}^{3+} > \text{Eu}^{3+}$, обусловленный близостью расположения лантанидных центров в структуре комплекса.

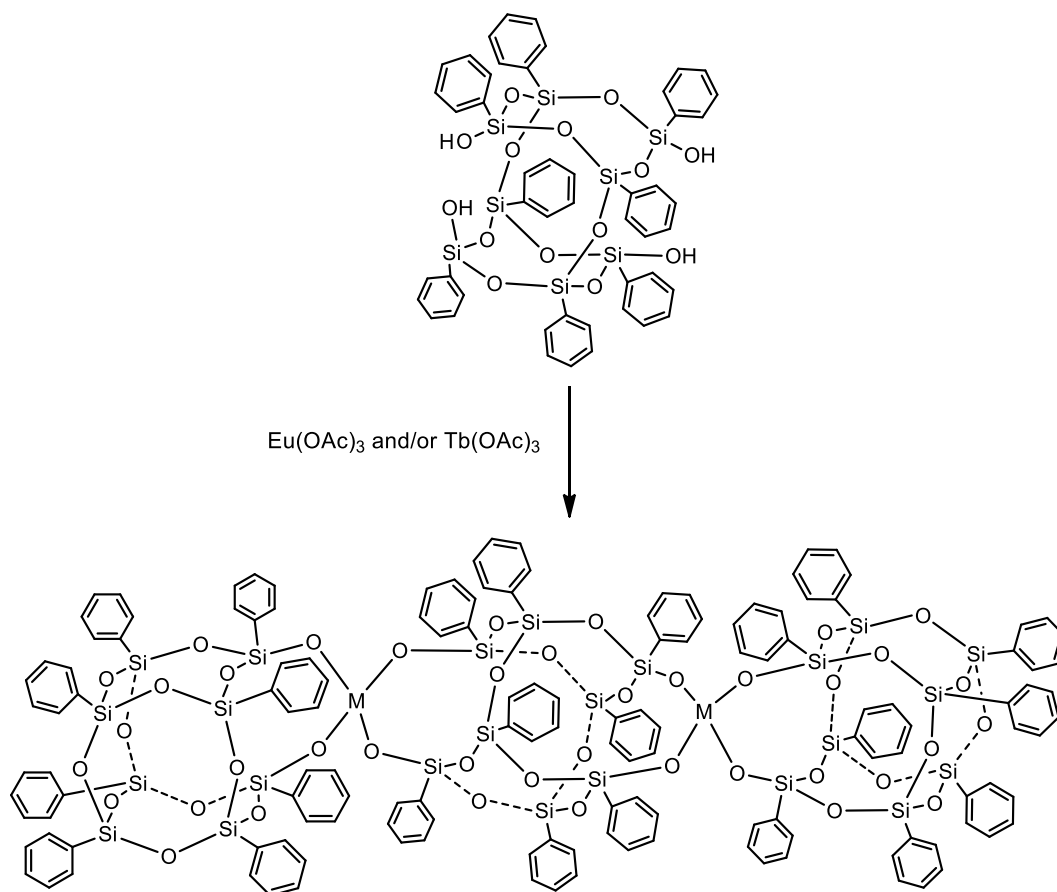


Схема 8. Синтез Tb^{3+} и $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ CLMS **21-22**.

Группой Маццанти [50] предложен подход (схема 9) к редкому примеру комплекса иттербия в низкой степени окисления ($2+$) за счет использования моносилил-производного кубанового силсесквиоксанового триола $\text{Cu}_7\text{Si}_7\text{O}_{11}(\text{OSiMe}_3)(\text{OH})_2$ [51].

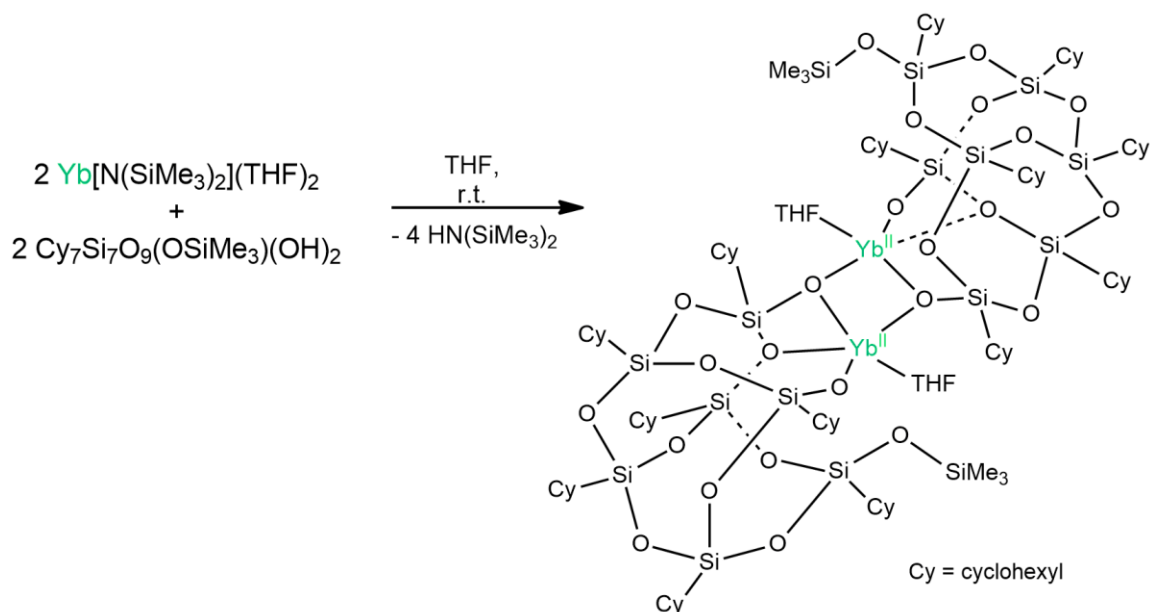


Схема 9. Синтез $\text{Yb}^{\text{II}}_2\text{-POSS } \mathbf{23}$.

Полученный комплекс $[\text{Yb}\{\text{Cy}_7\text{Si}_7\text{O}_{11}(\text{OSiMe}_3)\}(\text{THF})]_2$ **23** (рисунок 10) кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P21/c$. Молекулярная структура **23** включает centrosymmetric биядерный комплекс. Два двухвалентных итербиевых центра пятикоординированы в искаженной квадратно пирамидальной геометрии и связаны с тремя силиконовыми кислородами, одним кислородом силильной группы и молекулой ТГФ. Два силиконовых кислорода выполняют роль мостиков между ионами $\text{Yb}(\text{II})$, с образованием симметричного фрагмента. Соединение **23** – первый пример силсесквиоксанового комплекса с ионами лантаноида в степени окисления 2+. Комплекс **23** демонстрирует реакционную способность по отношению к CO_2 – с образованием карбоната. При этом, в отличие от реакции, проводимой в дейтерированном ТГФ, реакции в D_2O и дейтеротолуоле проходят с количественным выходом.

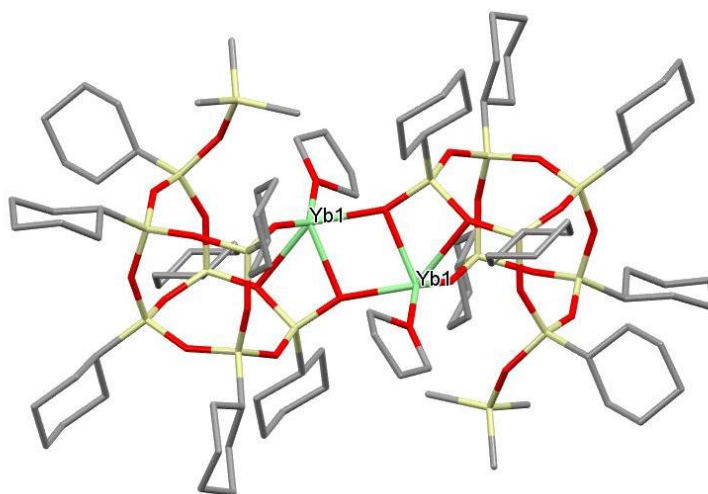


Рисунок 10. Молекулярная структура $\text{Yb}^{\text{II}}_2\text{-POSS } \mathbf{23}$. Цветовой код: зелёный, Yb; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода были опущены для ясности.

Кроме того, комплекс **23** способен к взаимодействию с азобензолом (схема 10), с образованием комплекса $[\{Yb(Cy_7Si_7O_{11}(OSiMe_3))(THF)_2\}_2(\mu-\eta^2:\eta^1PhNNPh)]$, **24**. Соединение **24** (рисунок 11) кристаллизуется в триклинной пространственной группе *P*1. Структура **24** представляет собой асимметричный биядерный комплекс. Один из металлоцентров гексакоординирован и связан с тремя силоксановыми атомами кислорода, двумя атомами кислорода ТГФ и одним гидразидным атомом азота фрагмента $PhNNPh^{2-}$. Второй металлоцентр гептакоординирован и связан с двумя силоксановыми атомами кислорода, двумя атомами кислорода ТГФ, одним атомом кислорода силильной группы, и двумя атомами азота фрагмента $PhNNPh^{2-}$. Два иттербиевых центра соединены силоксановым кислородом и мостиковым фрагментом $PhNNPh^{2-}$ по $\eta^2:\eta^1$ принципу.

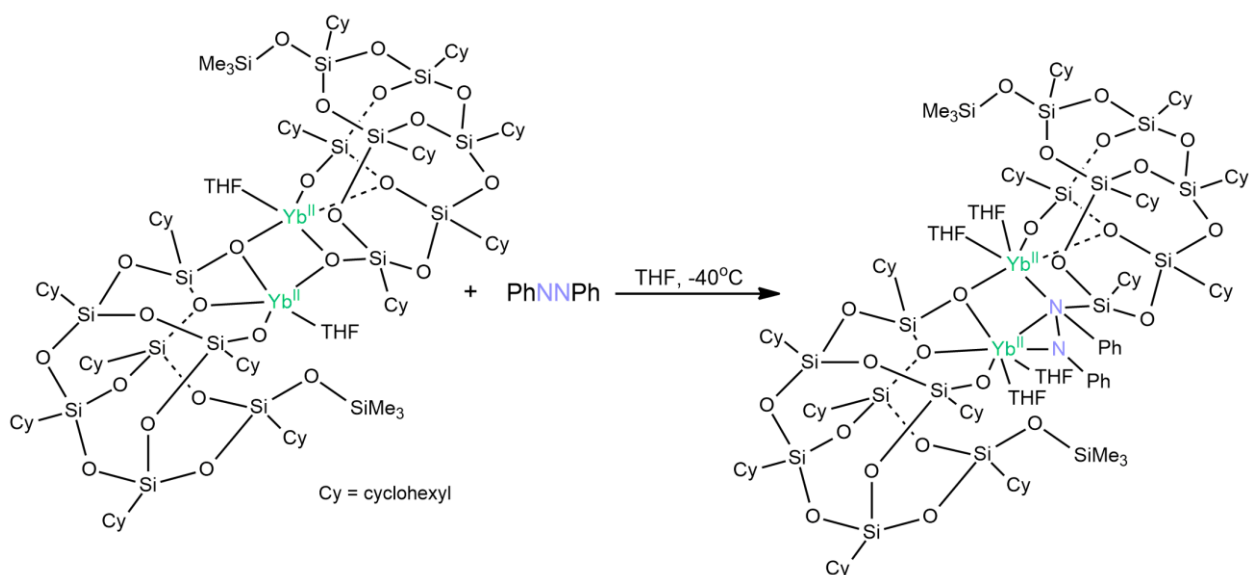


Схема 10. Синтез комплекса Yb^{III}_2 -POSS **24**.

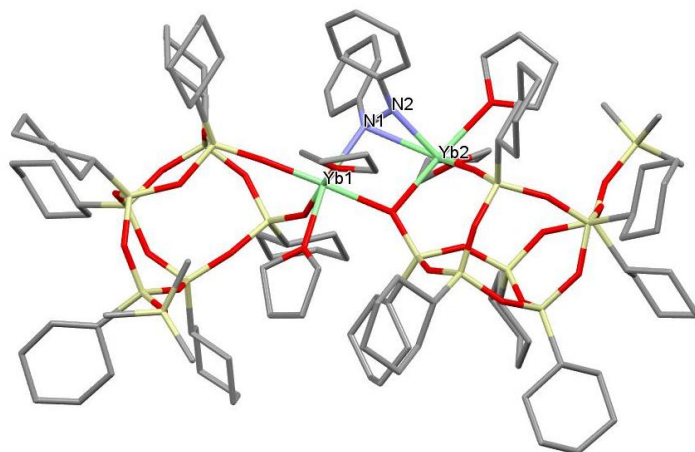


Рисунок 11. Молекулярная структура комплекса Yb^{III}_2 -POSS с азобензолом **24**. Цветовой код: зелёный, Yb; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода были опущены для ясности.

2.1.8 Кубановые соединения актиноидов

Группа Хэйтона [52] разработала подходы к небольшому семейству уранилсодержащих POSS. В частности, взаимодействие одного эквивалента циклогексилзамещенного кубанового триола (схема 11) с $\text{UO}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2$ в ТГФ привело к получению соединения **25** состава $\text{U}(\text{OSiMe}_3)_3(\text{Cy}_7\text{Si}_7\text{O}_{12})$. Комплекс **25** кристаллизуется в моноклинной P2/c пространственной группе, как сольват с пентаном $\mathbf{25} \cdot 0.5\text{C}_5\text{H}_{12}$ (рисунок 12). В структуру комплекса входит октаэдрический ион урана, координированный триподальным $\{\text{Cy}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\}^{3-}$ лигандом по к3 принципу и тремя солигандами OSiMe_3 .

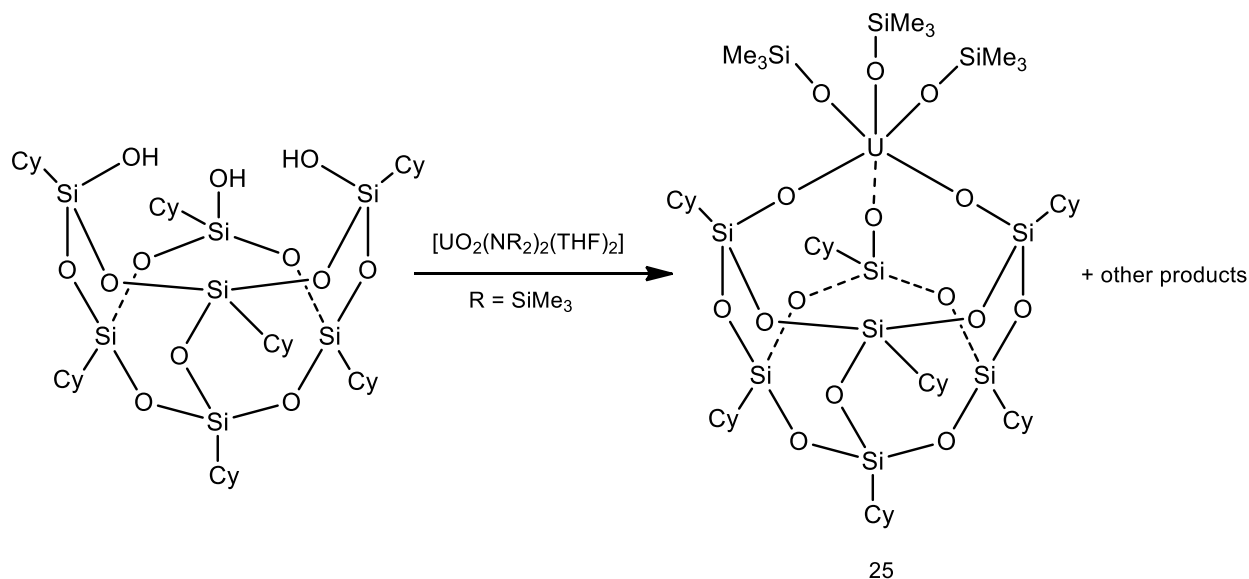


Схема 11. Синтез U_2 -POSS **25**.

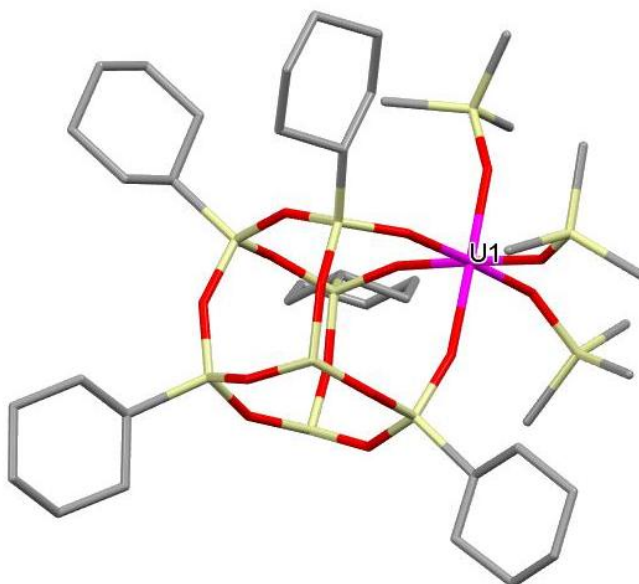


Рисунок 12. Молекулярная структура U_2 -POSS **25**. Цветовой код: розовый, U; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода были опущены для ясности.

Удивительно, но аналогичное взаимодействие $\text{UO}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2$ с одним эквивалентом $\text{Cy}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ в гексане привело к образованию **25**, но как минорного продукта. Основным продуктом реакции, полученным при перекристаллизации из смеси $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCN}$, оказался трехядерный кластер **26** состава $[(\text{UO}_2)_3(\text{Cy}_7\text{Si}_7\text{O}_{12})_2(\text{Et}_2\text{O})(\text{MeCN})_2]$. Соединение **26** может быть получено направлено, при добавлении 0.67 эквивалента $\text{Cy}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ к $\text{UO}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2$ в гексане (схема 12).

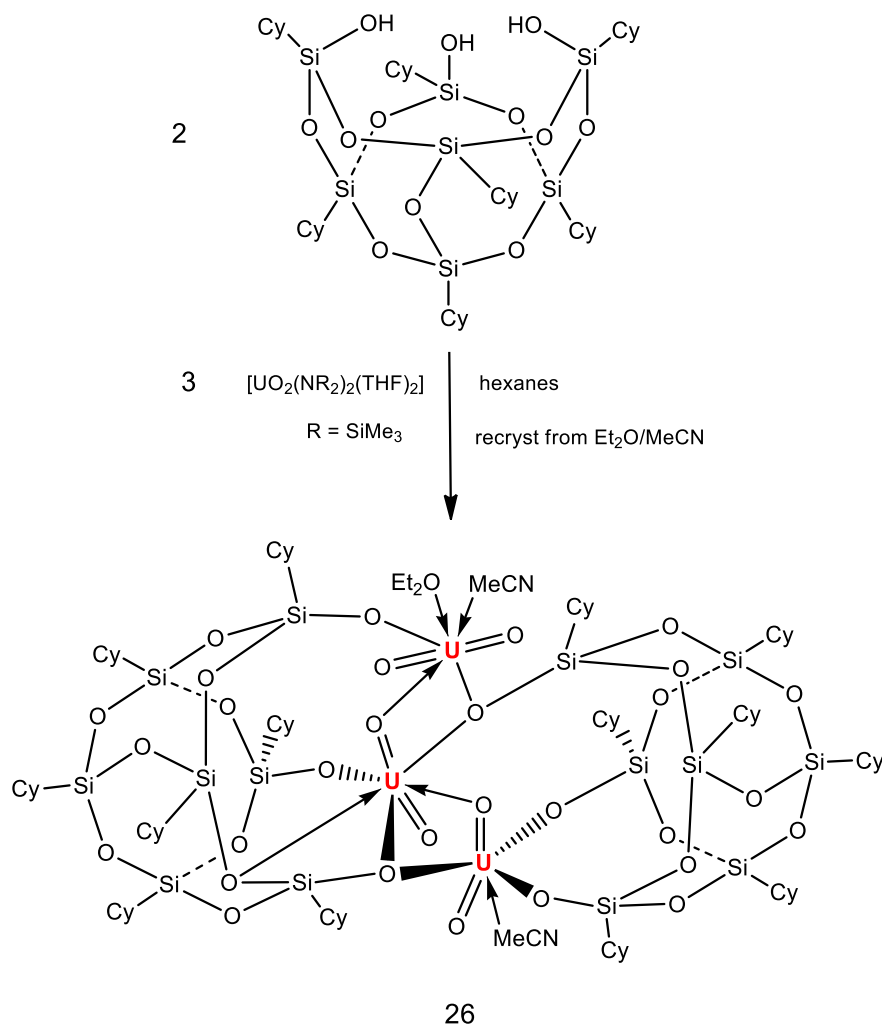


Схема 12. Синтез U_3 -POSS **26**.

Комплекс **26** кристаллизуется в моноклинной $P2_1/c$ пространственной группе, как сольват с эфиром и ацетонитрилом, состава $\mathbf{26} \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot 3\text{MeCN}$ (рисунок 13). Структура включает два лиганда $[\text{Cy}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}]^{3-}$, связанных тремя фрагментами $[\text{UO}_2]^{2+}$. Два иона урана координированы тремя кислородами силоксанового лиганда, один ион урана – только двумя кислородами. При этом два кислорода силоксанового лиганда мостиковые, остальные шесть – терминальные. Также отмечается наличие двух типов дативных контактов: (а) взаимодействие кислорода фрагмента SiOSi и уранового центра и (б) два взаимодействия кислорода $\text{U}=\text{O}$ и уранового центра. Кроме того, один из $[\text{UO}_2]^{2+}$ фрагментов координирован одной молекулой MeCN и одной молекулой Et_2O . Второй $[\text{UO}_2]^{2+}$ фрагмент координирован только одной молекулой MeCN , это приводит к

тому, что два иона урана реализуют пентагональную бипирамидальную геометрию, а один ион урана – октаэдрическую геометрию.

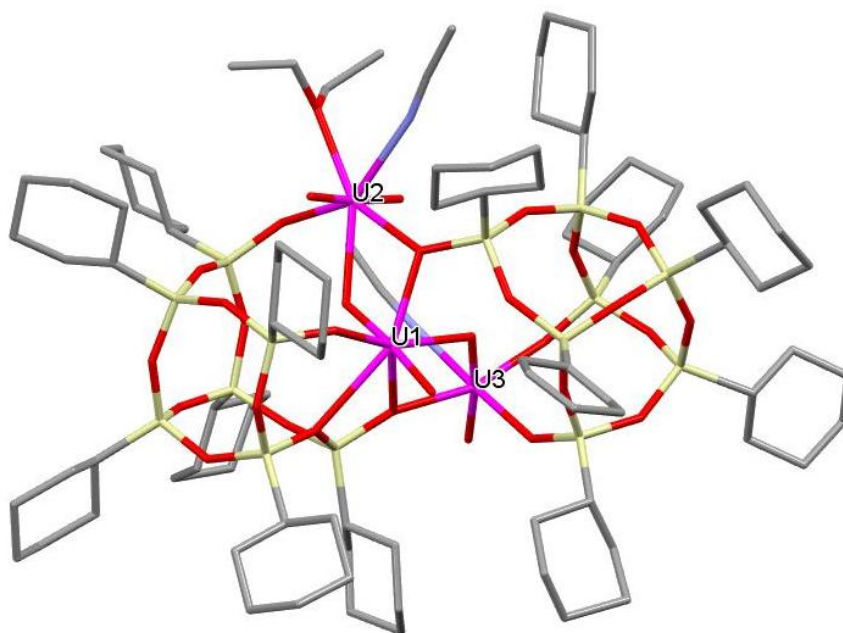


Рисунок 13. Молекулярная структура U_3 -POSS **26**. Цветовой код: розовый, U; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода были опущены для ясности.

Авторы провели дополнительное исследование особенностей формирования соединения **25**. При помощи спектроскопии ЯМР на ядрах ^{29}Si был проведен мониторинг взаимодействия $[\text{UO}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2]$ с одним эквивалентом $\text{Cu}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ в дейтероТГФ. Кроме образования **25**, было зарегистрировано формирование минорного продукта **27** состава $[\text{U}(\text{Cu}_7\text{Si}_7\text{O}_{12})_2]$ (рисунок 14, сверху). При проведении направленного синтеза этого соединения, взаимодействие $[\text{Li}(\text{THF})]_2[\text{U}(\text{OtBu})_6]$ с двумя эквивалентами $\text{Cu}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ в ТГФ привело к образованию соединения $[\text{Li}(\text{THF})_2]_2[\text{U}(\text{Cu}_7\text{Si}_7\text{O}_{12})_2]$ **28** (рисунок 14, по центру). Комплекс **28** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ как сольват с ТГФ состава $\text{28} \cdot 4\text{THF}$. Молекулярная структура **28** (рисунок 14, в центре) характеризуется присутствием иона урана (к.ч. 6), координированного двумя фрагментами $\{\text{Cu}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\}^{3-}$ по октаэдрическому принципу. Структура **28** также включает два иона лития, каждый из которых координирован двумя молекулами ТГФ и атомом кислорода одной синольной группы фрагмента $\{\text{Cu}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\}^{3-}$.

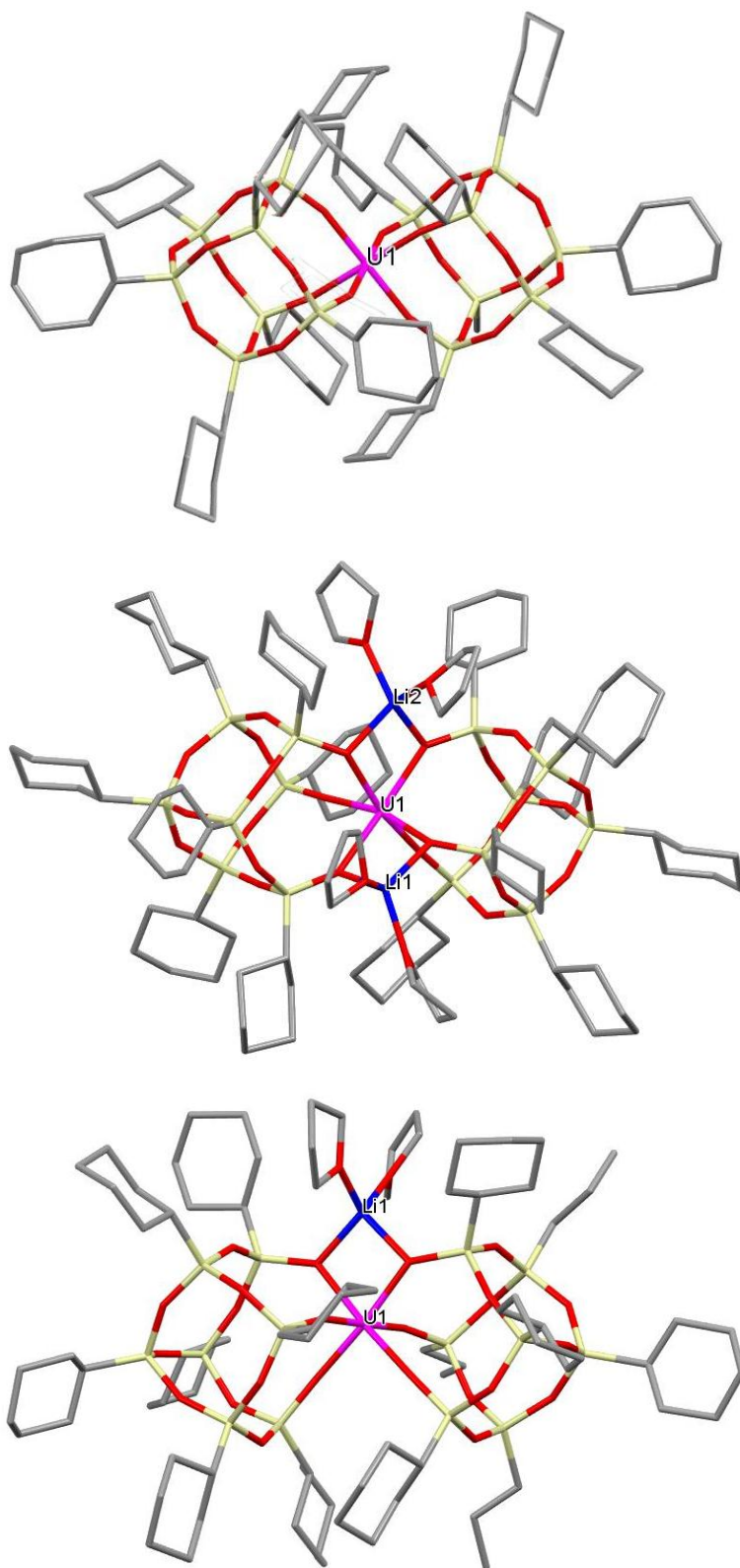


Рисунок 14. Молекулярная структура U(V)-содержащего POSS **27** (сверху). Молекулярная структура U(IV)-содержащего POSS **28** (по центру). Молекулярная структура U(V)-содержащего POSS **29** (снизу). Цветовой код: розовый, U; синий, Li; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода были опущены для ясности.

Взаимодействие соединения **28** с 0.5 эквивалента I_2 в ТГФ привела к образованию уран(V)-силсесквиоксана $[Li(THF)_2][U(Cy_7Si_7O_{12})_2]$ **29** (схема 13). Комплекс **29** кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ как сольват с хлористым метиленом состава $29 \cdot 0.5CH_2Cl_2$. Молекулярная структура **29** (рисунок 14, снизу) характеризуется искаженной октаэдрической геометрией иона урана и присутствием одного иона лития, координационное окружение которого идентично ионам лития в **28**.

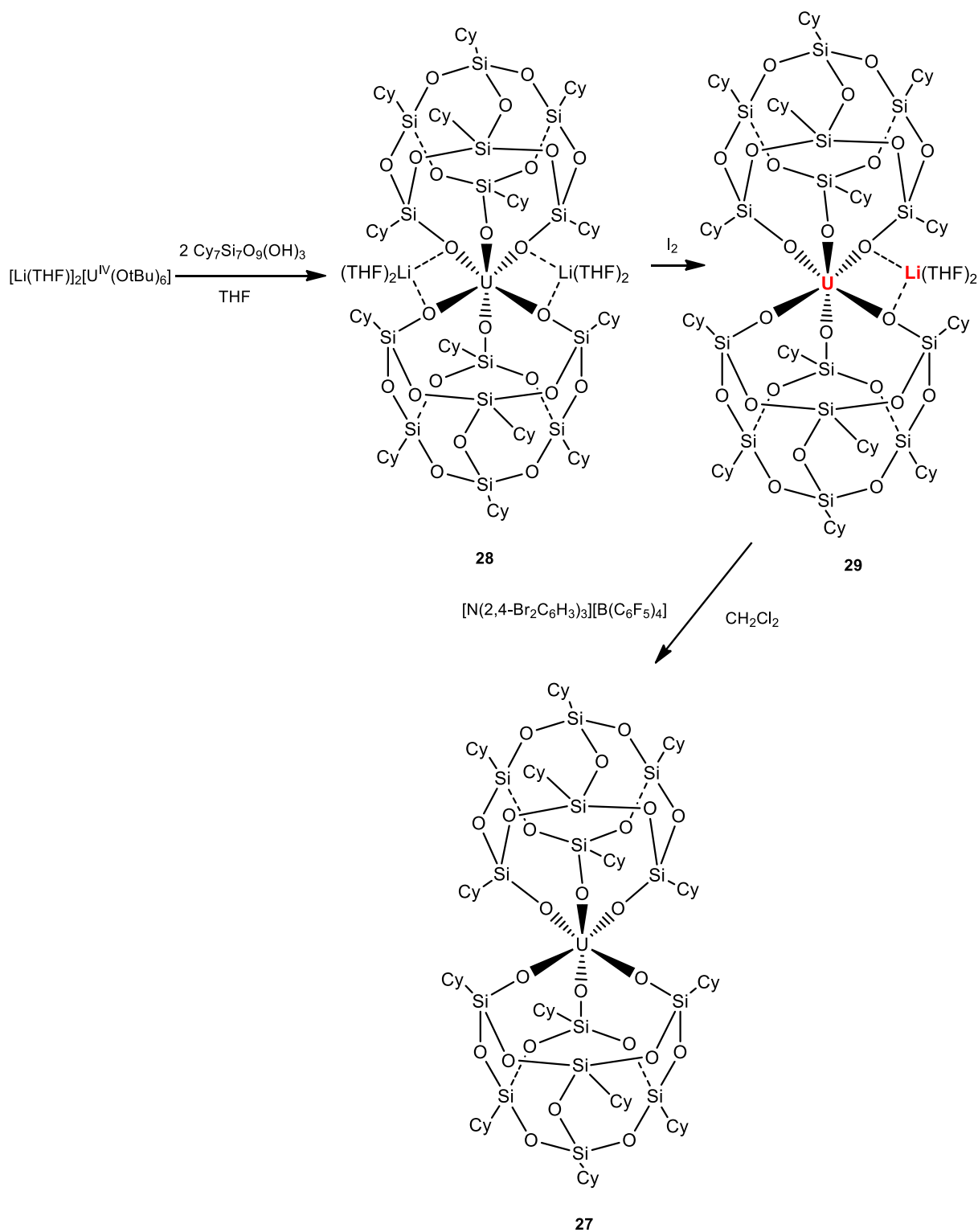


Схема 13. Синтез U-содержащих POSS **27-29**

Наконец, взаимодействие **29** с 1.3 эквивалента сильного одноэлектронного окислителя $[N(2,4-Br_2C_6H_3)_3][B(C_6F_5)_4]$ в хлористом метиле привело к раствору, спектр ЯМР которого соответствовал соединению **27** (схема 13). Отсутствие высокого выхода монокристаллов соединения **27** в этих условиях авторы объясняют схожей растворимостью комплекса **27** и побочного продукта $N(2,4-C_6H_3Br_2)_3$. В тоже время, авторы смогли выделить несколько монокристаллов и окончательно подтвердить образование соединения **27** в этой реакции (рисунок 14, вверху).

Группой Маццанти [53] продемонстрировано, что силсесквиоксанный лиганд $(iBu)_7Si_7O_9(OH)_3$ применим для получения комплекса урана в низкой степени окисления 3+. Взаимодействие эквимольных количеств $(iBu)_7Si_7O_9(OH)_3$ с $[U(N(SiMe_3)_2)_3]$ (схема 14) привело к получению раствора со смесью различных продуктов, согласно спектрам ЯМР.

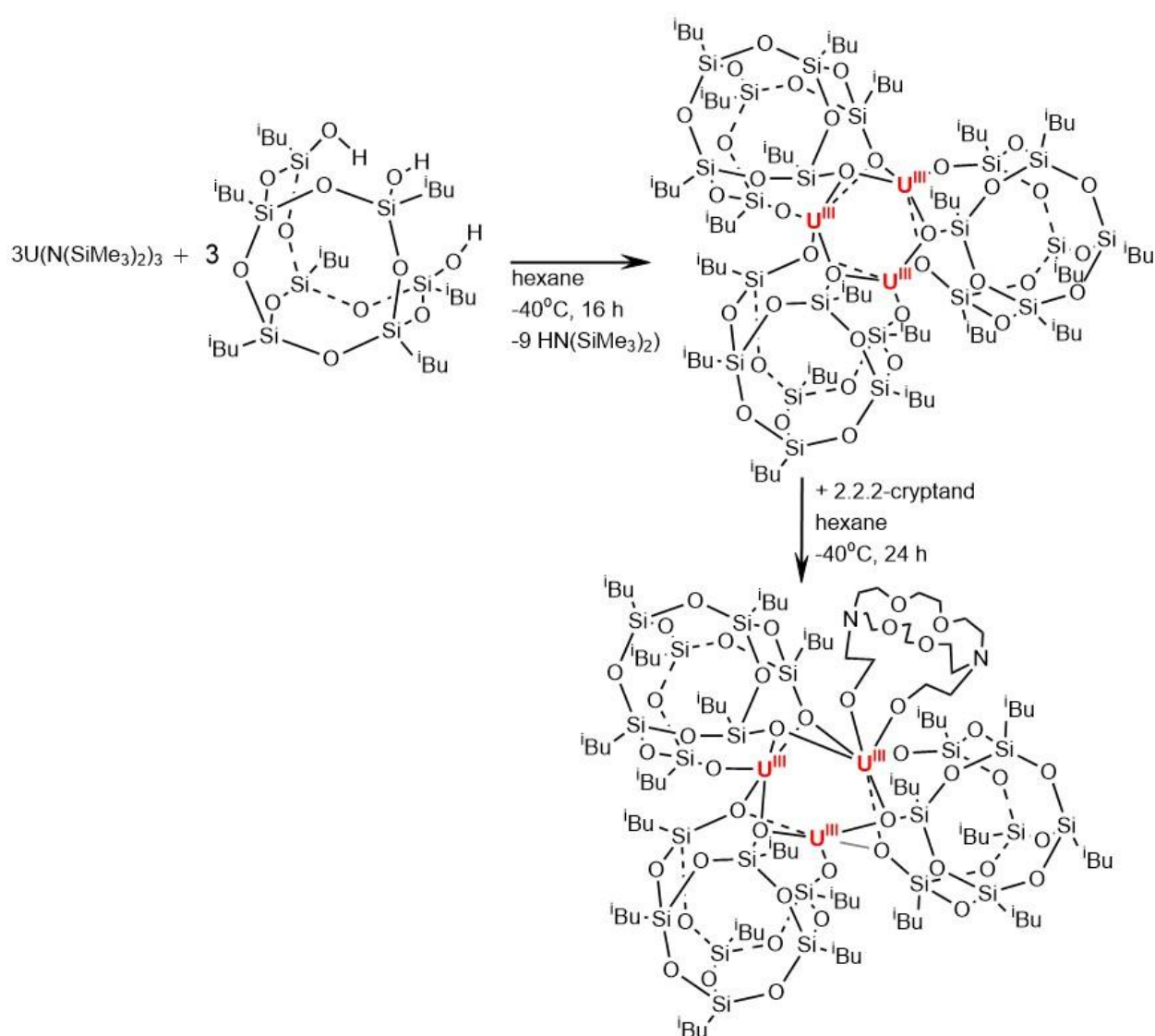


Схема 14. Синтез U-POSS **30-31**.

Кристаллизация позволила получить тримерный комплекс $[(iBu)_7Si_7O_9(O)_3]_3U_3$ **30** (рисунок 15, сверху). Комплекс **30** кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{1}$ и

характеризуется треугольным расположением ионов урана, каждый из которых координирован одним силсесквиоксанным лигандом. В результате три фрагмента $[(i\text{Bu})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{O})_3]\text{U}$ формируют трехядерную архитектуру с центральным фрагментом состава $\text{U}_3(\mu\text{-O})_6$. Три атома кислорода этого фрагмента формируют треугольный узел и находятся выше плоскости, образованной тремя ионами урана. Ещё три атома кислорода находятся ниже этой плоскости. В каждом фрагменте $[(i\text{Bu})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{O})_3]\text{U}$, ион урана координирован тремя терминальными кислородами (силанольных фрагментов) и двумя мостиковыми кислородами (силоксановых фрагментов). Кроме того, каждый ион урана дополнительно координирован двумя терминальными кислородами соседнего силсесквиоксанового лиганда.

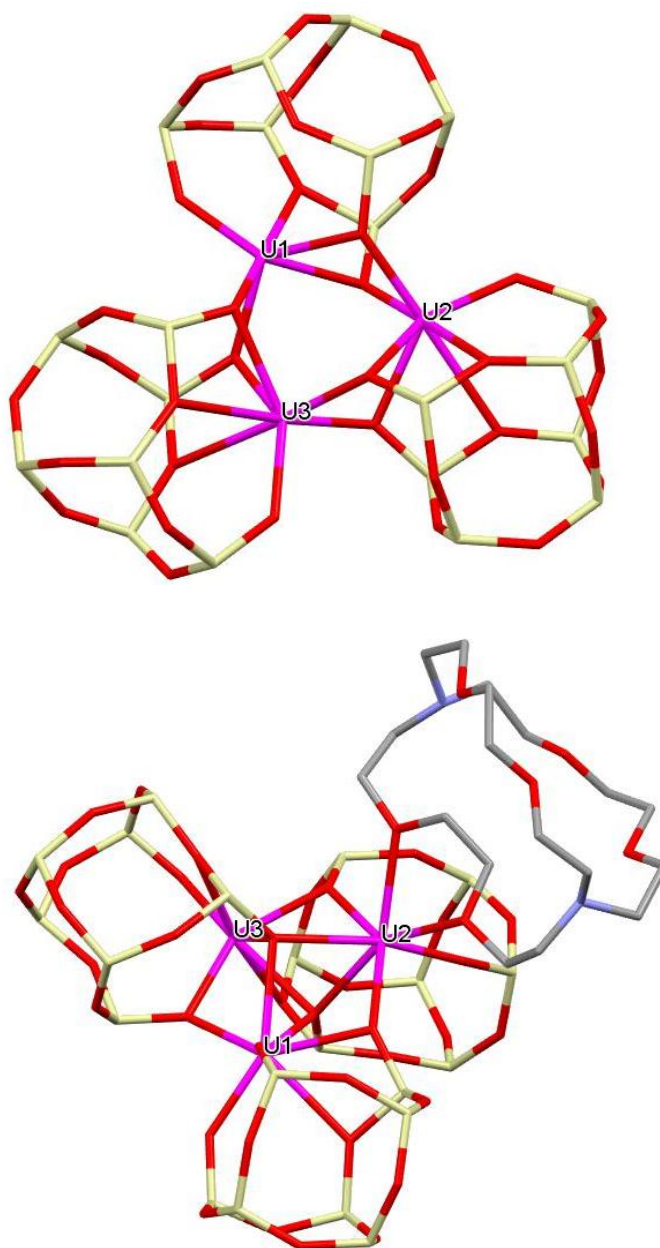


Рисунок 15. Молекулярная структура U-POSS **30** (сверху). Молекулярная структура U-POSS **31** (снизу). Цветовой код: розовый, U; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и сольваты были опущены для ясности.

Комплекс **30** при взаимодействии с 2,2,2-криптаном (1 экв.) образует аддукт $[(iBu)_7Si_7O_9(O)_3]_3U_3$ (crypt-k²-O,O') **31** – первый пример бидентатного криптанда, координированного к иону актинида (рисунок 15, снизу). Комплекс **31** кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{1}$ и характеризуется перестройкой лигандов в сравнении с предшественником **30**, приводящей к образованию центрального узла с топологией $U_3(\mu-O)_3(\mu_3-O)_2$. Формирование этого узла позволяет осуществиться координации с криптаном. Число мостиковых кислорода (пять) отличается от их количества в соединении **30** (шесть), при этом пять мостиковых кислорода в **31** формируют искаженный бипирамидальный полиэдр.

Для исследования влияния строения соединений **30** и **31** на их магнитное поведение, авторы провели SQUID измерения в приложенном постоянном поле 1 Т для температурного диапазона 2–250 К (рисунок 16). При 250 К, комплекс **30** демонстрирует эффективный магнитный момент 4.16 мБ (2.40 мБ на один ион урана), для соединения **31** обнаружено значение 5.12 мБ (2.95 мБ на один ион урана). Оба значения согласуются с ожидаемым для иона урана в степени окисления 3+ [54].

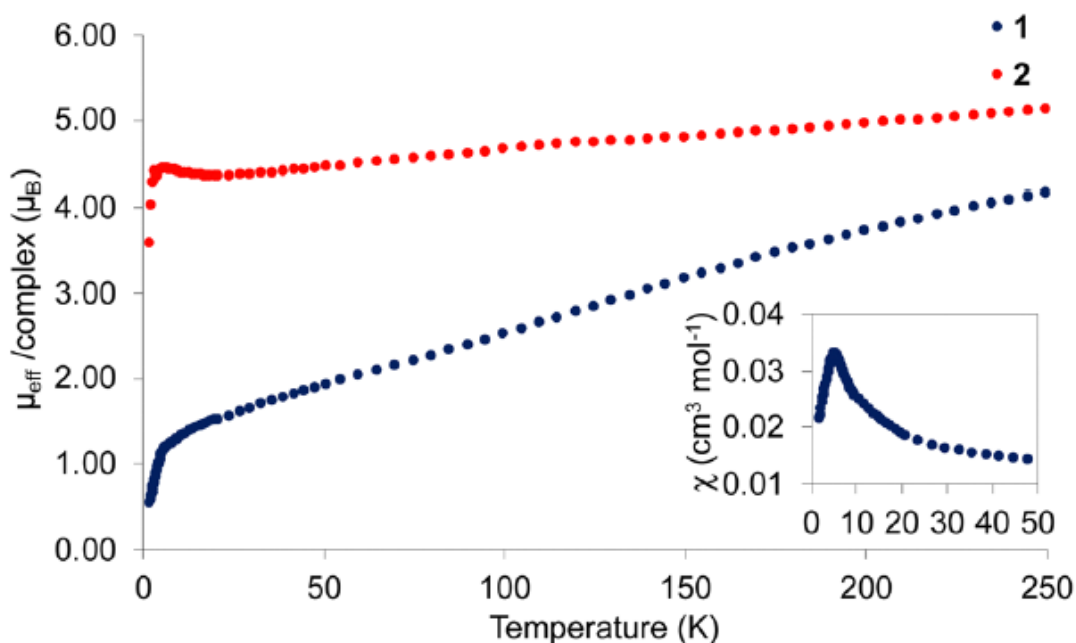


Рисунок 16. Зависимости $\mu_{эфф}$ от температуры для соединений **30** и **31**. Вставка – зависимость χ от T для соединения **30** (низкотемпературный диапазон).

При охлаждении комплексы демонстрируют различное поведение. Соединение **31** характеризуется монотонным снижением магнитного момента до значения 4.35 мБ (2.51 мБ на один ион урана) при 15 К, за которым следует резкое падение до 3.58 мБ (2.07 мБ на один ион урана) при 2 К. Наблюдаемое поведение схоже с наблюдавшимся для моноядерных комплексов U(III) [55, 56], это указывает на отсутствие взаимодействий между тремя ионами урана в

соединении **31**. В свою очередь, для соединения **30**, при охлаждении магнитный момент практически монотонно снижается до 6 К (1.15 мБ на комплекс, 0.67 мБ на один ион урана), за которым следует резкое снижение до значения 0.54 мБ (0.31 мБ на один ион урана) при 2 К. Наблюдаемое низкое значение магнитного момента, с значением χT , стремящимся к нулю при низкой температуре, указывает на присутствие немагнитного основного состояния. Это поведение редко встречается в системах с нечетным количеством неспаренных электронов и было описано только для одного U_3 - [57, 58] и нескольких Du_3 -комплексов [59, 60]. Наличие резкого максимума восприимчивости (при 6 К) на кривой зависимости χ от T указывает на антиферромагнитное спаривание при низкой температуре. Наблюдаемое поведение может быть объяснено либо присутствием суперобменных взаимодействий через мостиковые атомы кислорода, либо вкладом прямого обменного взаимодействия (при учете коротких U–U расстояний в комплексе **30**). Кроме того, соединение **30** позволило исследовать необычную реакционную способность трехъядерной U(III) системы.

Растворы комплекса **30** в ТГФ взаимодействуют с N_2 at $-40^\circ C$ в присутствии избытка KC_8 (10 экв.), что приводит к изменению окраски раствора в течение нескольких дней. Обработка реакционной смеси раствором HCl (2M) в Et_2O при $-80^\circ C$ привела к образованию NH_4Cl (2.0 экв. на тримерный комплекс). Проведение аналогичного взаимодействия с $^{15}N_2$ успешно привело к образованию $^{15}NH_4Cl$. Наблюдаемая стехиометрия (две образующиеся молекулы NH_3 на комплекс) позволяет предположить связывание одной молекулы азота с каждым тримером U(III).

Примечательно, что получение самого комплекса **30** может сопровождаться получением соединений с более высокой нуклеарностью. Аналитически чистый комплекс **31** доступен с выходом 19%. При попытках его получения с более высоким выходом, в частности, были выделены несколько монокристаллов тетраядерного соединения $[(iBu)_7Si_7O_9(O)_3]_4U_4$ **32** (рисунок 17). К настоящему времени способы получения аналитически чистого комплекса **32** остаются неизвестными.

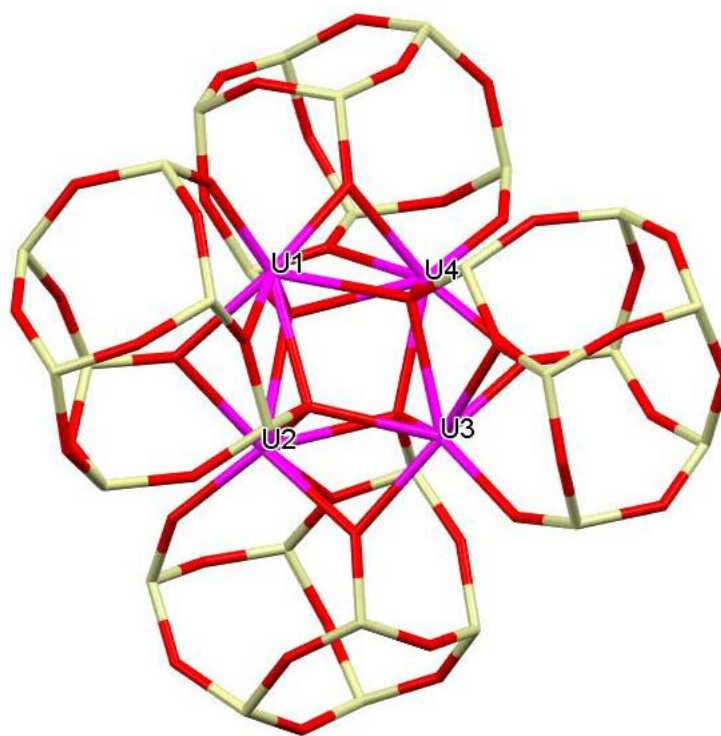


Рисунок 17. Молекулярная структура U-POSS **32**. Цветовой код: розовый, U; жёлтый, Si; красный, O. Атомы водорода и сольваты были опущены для ясности.

Глава 2.2 Каркасные металлосилесквиоксаны, получаемые при использовании реакций самосборки

2.2.1 Соединения металлов 1 группы

2.2.1.1 Соединения лития

В работе группы Жанга и Янга [61] описывается реакция самосборки кубанового литийизобутилсилесквиоксана $[(i\text{Bu})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{O})_3]\text{Li}_3$ **32** исходя из изобутилтриэтоксисилана (схема 15). Молекулярная структура соединения **32** (рисунок 18) установлена методами масс-спектрометрии и РСА.

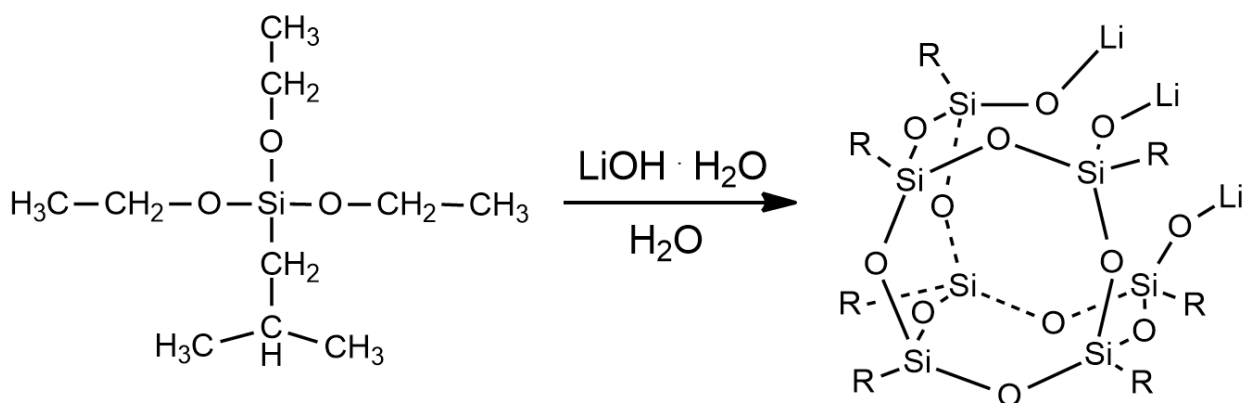


Схема 15. Синтез Li-POSS **32**.

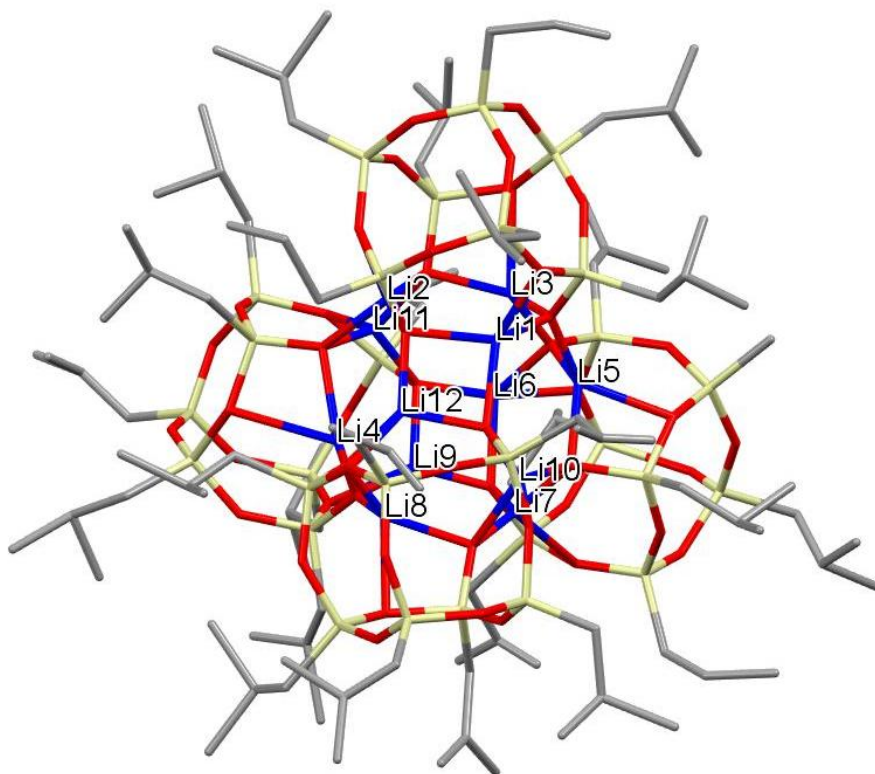


Рисунок 18. Молекулярная структура Li-POSS **32**. Цветовой код: синий, Li; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода были опущены для ясности.

Примечательно, что более ранняя работа группы проф. Унно [62] рассматривает аналогичное соединение (рисунок 19).

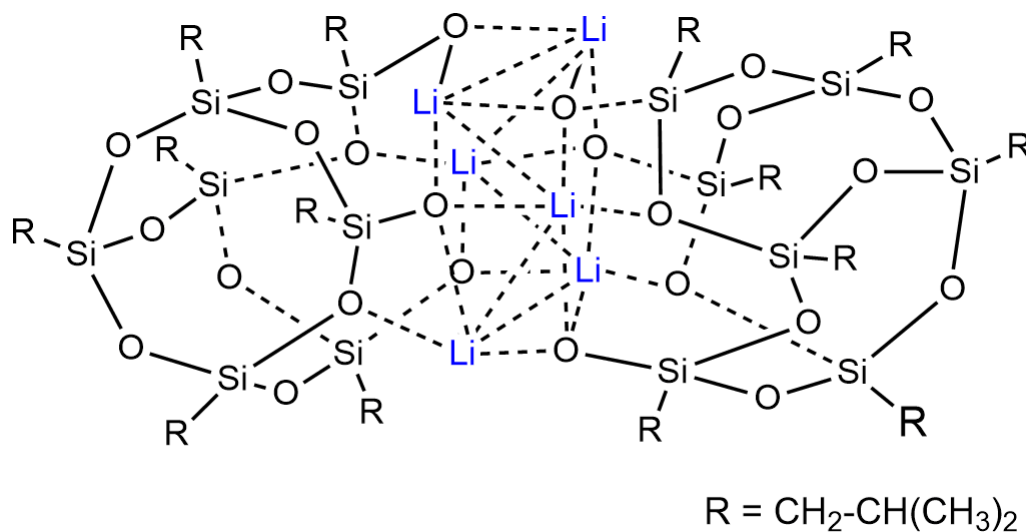


Рисунок 19. Димерное строение Li-POSS **32**.

В этом случае, по данным масс-спектрального исследования, соединение **32** представляет собой димер. Эти результаты отличаются от представленных группой проф. Жанга и Янга [61], приписавших соединению тетрамерное строение. Близкое совпадение структурных параметров для соединения **32** и комплекса, опубликованного ранее (полученного на основе кубанового исходного реагента) [63] позволяет предположить, что речь идет об одной и той же структуре.

Авторы [61] обнаружили эффективность соединения **32** для улучшения механических (прочности на изгиб) и антипиреновых свойств эпоксидных смол. Кроме того, в работе группы проф. Ли и Сонга [64] использовали пиролиз соединения **32** для получения ультратонких пористых углеродных 3D нанослоистых архитектур (PCNS). Было показано, что при использовании в качестве анодного материала в Na-ионных батареях, PCNS позволяет достичь емкости $230.5 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $10 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$. Кроме того, Na-ионный конденсатор, полученный при использовании PCNS, позволяет получить очень высокую плотность энергии: $137 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ при $3454 \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Этой же группой [65] при использовании пиролиза соединения **32** получены сферообразные SiOC/C архитектуры. При использовании в качестве анода для Li-ионных батарей, такие SiOC/C сферы демонстрируют высокую начальную кулоновскую эффективность (~80%) и хорошую циклическую стабильность после 500 циклов. Кроме того, ячейка, состоящая из LiCoO₂ (катод) и SiOC/C сфер (анод) демонстрирует высокую плотность энергии и неплохую циклическую стабильность.

Наконец, публикация группы Кина [66] описывает POSS **33**, который, согласно приведенной авторами структуре, обладает составом $[(\text{Ph})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_2\text{O}]\text{Li}$ (рисунок 20). К сожалению, публикация не содержит описание синтеза и характеристики этого соединения.

Авторами обнаружена эффективность соединения **33** для улучшения механических и антипиреновых свойств винилэфирной смолы.

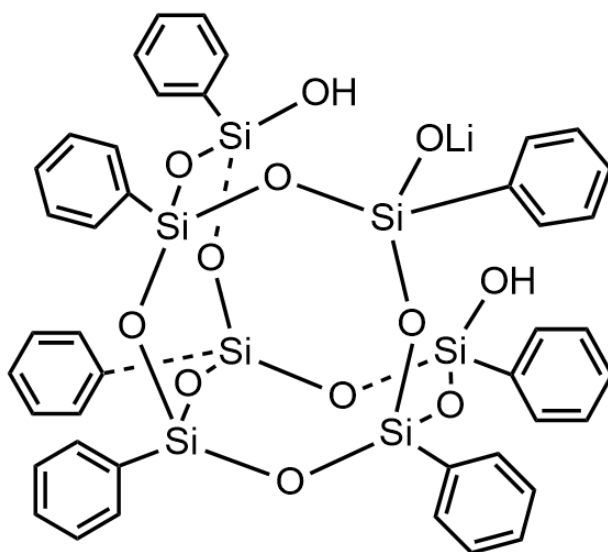


Рисунок 20. Строение Li-POSS **33**.

2.2.1.2 Соединения натрия

Также группой Янга [67] получен POSS **34** состава $[(\text{Ph})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_2\text{O}]\text{Na}$ (схема 16). Предложенная авторами структура соединения хорошо согласуется с результатами масс-спектрального исследования. Использование соединения **34** для улучшения антипиреновых свойств эпоксидных смол позволило отметить снижение скорости выделения тепла и CO, а также плотности дыма.

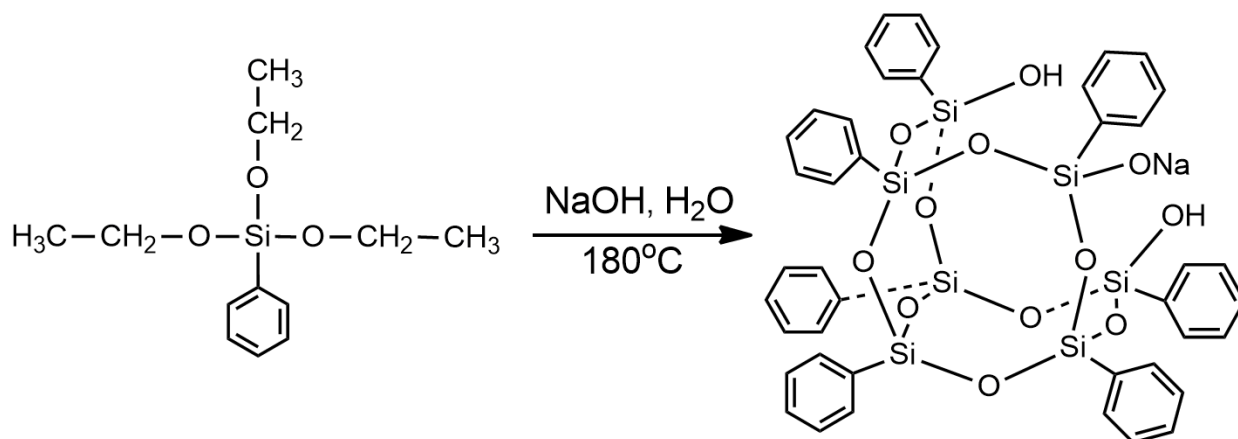


Схема 16. Синтез Na-POSS **34**.

2.2.1.3 Соединения калия

В единственной работе, посвященной этим соединениям, публикации Жанга и Янга [68] обсуждается щелочной (KOH) гидролиз фенилтриэтоксисилана (схема 17), приводящий к полидисперсному продукту **35**. Масс-спектральный анализ показывает сложное распределение калийфенилсилоксанолятов по группам соединений с четным и нечетным количеством атомов кремния.

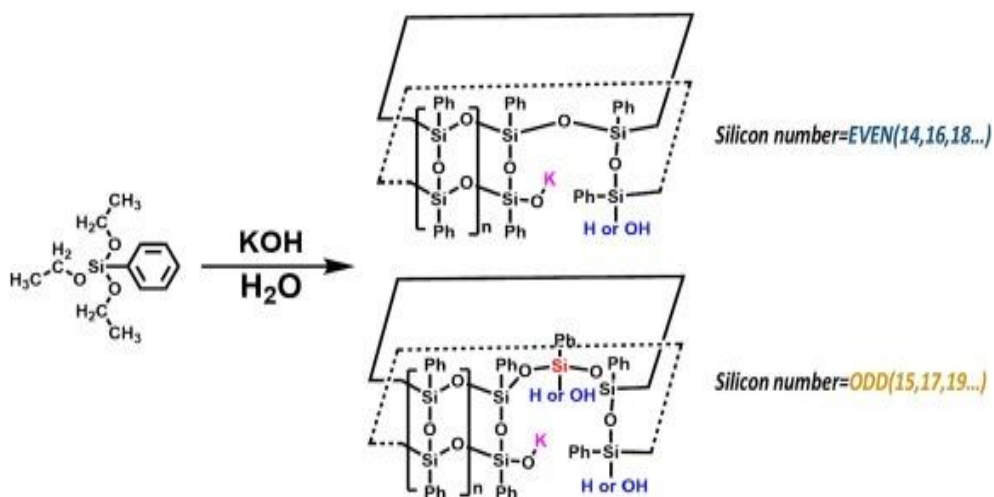


Схема 17. Синтез K-POSS **35**.

Авторы предложили (рисунок 21) детальный анализ пиков для продуктов с составом Si_{14} и Si_{15} . Полученные результаты объясняют наличие нескольких сигналов (4-5 пиков) и для продукта Si_{14} и Si_{15} присутствием нескольких структур с различным количеством групп $\text{Si}-\text{H}$ и $\text{Si}-\text{OH}$, а также возможностью разрыва группы $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в циклическом силоксановом фрагменте. Для продукта **35** авторами установлены высокая термическая стабильность и ярко выраженный эффект вспучивания при нагревании, что указывает на перспективы использования **35** при создании полимерных композитов.

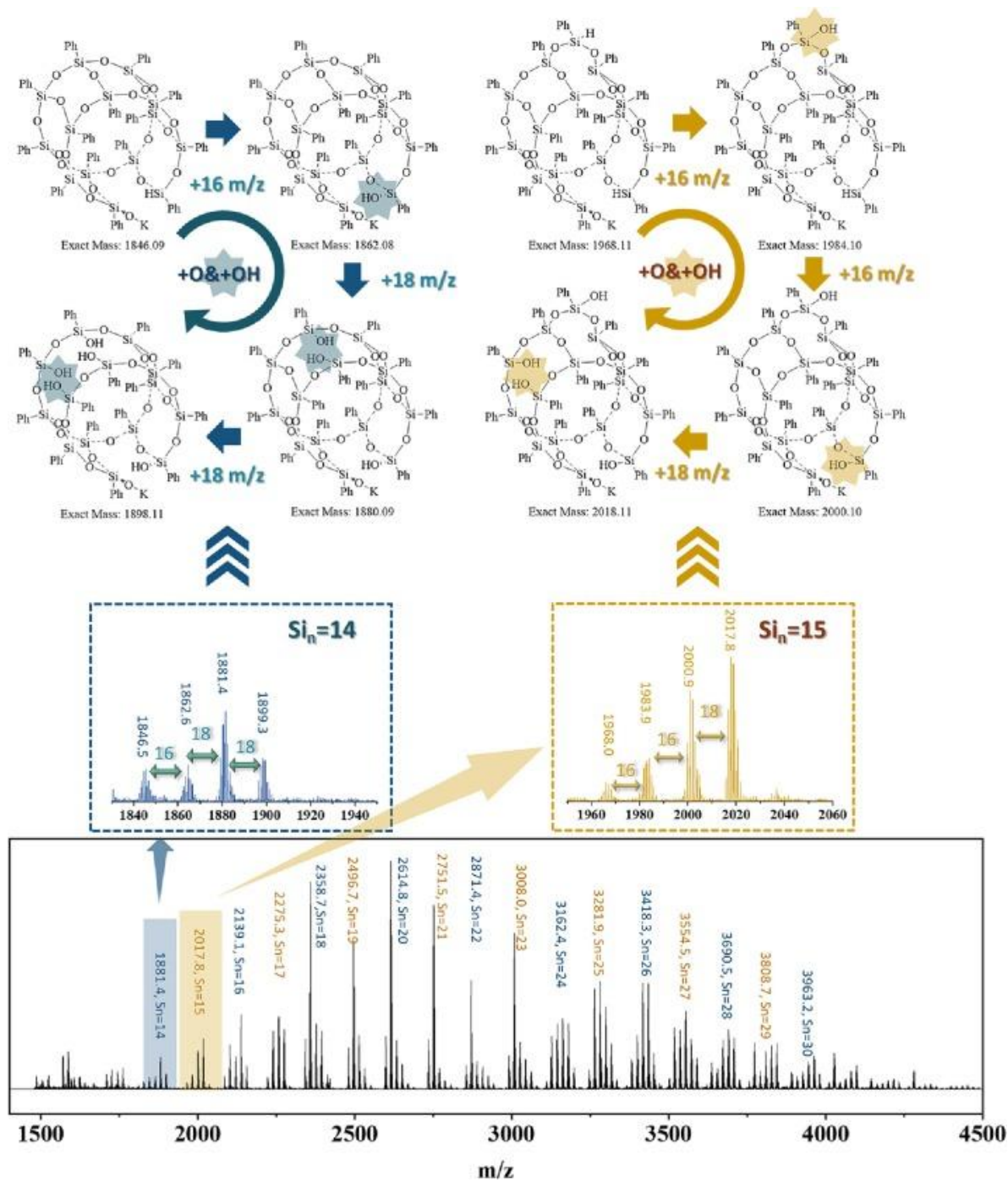


Рисунок 21. Масс-спектральное исследование K-POSS 35 и структуры для фракций состава Si_{14} и Si_{15} .

2.2.2 Соединения металлов 5 группы

2.2.2.1 Соединения ванадия

Эта группа соединений представлена единственной публикацией группы Шенга, Хуанга и Суня [69]. В работе описывается применение сольватотермального синтеза, позволившего получить два типа ванадийфенилсилсесквиоксанов: шестиядерного комплекса с циклическими гексазвенными лигандами $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})^{6-}_2(\text{VO})^{2+}_6\text{Cl}^{1-}][\text{Me}_2\text{NH}_2]^{1+}\cdot\text{DMF}$ **36** (рисунок 22, сверху) и четырнадцатиядерного комплекса с ациклическими димерными лигандами $[(\text{Ph}_2\text{Si}_2\text{O}_5)^{4-}_4(\text{VO})^{3+}_5(\text{VO})^{2+}_9(\text{O})^{2-}_8\text{Cl}^{1-}]$ **37** (рисунок 22, снизу).

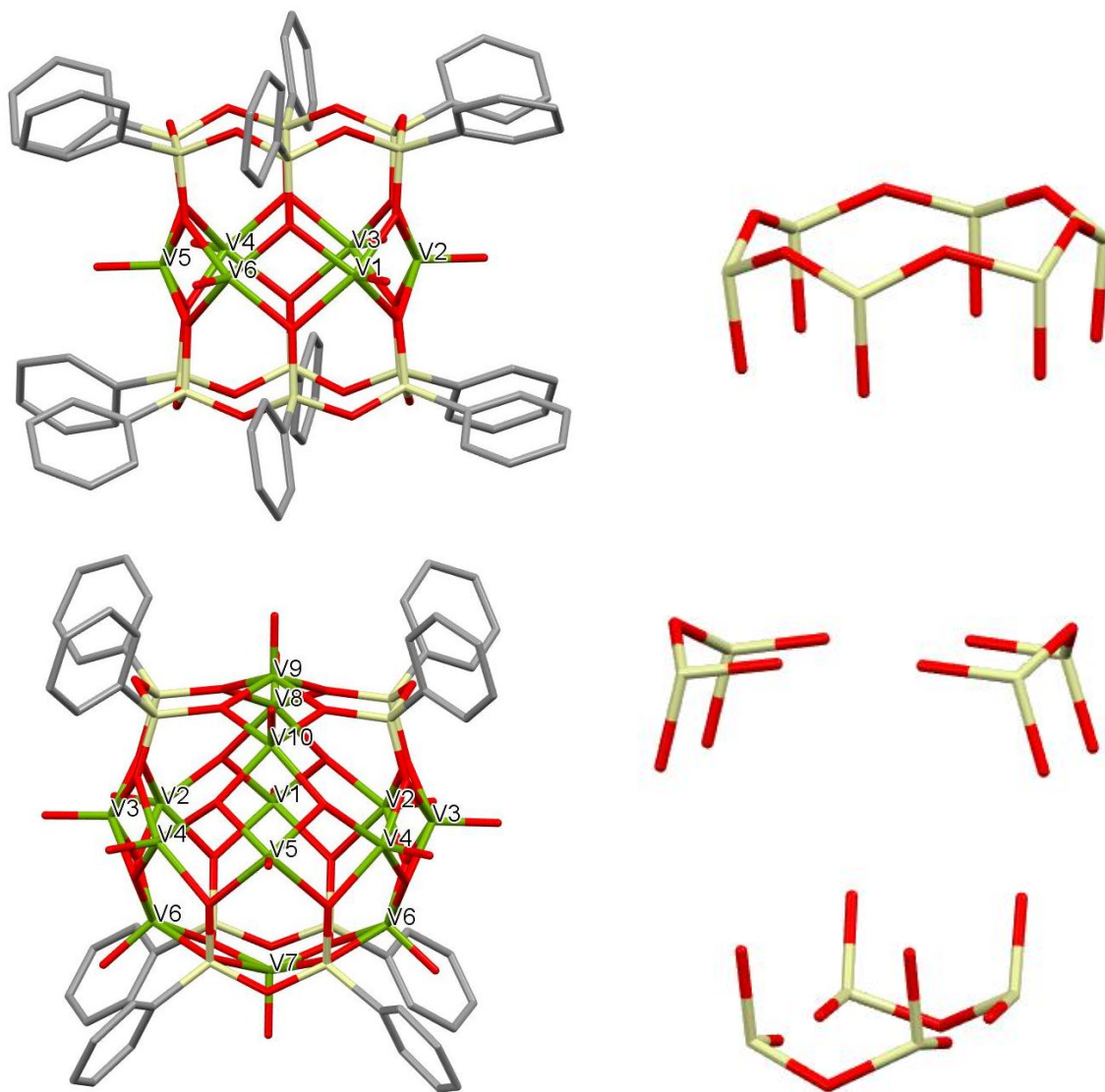


Рисунок 22. Молекулярная структура $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{VO})_6\text{Cl}][\text{Me}_2\text{NH}_2]\cdot\text{DMF}$ **36** (сверху, слева). Гексамерный циклический лиганд в соединении **36** (сверху, справа). Молекулярная структура $[(\text{Ph}_2\text{Si}_2\text{O}_5)_4(\text{VO})_5(\text{VO})_9(\text{O})_8\text{Cl}]$ **37** (снизу, слева). Димерные ациклические лиганды в соединении **37** (снизу, справа). Цветовой код: зелёный, V; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Строение обоих комплексов принципиально отличается от известных ранее кубановых ванадийсилескквиоксанов [28, 70, 71, 72, 73]. Строение соединения **36** можно сопоставить с классическими сэндвичевыми металлосилескквиоксанами с нуклеарностью M^{II}_6 [17] (за исключением нахождения ионов ванадия в **36** в составе оксофрагментов со степенью окисления V^{IV}). В свою очередь, V^{IV} -соединение **37** обладает необычным строением – структура комплекса включает исключительно ациклические Si_2 -лиганды, что позволяет реализоваться рекордно высокой нуклеарности V_{14} . Более доступный и устойчивый комплекс **36** был применен как гетерогенный катализатор получения в мягких условиях важного класса гетероциклов, хиназолинонов, исходя из 2-аминобензамида и широкого круга альдегидов. Соединение **36** продемонстрировало возможность повторного использования (в течение шести циклов) без снижения высокой активности и селективности.

2.2.3 Соединения металлов 7 группы

2.2.3.1 Соединения марганца

В работе группы Загодича и Суня [74] описано получение комплекса $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Mn}^{\text{II}}_6\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Na}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{Ph}_3\text{Si}_3\text{O}_7)_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{DMF})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ **38** (рисунок 23) обменной реакцией между ацетатом марганца(II) и фенилсилоксанолятом натрия.

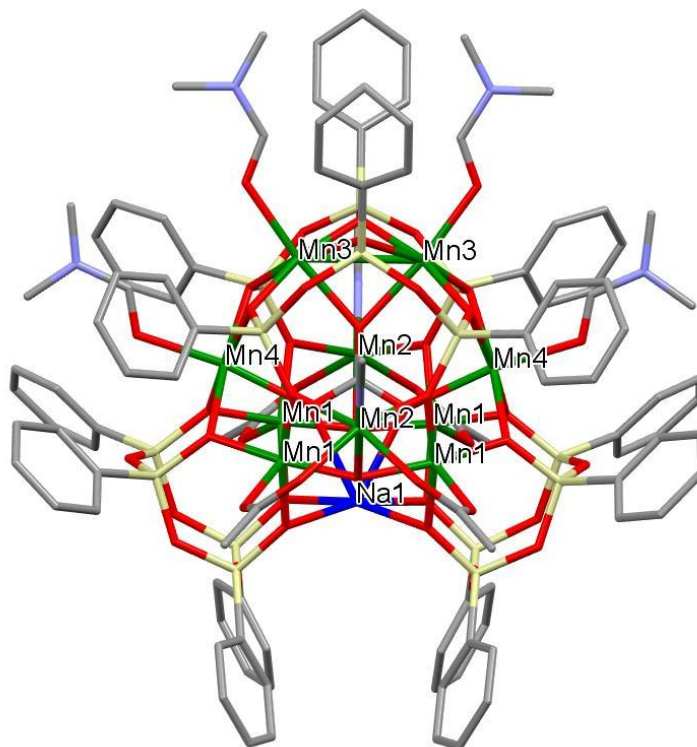


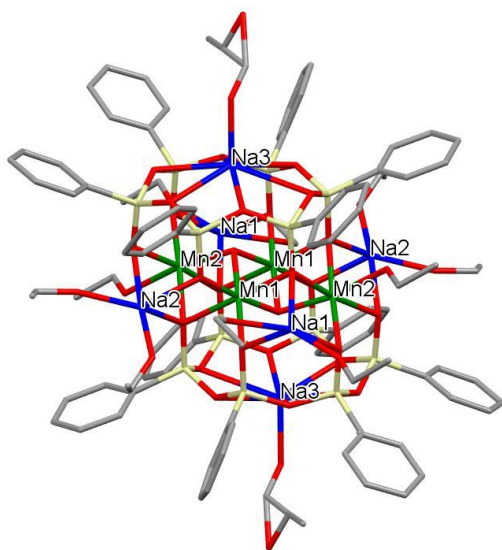
Рисунок 23. Молекулярная структура

комплекса $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Mn}^{\text{II}}_6\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Na}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{Ph}_3\text{Si}_3\text{O}_7)_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{DMF})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ **38**. Цветовой код: зелёный, Mn; синий, Na; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

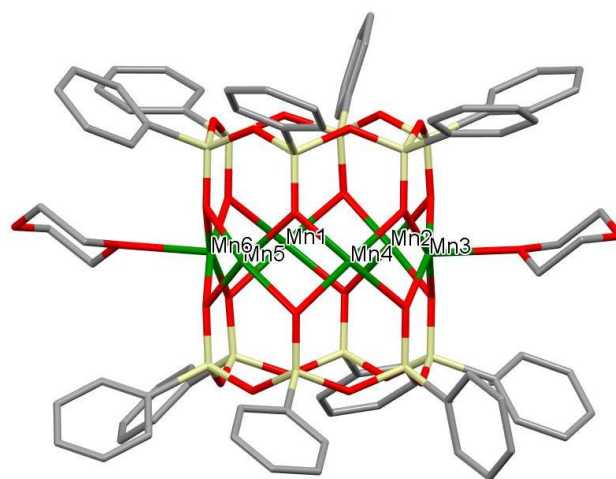
В состав комплекса входят ионы марганца в разных степенях окисления (Mn^{II} и Mn^{III}), которые проявляют сильные антиферромагнитные взаимодействия. Более того, пленка на основе соединения **38** проявляет фотоэлектрическую активность, что указывает на ее большой потенциал применения в качестве полупроводника для фотоэлектрических преобразователей.

Семейство Mn-фенилсилсесквиоксанов было получено нашей группой с помощью удобных реакций самосборки, включая комплексообразование с 1,10-фенантролином [75]. Соединение $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Na})_6(\text{Mn}^{2+})_2(\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_2(\text{EtOH})_9(\text{MeOH})_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_{3/2}\} \cdot 2\text{EtOH}$ **39** представляет, наряду с комплексом **38**, необычную структуру, включающую ионы металлов с «тройным набором» степеней окисления - Na(I)/Mn(II)/Mn(III) (рисунок 24, сверху, слева). Кроме того, это первый пример марганецсилсесквиоксана с искаженно сэндвичевой геометрией, содержащей два циклических лиганда состава $[\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12}]^{6-}$. При этом четыре атома марганца образуют внутренний ромбообразный фрагмент, а четыре атома натрия формируют внешний

прямоугольный узел. Соединение **40** $\{[(\text{PhSiO}_2)_+]_2(\text{Mn}^{2+})_6\text{Cl}(\text{1,4-dioxane})_3(\text{H}_2\text{O})_3\}[\text{Na}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{0.875}(\text{H}_2\text{O})_{5.125}] \cdot 0.75\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ образует более классическую структуру гексаядерной призмы (рисунок 24, сверху, справа) с двумя лигандами $[\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12}]^{6-}$. Внутренняя полость каркаса инкапсулирует $\mu_6\text{-Cl}^-$ анион, электронейтральность комплекса реализуется за счет присутствия внешнесферного катиона натрия. Комплекс $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Na}_2\text{Cl}(\text{1,10-phenanthroline})(\text{Py})_2(\text{DMF})_{2.5}] \cdot 1.25\text{DMF}$ **41**, также как и соединения **39-40**, характеризуется наличием трёх типов металлов (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Na^+) (рисунок 24, по центру). Примечательно, что в отличие от соединения **40**, инкапсулированный ион хлора координирован исключительно к центрам Mn^{3+} . Соединение $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Cl}(\text{OH})(\text{1,10-phenanthroline})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2.33\text{EtOH}$ **42** реализует меньшую (по сравнению с соединениями **40-41**) пентаядерную призму (рисунок 24, снизу, слева) с пентамерными лигандами $[\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10}]^{5-}$. Вследствие меньшего размера каркаса, в структуре **42** хлорид-анион располагается во внешней сфере комплекса, в внутренняя полость инкапсулирована гидроксил-анионом. Соединение $\{[(\text{PhSiO}_2)_4]_2(\text{Mn}^{2+})_2(\text{Mn}^{3+})_2(\text{OH})_2(\text{1,10-phenanthroline})_4\} \cdot 9/2\text{DMF}$ **43** представляет собой необычную «разорванную» структуру (рисунок 24, снизу, справа), содержит два четырехзвенных $[(\text{PhSiO}_2)]_4^{4-}$ цикла и четыре иона марганца. При этом, два иона Mn^{2+} связывают два лиганды через мостиковые кислороды, а два иона Mn^{3+} являются терминальными центрами, координированными 1,10-фенантролином и гидроксидом.



39



40

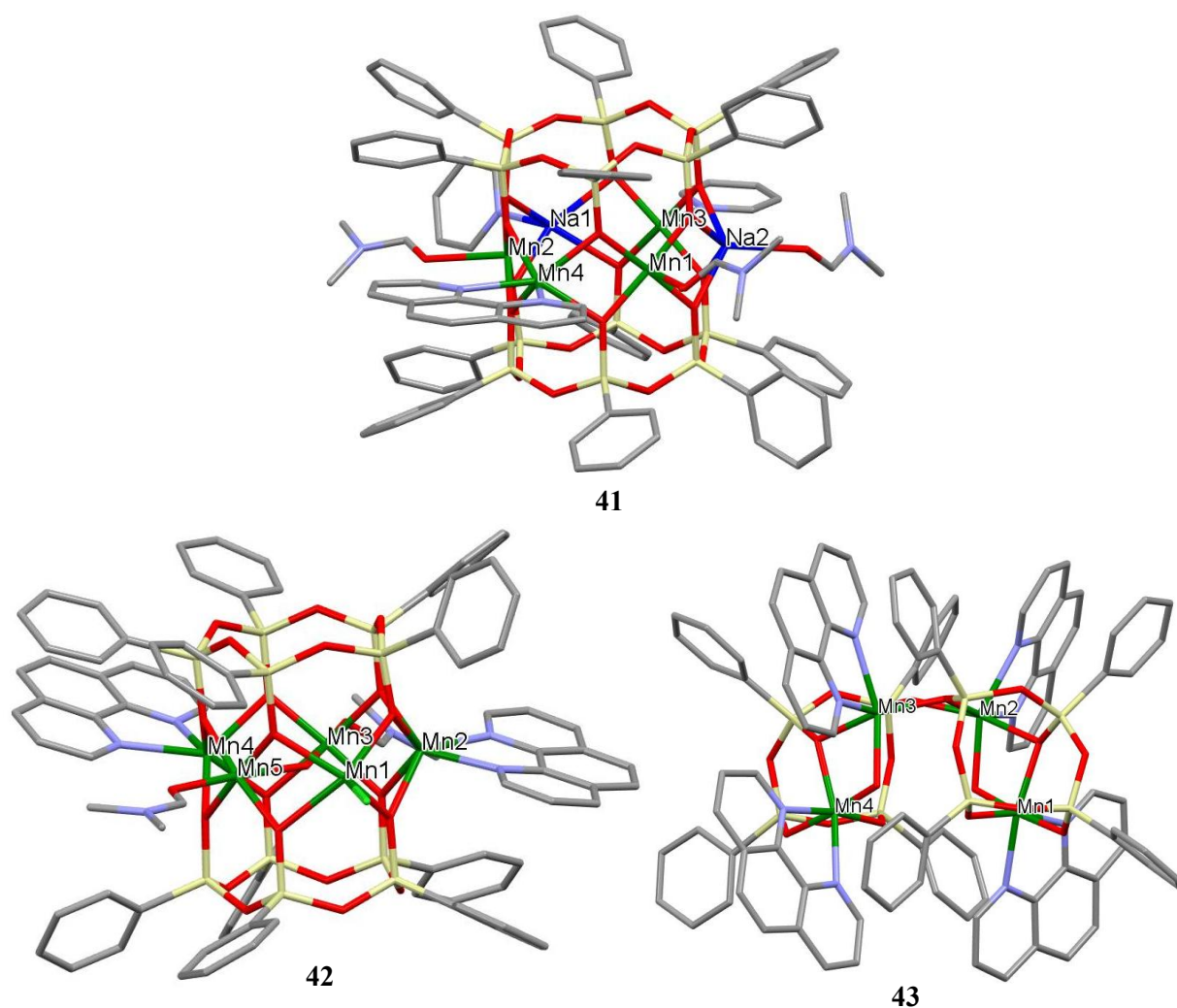


Рисунок 24. Молекулярная структура марганецсодержащих комплексов **39–43**. Цветовой код: зелёный, Mn; синий, Na; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Комплексы тестировались в процессах окислительного амидирования спиртов и альдегидов с амингидрохлоридами под воздействием пероксида (TBHP, *tert*-Butyl hydroperoxide). Соединения **39** и **40** показали высокую эффективность в модельном взаимодействии фенилкарбинола и циклогексиламина (выход целевого продукта достигал 84% и 79%). Другие марганецсодержащие катализаторы (MnO, MnO₂, Mn(CO)₅Br, MnCl₂) давали более низкие выходы (39–59%). Комплексы **41–43** менее активны, в сравнении с соединениями **39–40**, что объясняется стерическими затруднениями, вносимыми фенантролиновыми лигандами.

Другая группа каркасных марганецсодержащих силсесквиоксанов, [(Ph₄Si₄O₈)₂Mn^{III}₂Mn^{II}₂(OH)₂(bphen)₄]·6.25DMF **44**, (Ph₇Si₇O₁₃)₂Mn^{III}₄Mn^{II}₂Li₂(MeCOO)₂(O)₂(OH)₂(bphen)₄]·4(Me₂CO)·2(C₅H₁₂) **45**, [(Ph₇Si₇(DMF)₄O₁₃)(Ph₅Si₅O₁₀)Mn^{III}₂Mn^{II}₂Na(OH)(bphen)]·3DMF **46** (рисунок 25) была получена за счет комплексообразования с батофенантролином (4,7-дифенил-1,10-фенантролином) [76].

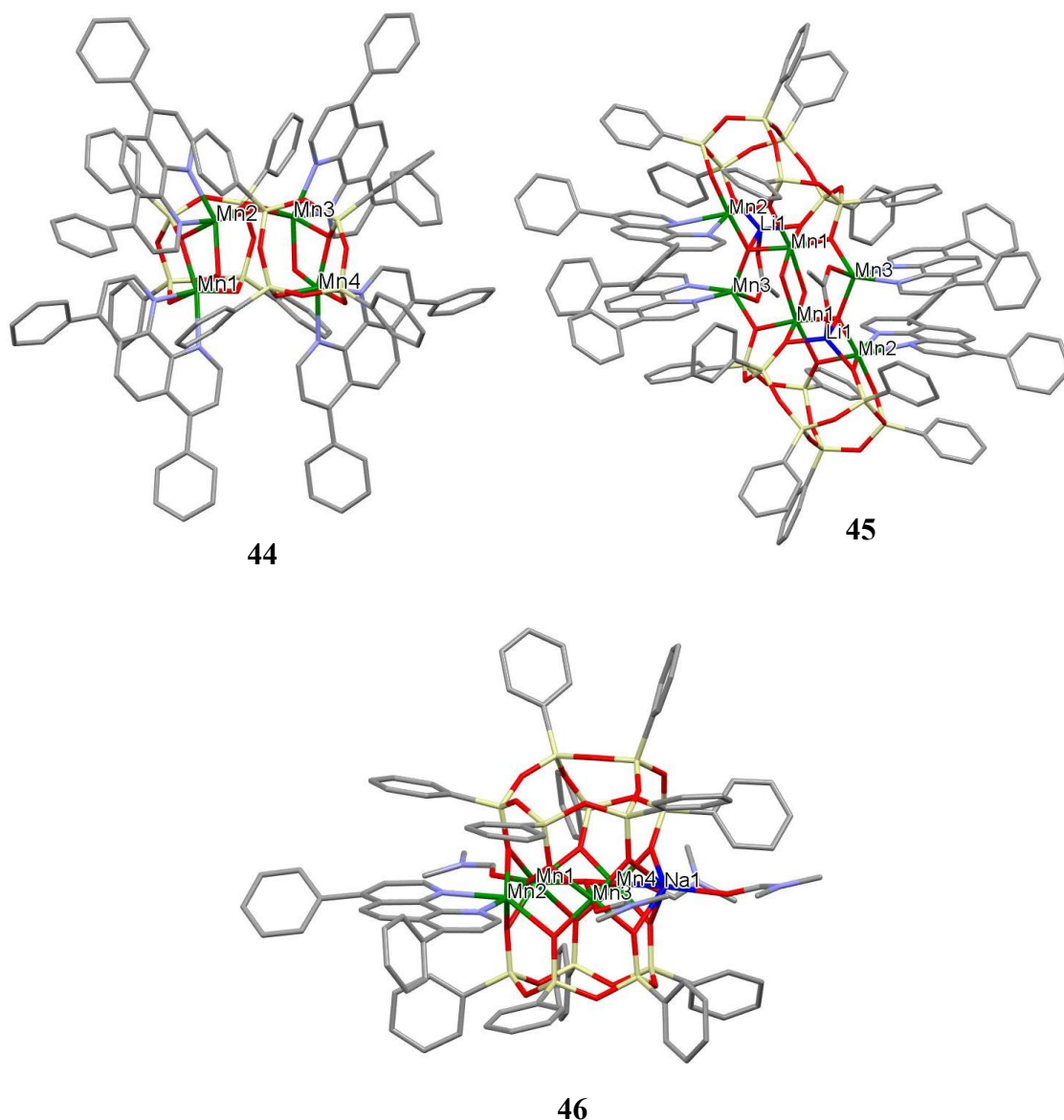


Рисунок 25. Молекулярная структура марганецсодержащих комплексов **44–46**. Цветовой код: зелёный, Mn; синий, Na; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Комплекс **44** – абсолютный аналог соединения **43**, за исключением природы N,N-лиганда. Соединение **45** характеризуется уникальной нуклеарностью $\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Li}_2$ и содержит два конденсированных лиганда ($\text{Ph}_7\text{Si}_7\text{O}_{13}$). Строение лигандов также примечательно – несмотря на формальную схожесть составов, лиганды в **45** не аналогичны кубановым производным, описанным в главе 2.1, а представляют собой продукт конденсации двух циклических фрагментов – четырех- и пятичленного. В состав соединения **45** также входят шесть компонент, служащих для уравнивания зарядов в комплексе: две HO^- группы, две O^{2-} группы и два ацетатных фрагмента. Также весьма необычно строение комплекса **46**, включающего циклический $(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})^{5-}$ и конденсированный $(\text{Ph}_7\text{Si}_7\text{O}_{13})^{5-}$ лиганды. Последний отличается от

Si₇-лиганда в **45** менее искаженной геометрией. Инкапсулированный гидроксил-анион координирован тремя ионами марганца и ионом натрия, оставшийся ион марганца(II) хелатирован батофенантролиновым лигандом. Комплекс **46** катализирует реакцию циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам в отсутствие растворителя с образованием циклических карбонатов с хорошими (до 99%) выходами. Также комплексы **44-46** были испытаны *in vitro* на фунгицидную активность против семи классов фитопатогенных грибов, превосходящую активность коммерческого фунгицида триадимефона.

В ещё одной работе нашей группы [77] показана высокая эффективность применения ацетоновых сольватов при получении Mn-фенилсилсесквиоксановых каркасов. Получены с большими выходами аналоги выше описанных соединений: [(Ph₆Si₆O₁₂)₂Mn^{III}₃Mn^{II}Na₂Cl(phen)(DMF)₄(acetone)]·2(acetone) **47** (см. **41**), [(Ph₄Si₄O₈)₂Mn^{III}₂Mn^{II}₂(OH)₂(phen)₄]·5.5(acetone) **48** (см. **41**) (рисунок 26, сверху). Кроме того, получены первые примеры комплексов с пиразином, [(Ph₆Si₆O₁₂)₂Mn^{III}₃Na₃(pyrazine)_{2.5}(acetone)_{2.5}(H₂O)_{1.75}] **49**, и с 3,5-диметилпиразолом [(Ph₆Si₆O₁₂)₂Mn^{III}₃Na₃(dmpz)₃(acetone)₃(H₂O)] **50** (рисунок 26, снизу).

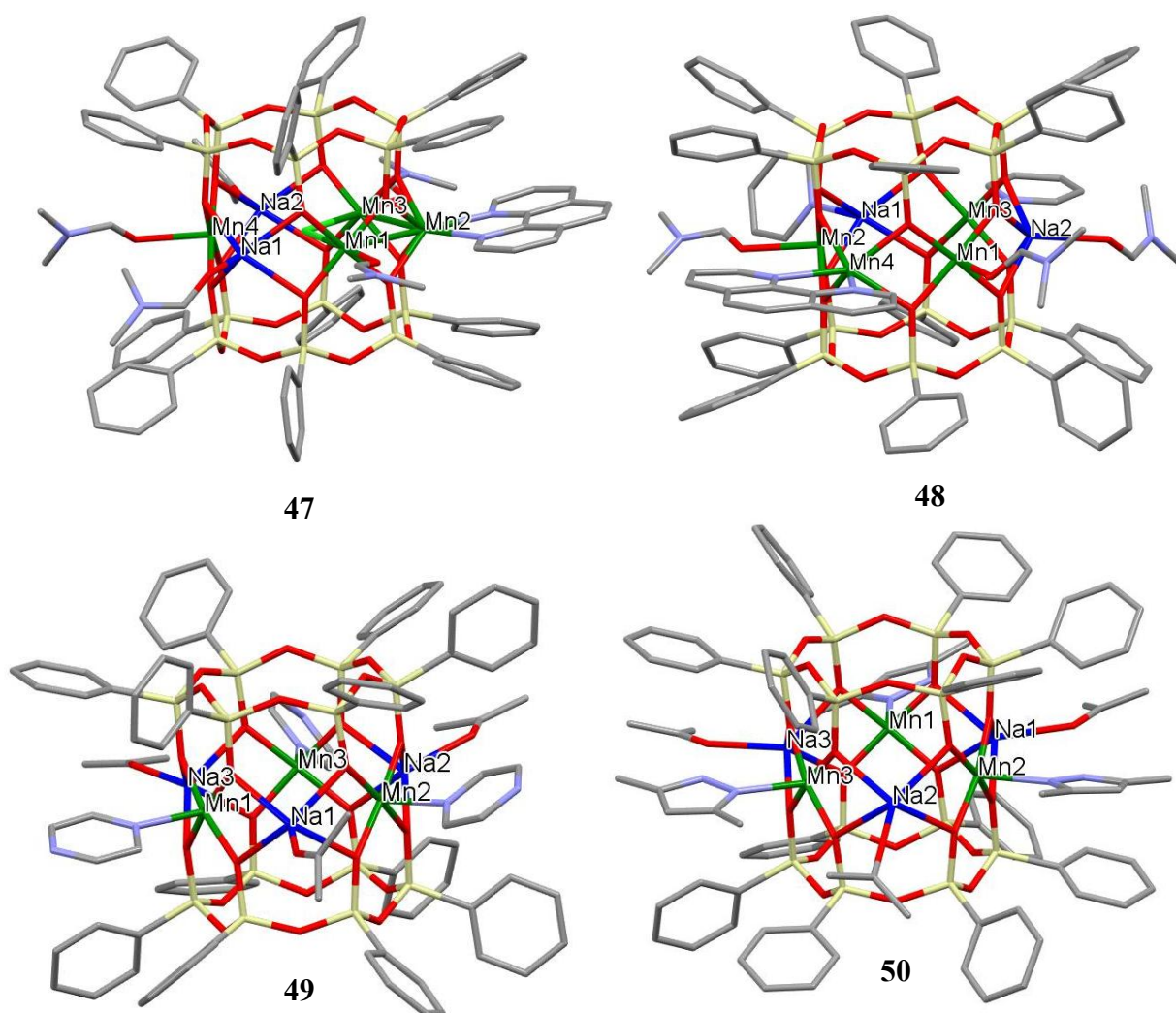


Рисунок 26. Молекулярная структура марганецсодержащих комплексов **47-50**. Цветовой код: зелёный, Mn; синий, Na; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Призматические соединения **49** и **50** характеризуются необычной нуклеарностью Mn_3Na_3 , с чередованием ионов марганца и натрия в центральном поясе. При этом наблюдается полное окисление исходных ионов Mn(II) до Mn(III). Ионы марганца в **49-50** содержат соответствующие N-лиганды и проявляют антиферромагнитное взаимодействие. Была исследована каталитическая активность соединения **50** в процессе окисления летучих органических соединений (ЛОС) на примере толуола. Было установлено, что разработанный протокол позволяет наблюдать эффективное окисление (суммарный выход 54%) с 70% селективностью по бензальдегиду, в то время как описанные ранее подходы демонстрировали большую селективность по бензойной кислоте.

Рисунок 27. Молекулярная структура Fe-содержащих силсесквиоксан/ацетилацетонатных комплексов **51-53**. Цветовой код: зелёный, Fe; синий, М (М = Li для **51**, Na для **52**, K для **53**); жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода были опущены для ясности.

Показано, что структура каркасных соединений изменяется при варьировании природы дополнительных щелочных металлов, при этом каждый ион железа во всех случаях содержит два асас лиганда. Комплекс **51** с нуклеарностью Fe_2Li_2 включает редкий конденсированный Si_6 -силсесквиоксан, при этом три иона металла ($\text{Fe}\dots\text{Li}\dots\text{Fe}$) формируют практически линейный фрагмент. В свою очередь, сэндвичевый комплекс **52** с нуклеарностью Fe_4Na_4 характеризуется чередованием металлов в центральном поясе (см. **49-50**) содержит два тетрамерных ($\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8$) цикла, а в случае калийсодержащего соединения происходит «сжатие каркаса», с образованием комплекса **53**, с ядерностью Fe_3K_3 и двумя циклами состава ($\text{Ph}_3\text{Si}_3\text{O}_6$). Лиганды последнего типа - первое наблюдение предельно малых тримерных силсесквиоксановых лигандов в составе каркасных металлосилсесквиоксанов. Комплекс **52** демонстрирует рекордно высокую активность в окислении инертных алканов пероксидами (выход оксигенатов 55% при окислении циклогексана). Соединение **52** также эффективно в катализе циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам, с образованием циклических карбонатов с хорошими выходами (58-96%).

2.2.5 Соединения металлов 9 группы

2.2.5.1 Соединения кобальта

В работе группы Гупта, Загодича и Суня [79] описан октаядерный Со-силсесквиоксанный кластер **54** $[\text{Co}_8(\text{OH})_2((\text{MeSiO}_2)_6)_2(\text{bipy})_2(\text{Obipy})_2]$, в котором центральный металлсодержащий пояс координирован двумя гексаметилциклогексасилоксанолятными лигандами $(\text{MeSiO}_2)_6$ по принципу сэндвича (рисунок 28). Комплекс содержит дополнительные лиганды в экваториальной области – два 2,2'-бипиридина и два его окисленных производных, 6-гидрокси-2,2'-бипиридина.

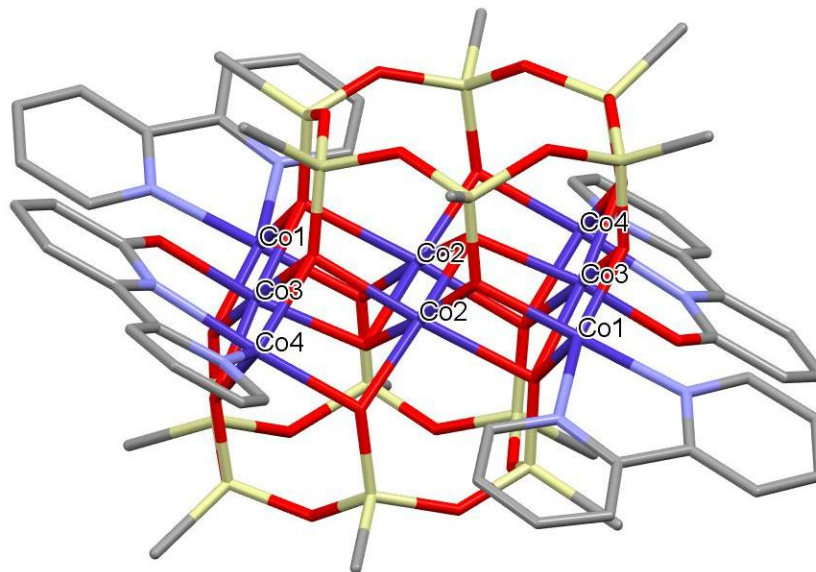


Рисунок 28. Молекулярная структура октаядерного Со-силсесквиоксанового комплекса **54**.

Цветовой код: фиолетовый, Co; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода были опущены для ясности.

Исследования магнитной восприимчивости комплекса **54** выявили медленную релаксацию намагниченности, поведение мономолекулярного магнита (SMM).

В работе группы Н.В. Сергиенко [80] изучено взаимодействие глобулярного медьнатрийсилсесквиоксана $[\text{PhSiO}_2]_{12}\text{Cu}_4\text{Na}_4$ с комплексом $\text{Co}(\text{AcAc})_2$. В результате был получен Cu_4Co_4 -фенилсилсесквиоксан $[\text{PhSiO}_2]_{12}\text{Cu}_4\text{Co}_4(\text{AcAc})_4$ **55**, необычный пример каркаса с сочетанием различных переходных металлов в структуре (рисунок 29). Примечательно, что глобулярная структура исходного каркаса сохраняется и в архитектуре **55**.

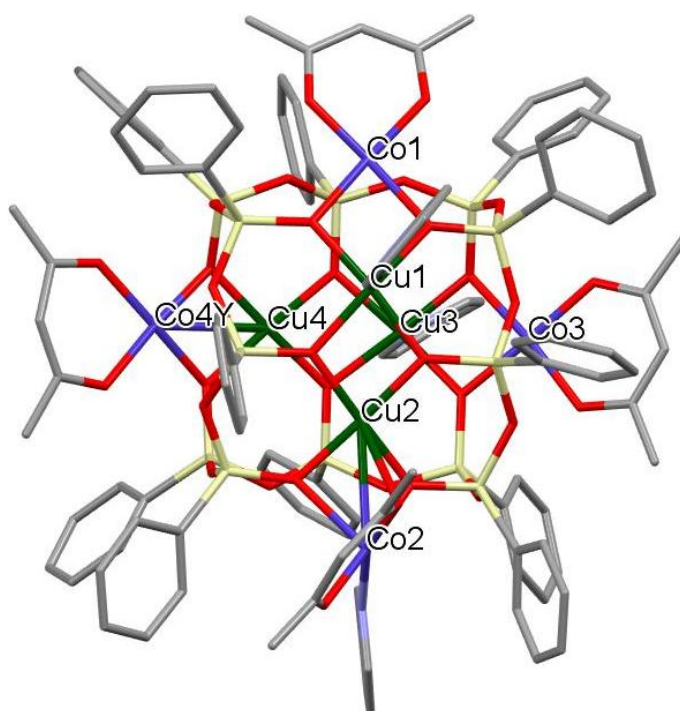


Рисунок 29. Молекулярная структура **55**. Цветовой код: фиолетовый, Co; зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода были опущены для ясности.

2.2.6 Соединения металлов 10 группы

2.2.6.1 Соединения никеля

Группой Н.В. Сергиенко [80] взаимодействием сэндвичевого натрийсодержащего силсесквиоксана $[\text{PhSiO}_2]_{12}\text{M}_4\text{Na}_4$ ($\text{M} = \text{Ni}$ или Cu) с $\text{K}(\text{AcAc})_2$ получены комплексы $([\text{PhSiO}_2]_6)_2\text{Ni}_6\text{K}_4(\text{AcAc})_4$ **56** (рисунок 30), $([\text{PhSiO}_2]_6)_2\text{Cu}_6\text{K}_4(\text{AcAc})_4$ **57**. Как и в случае соединения **55**, структура исходного каркаса (сэндвичевая) сохраняется в архитектуре **56-57**. Из-за аналогичности структуры и метода синтеза медьсодержащий комплекс представлен здесь, без вынесения в главу 2.2.7.1.

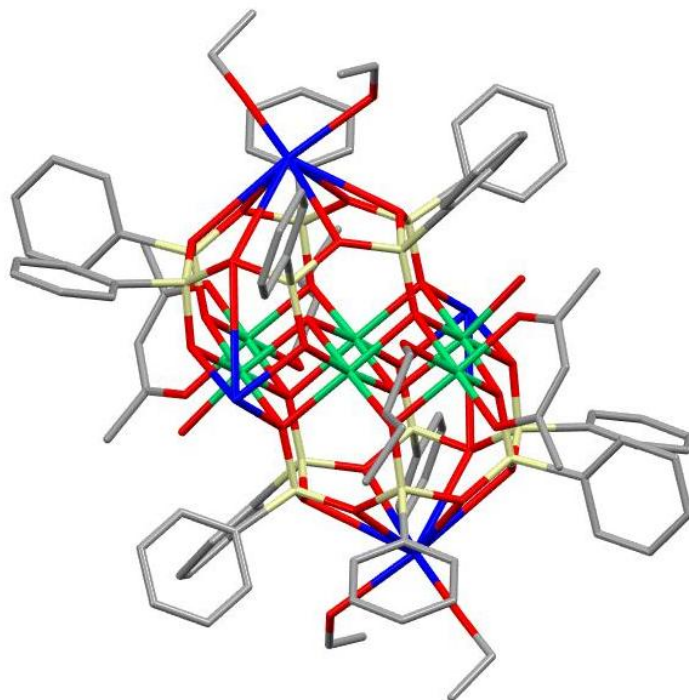


Рисунок 30. Молекулярная структура комплекса $([\text{PhSiO}_2]_6)_2\text{Ni}_6\text{K}_4(\text{AcAc})_4$ **56**. Цветовой код: зелёный, Ni; синий, K; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода были опущены для ясности.

В работе группы О.И. Щеголихиной [81] получены два Ni-фенилсилсесквиоксановых каркаса, образованных в процессе перекристаллизации полиэдрического никельнатрийфенилсилсесквиоксана из ДМФА в присутствии 2,2-бипиридина (комплекс $[\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12}]_2\text{Ni}_6\text{Na}_2(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{bipy}) \cdot 4(\text{DMF})$ **58**) или из пиридина (комплекс $[\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12}]\text{Ni}_3\text{Na}_6(\text{OH})[\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10}] \cdot 7(\text{Py}) \cdot 2(n\text{-BuOH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ **59**) (рисунок 31).

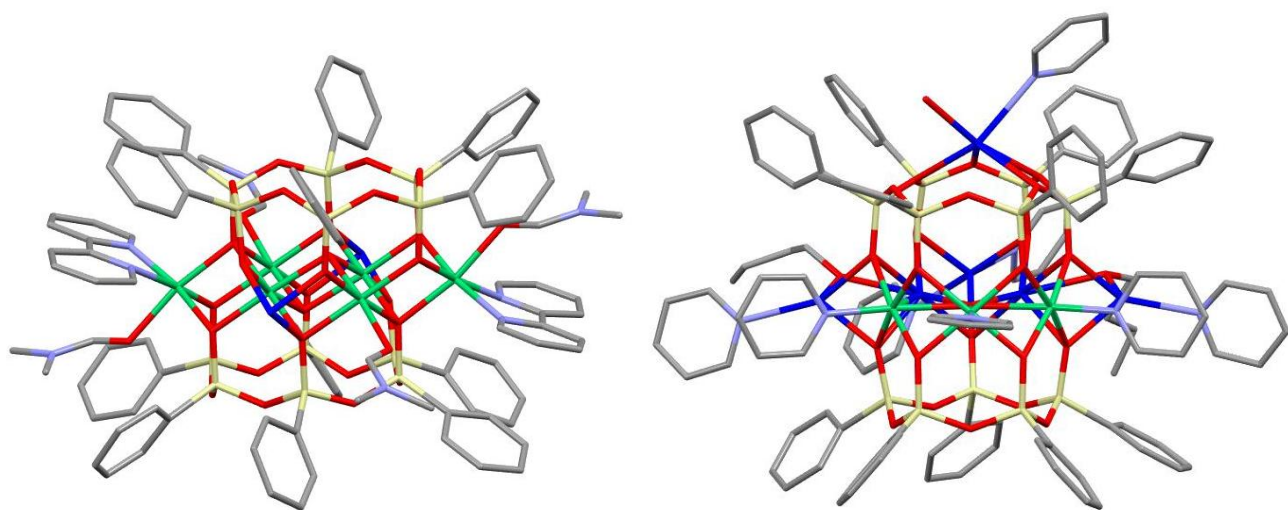


Рисунок 31. Молекулярная структура Ni-содержащих комплексов **58** (слева) и **59** (справа). Цветовой код: зелёный, Ni; синий, Na; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Показана значительная роль σ -донорных лигандов пиридинового ряда (пиридина и 2,2-бипиридина) в процессе диссоциации исходного каркаса и его повторной сборки. Соединения **58-59** принадлежат к распространенному призматическому типу. Отметим, что для соединения **58** положительный заряд, вносимый $\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Na}_2$ поясом, не может быть скомпенсирован двумя гексазвенными $[\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12}]$ лигандами, это объясняет появление двух дополнительных гидроксильных групп. В случае соединения **59** комплексообразование с пиридином приводит к необычной комбинации гекса- и пентамерных лигандов, реализации Ni_3Na_6 нуклеарности и, соответственно, появлению заряд-балансирующей гидроксильной группы.

В работе нашей группы [82] описано тетрадерное соединение $[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)_4(\text{pyridine})_8\text{Na}]\text{Cl}\cdot\text{pyridine}\cdot\text{H}_2\text{O}$ **60** с необычной квадратно-плоской топологией центрального ядра (рисунок 32).

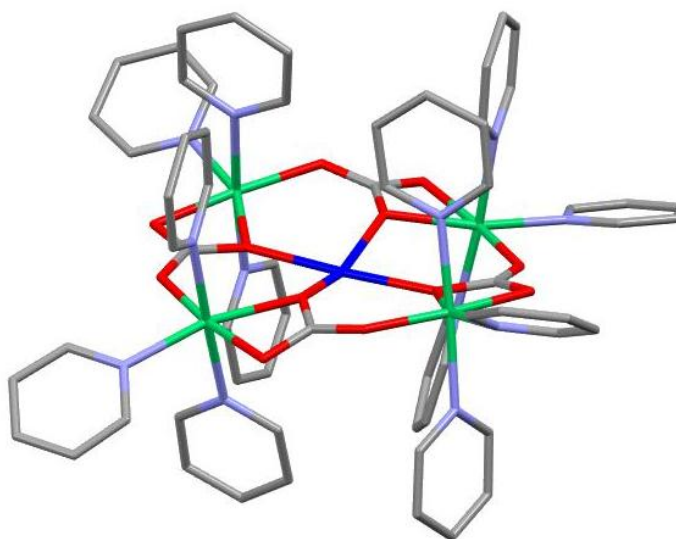


Рисунок 32. Комплекс $[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)_4(\text{pyridine})_8 \cdot \text{Na}]\text{Cl} \cdot \text{pyridine} \cdot \text{H}_2\text{O}$ **60**. Цветовой код: зелёный, Ni; синий, Na; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Комплекс представляет собой продукт структурной перегруппировки (не содержит силсесквиоксановой компоненты) и получен путем спонтанной фиксации атмосферного CO_2 во время реакции никельнатрийфенилсилсесквиоксана с 4,4-(1,4-фенилен)бис(2,2:6,2-терпиридином). Примечательно, что лиганды CO_3^{2-} принимают мостиковое положение, каждый из них координирует два соседних иона $\text{Ni}(\text{II})$ и центральный ион Na^+ . Каждый ион никеля дополнительно координирован пиридиновым лигандом. Соединение **60** демонстрирует медленную релаксацию намагниченности, указывающую на поведение спинового стекла.

2.2.7 Соединения металлов 11 группы

2.2.7.1 Соединения меди

Эта глава объединяет наиболее крупную группу соединений, что соответствует тенденции, отмеченной в обзоре 2019 года [17]. В соответствии с логикой их получения, существующие публикации по медьсилескквиоксанам разделены на три группы: синтез без использования дополнительных лигандов (глава 2.2.7.1.1), синтез в присутствии N,N-лигандов (глава 2.2.7.1.2), синтез координационных полимеров (глава 2.2.7.1.3).

2.2.7.1.1 Медьсилескквиоксаны, не содержащие дополнительных лигандов

В работе Ие [83] описан синтез медьсодержащего производного **61** при взаимодействии POSS **33** $[(\text{Ph})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_2\text{O}]\text{Li}$ [66] с CuCl_2 . По результатам проведенных физико-химических исследований, авторы предлагают для **61** мооядерную структуру на основе циклического тетрамерного силескквиоксанового лиганда (рисунок 33).

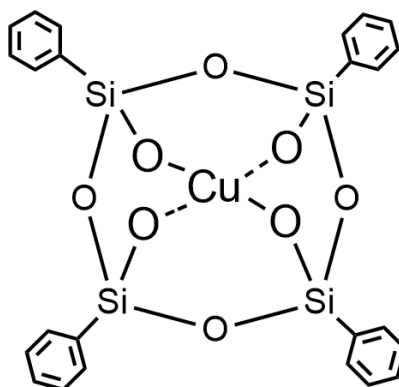


Рисунок 33. Строение медьсодержащего комплекса **61**.

Это строение хорошо согласуется с данными масс-спектрального исследования. Согласно данным авторов, в спектре ЯМР соединении **61** отсутствуют гидроксильные группы в составе Si-OH фрагментов, а все атомы кремния однотипны. Таким образом, приходится прийти либо к выводу, что соединение **61** – это маловероятный комплекс меди в степени окисления Cu(IV), либо два SiO^- фрагмента содержат два катионных фрагмента, никак не обсуждаемых авторами. В случае выявления этих двух катионов, структура **61** уже не соответствовала бы данным масс-спектра. Таким образом, к характеристике **61**, как и исходного соединения POSS **33** (см. выше) есть существенные вопросы. Соединение **61**, по данным авторов, повышает антипиреновые свойства эпоксидной смолы.

В работе нашей группы [84] получен ряд призматических гексаядерных каркасов $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Cu}_6]$ (**62-66**) в мягких условиях с различными сольватными лигандами (DMF, THF, MeCN, DMSO, EtOH, Py, H_2O) (рисунок 34).

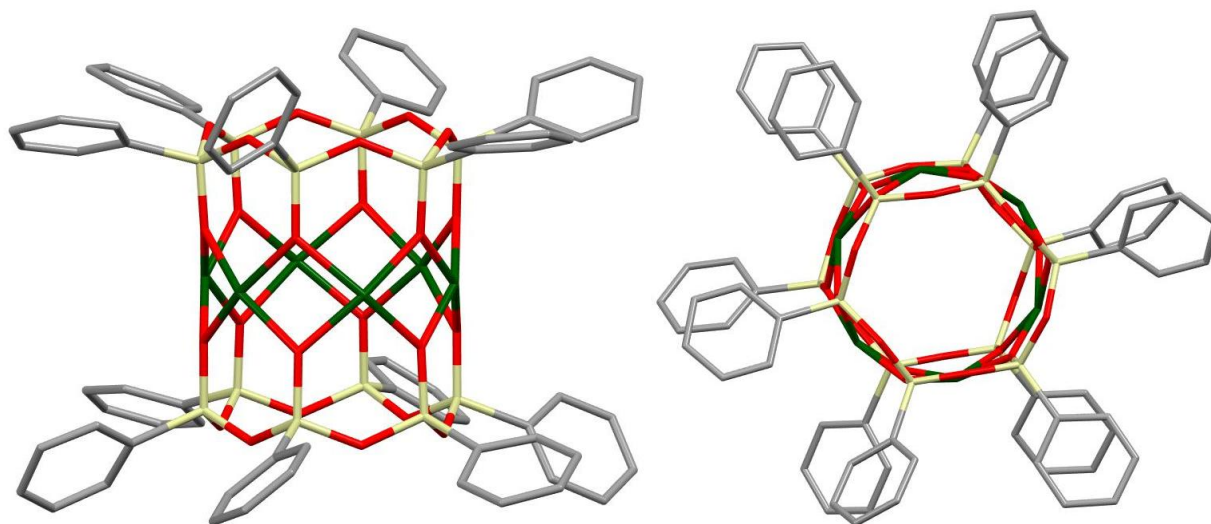


Рисунок 34. Боковой вид фрагмента каркаса призматических комплексов Cu_6 **62-66** (слева). Вид сверху фрагмента каркаса призматических комплексов Cu_6 **62-66** (справа). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

В свою очередь, синтезы при более высоких температурах сопровождались побочными реакциями, приводящими к спонтанному окислению сольватов (метанол, 1-бутанол и тетрагидрофуран). Окисленные производные растворителей, выступая в качестве дополнительных лигандов, привели к образованию октаядерных $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Cu}_8(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_4(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_4] \cdot \frac{3}{8}\text{THF}$ **67** и $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Cu}_8(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_4(\text{DMSO})_4(\text{BuOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ **68** и гексаядерного $[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Cu}_6(\text{HCOO})_4(\text{Py})_4]$ **69** каркасов (рисунок 35). Комплексы **67** и **69** содержат только карбоксилатные фрагменты (четыре бутиратных, либо четыре формиатных на периферии каркаса, соответственно). Комплекс **68**, кроме четырех бутиратных звеньев, содержит четыре молекулы γ -бутиролактона.

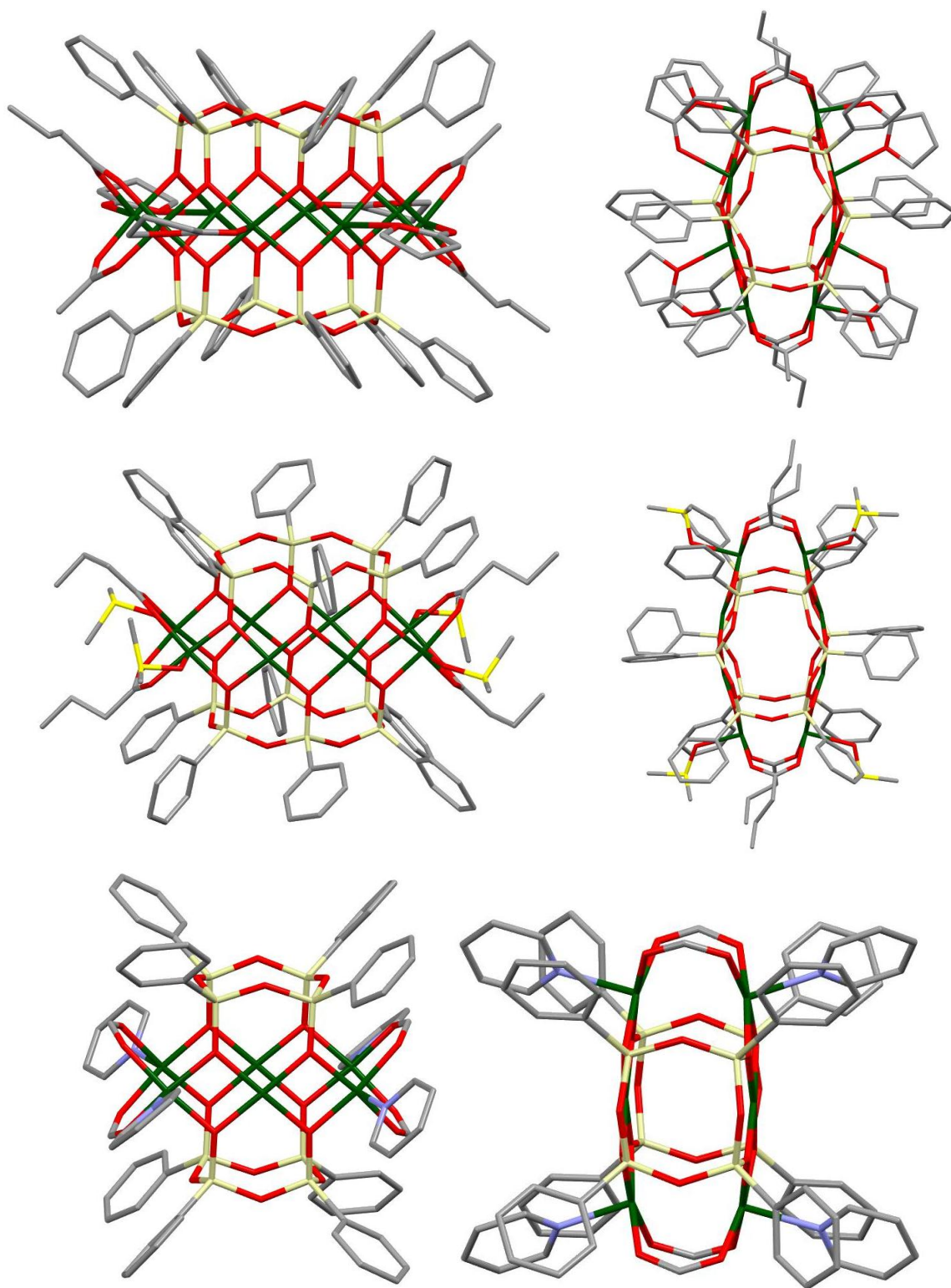


Рисунок 35. Боковой вид, вид сверху каркаса Cu_8 **67** (сверху). Вид сбоку, вид сверху каркаса Cu_8 **68** (по центру). Вид сбоку, вид сверху каркаса Cu_6 **69** (снизу). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Наконец, целенаправленная самосборка сил- и гермесквиоксанов исходя из ацетата (или формиата) меди привела к получению соответствующих карбоксилат-содержащих каркасов, структурных аналогов соединения **69** $[(\text{Me}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Cu}_6(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{DMF})_4] \cdot \text{DMF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ **70** и

$[(\text{Ph}_4\text{Ge}_4\text{O}_8)_2\text{Cu}_6(\text{HCOO})_4(\text{DMF})_5] \cdot 2\text{DMF}$ **71** (рисунок 36). Соединения **70** и особенно **71** каталитически активны в процессах «зеленохимических» (760 мм рт. ст., незначительное нагревание) трансформирования циклоалканов C_nH_{2n} ($n = 5 - 8$) под действием H_2O_2 с образованием функционализированных ($-\text{OH}$, $=\text{O}$) продуктов.

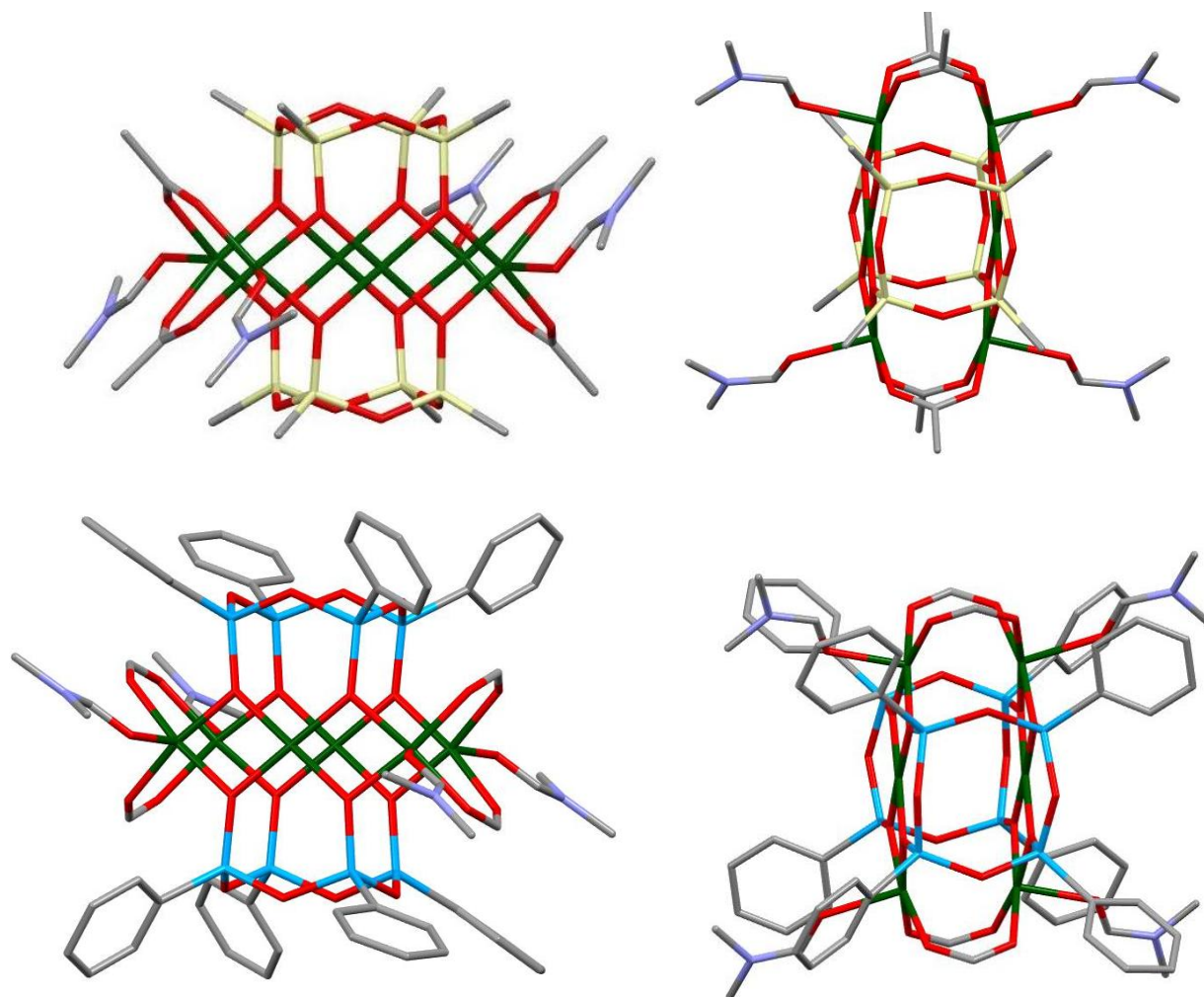


Рисунок 36. Молекулярная структура сил- и гермесквиоксанов **70** (сверху) и **71** (снизу).

Цветовой код: зелёный, Cu; голубой, Ge; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N.

Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

В работе нашей группы исследовано семейство медьметилсилсесквиоксанов $[(\text{MeSiO}_2)_8]_2\text{Cu}_8(\text{DMF})_8(\text{EtOH}) \cdot 2.75(\text{DMF}) \cdot 0.25(\text{Me}_2\text{CO})$ **72**, $\{[(\text{MeSiO}_2)_8]_2\text{Cu}_8(\text{HCOO})(\text{EtOH})_4\text{K}_2(\text{MeCOO})\} \cdot 2(\text{EtOH})\}_n$ **73**, $[(\text{MeSiO}_2)_8]_2\text{Cu}_8(\text{DMF})_8\text{Rb}(\text{MeO})(\text{EtOH})$ **74**, $\{[(\text{MeSiO}_2)_8]_2\text{Cu}_8\text{Br}_2(\text{DMF})_6\text{Cs}_2\} \cdot 2(\text{DMF})_{\text{sq}}$ **75**, $[(\text{MeSiO}_2)_8]_2\text{Cu}_8(\text{EtOH})_7(\text{MeOH})_{0.25} \cdot \text{EtOH}$ **76** [85]. Интересно отметить влияние природы заместителя у атома кремния на самосборку медьсилсесквиоксанов – все соединения **72-76** представляют собой октаядерные архитектуры (рисунок 37), в то время как архетипическая структура медьфенилсилсесквиоксанов – гексаядерные комплексы.

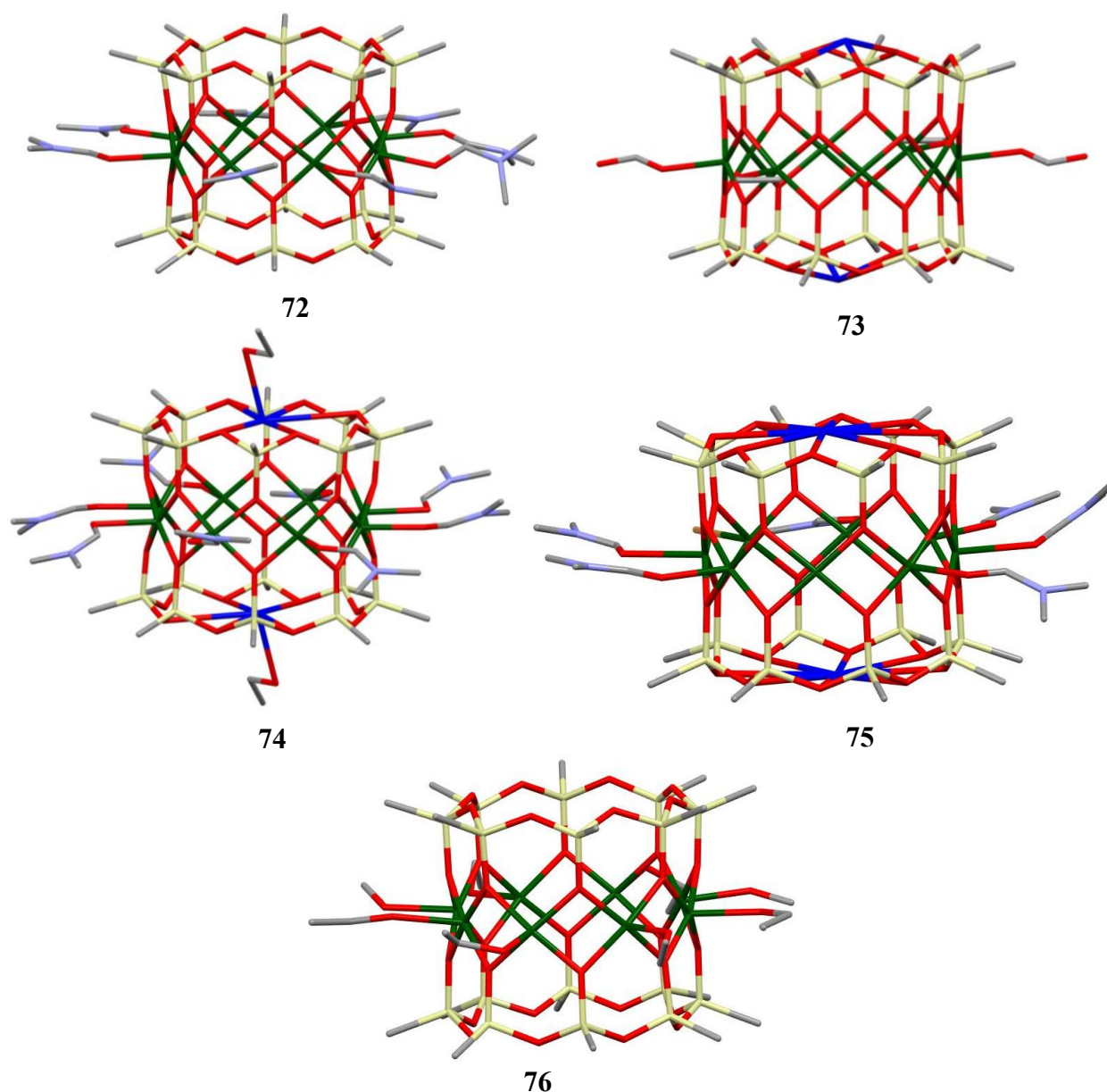


Рисунок 37. Молекулярная структура Cu_8 -метилсилсесквиоксанов **72–76**. Цветовой код: зелёный, Cu; синий, M (M = K для **73**, Rb для **74**, Cs для **75**); жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

При этом структура призматических каркасов **72–76** достаточно гибка и реагирует на изменения в составе комплексов (варьирование природы дополнительных щелочных металлов, сольватов или инкапсулированных частиц). Более того, в этом семействе реализованы необычные типы супрамолекулярной организации, обеспечивающие формирование 1D координационных полимеров для соединения **74** (через формиатные линкеры, рисунок 38, сверху) и **75** (посредством краун-эфирных контактов, рисунок 38, снизу).

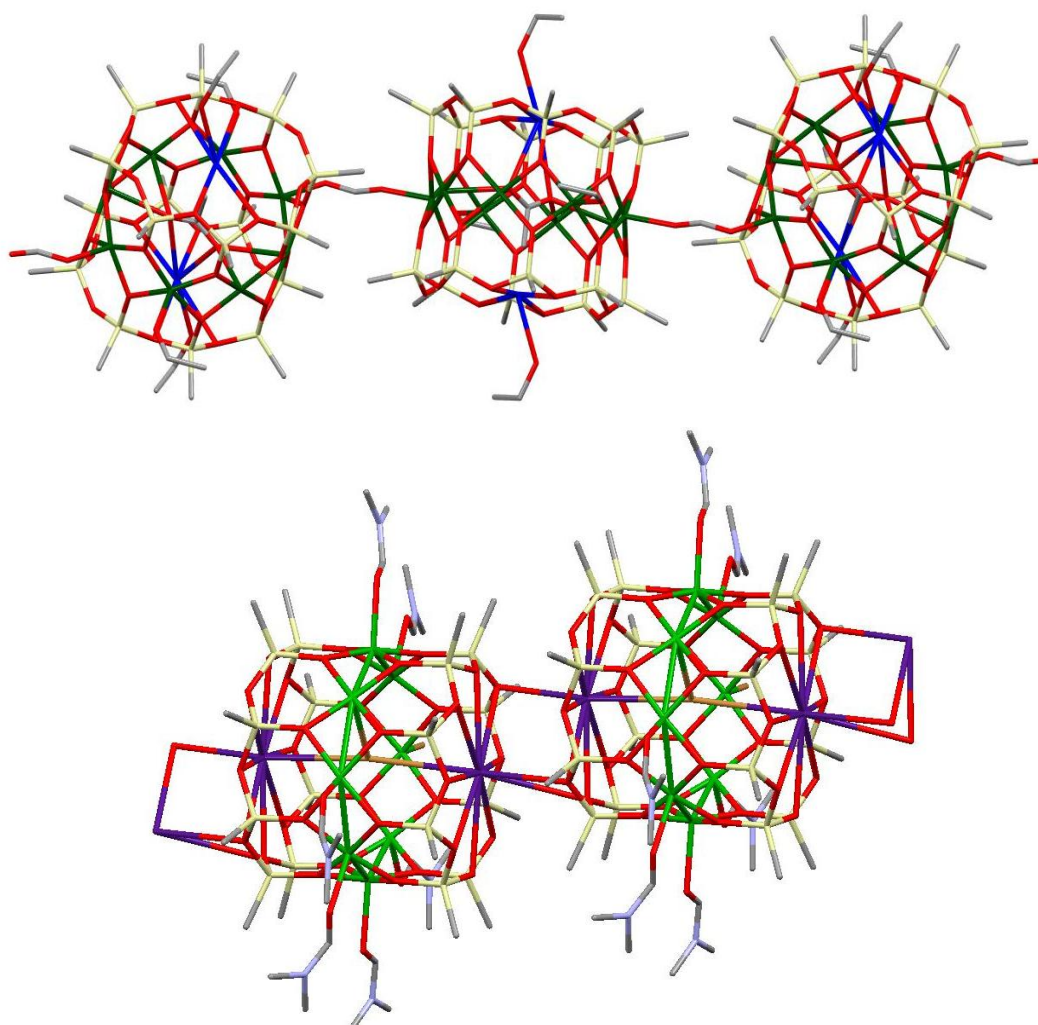


Рисунок 38. 1D координационные полимеры соединений

$[(\text{MeSiO}_2)_8]_2\text{Cu}_8(\text{DMF})_8\text{Rb}(\text{MeO})(\text{EtOH})$ **74** (сверху), $\{[(\text{MeSiO}_2)_8]_2\text{Cu}_8\text{Br}_2(\text{DMF})_6\text{Cs}_2\} \cdot 2(\text{DMF})\text{sq}\}$ **75** (снизу). Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Rb; фиолетовый, Cs; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Комплекс **76** высокоэффективен в окислительных трансформациях циклических (циклогексана и метилциклогексана) и линейных (гептана) алканов под действием H_2O_2 , также в окислении спиртов (фенилэтанола, циклогексанола, 2-гептанола и 2-гексанола) трет-бутилгидропероксидом.

2.2.7.1.2 Медьсилсесквиоксаны, содержащие дополнительные N,N-лиганды

В работе нашей группы [86] описаны два каркаса, $(\text{Ph}_8\text{Si}_8\text{O}_{15})\text{Cu}_3(\text{TMEDA})_2 \cdot 3\text{MeCN}$ **77** (рисунок 39, слева) и $(\text{Me}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Cu}_6(\text{Py})_6 \cdot \text{TMEDA}$ **78** (рисунок 39, справа), полученные комплексообразованием с TMEDA (TMEDA = тетраметилэтилендиамин).

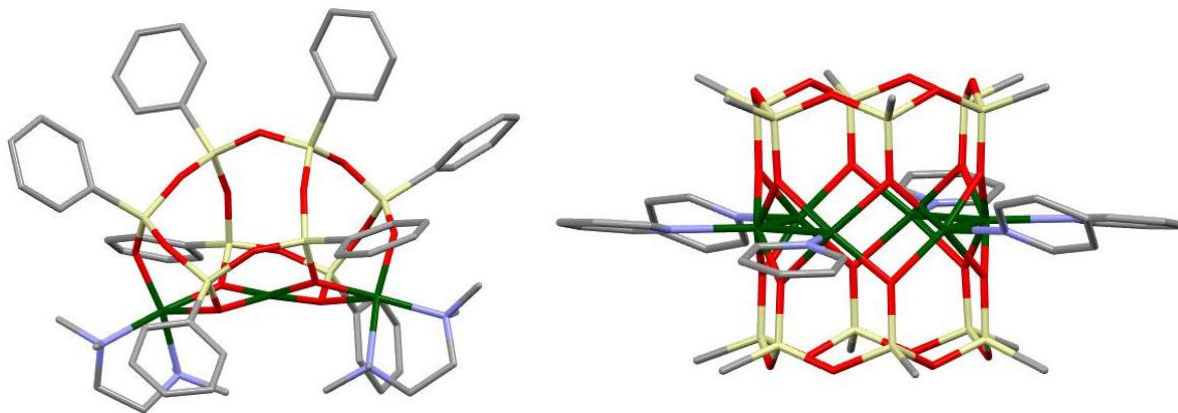


Рисунок 39. Каркасные медь(II)силсесквиоксаны, $(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_3(\text{TMEDA})_2 \cdot 3\text{MeCN}$ **77** (слева) и $(\text{MeSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6(\text{Py})_6 \cdot \text{TMEDA}$ **78** (справа). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Комплексы **77-78**, наряду с рядом медьсилсесквиоксанов, описанных ранее, были впервые применены катализе гомогенного О-арилирования Чана-Эванса-Лама бензойных кислот. Была выявлена высокая эффективность каркасных катализаторов (в частности, выход фенилбензойного эфира достигает 84%), значительно превосходящая активность простых солей меди.

Нашей группой [87] была протестирована перспектива формирования координационных полимеров Cu,Na-фенилсилсесквиоксаном за счет возможного связывания пиперазиновыми мостиками. Однако оказалось, что это взаимодействие приводит к деструкции пиперазина с формированием этилендиамина (примечательно, что, напротив, преобразование этилендиамина в пиперазин хорошо изучено [88, 89]). Этилендиамин входит в структуру каркаса, $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_6(\text{HO})_2(\text{En})_2] \cdot \text{THF} \cdot \text{EtOH}$ **79**, включающий два циклических Si_5 -лиганда и шесть ионов в меди в составе двух практически линейных тримеров (рисунок 40). Два противоположащих иона меди дополнительно координированы этилендиаминовыми лигандами.

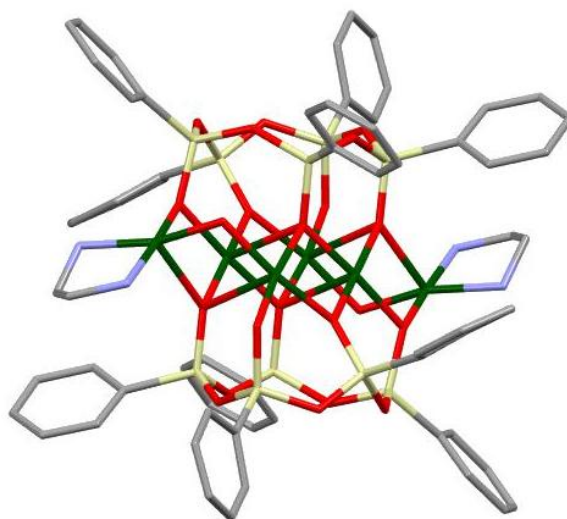


Рисунок 40. Молекулярная структура комплекса $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_6(\text{HO})_2(\text{En})_2] \cdot \text{THF} \cdot \text{EtOH}$ **79**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Примечательно, что целенаправленное использование этилендиамина позволило получить два других типа структур, обладающих необычным строением. Так, в соединении **80**, которое представляет собой ионный комплекс, два этилендиамина координируют ион меди, образуя катионную часть структуры: $\{[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_7)(\text{OH})(\text{O})_3]_2\text{Cu}(\text{En})_2\}^{4+}$ $\{\text{Cu}(\text{En})_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Na}_2(\text{EtOH})_6\}^{4-}$ (рисунок 41). Анионная часть включает два «раскрытых» Si_6 -лиганда, образованных двумя конденсированными четырёхчленными циклами. Эти лиганды соединены через ион меди, координированный двумя этилендиаминами.

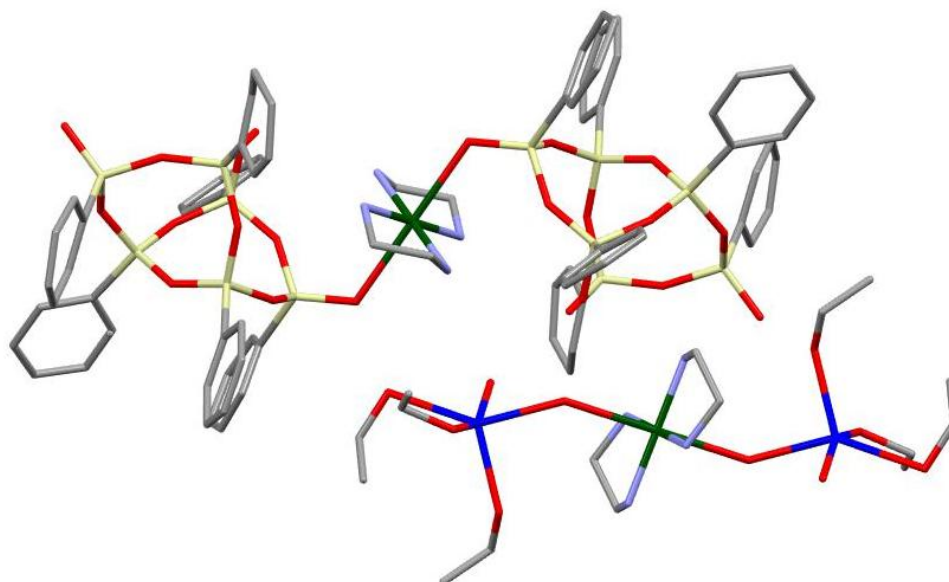


Рисунок 41. Молекулярная структура ионного комплекса **80**. Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Na; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода были опущены для ясности.

В свою очередь, соединение **81** (рисунок 42) включает анионный Si₆-лиганд Ph₆Si₆O₇(OH)₂(O⁻)₂, близкий по строению к кубановым соединениям, описанным в главе 2.1. В отличие от этих соединений, в структуре **81** медь находится в составе внешнесферного катиона [Cu(En)₂]²⁺, таким образом, **81** представляет собой необычный ионный комплекс.

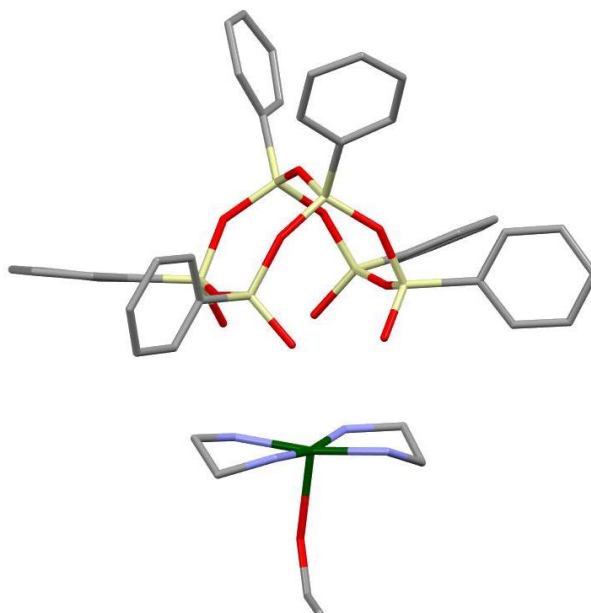


Рисунок 42. Молекулярная структура ионного комплекса **81**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода были опущены для ясности.

2.2.7.1.3 Медьсилсесквиоксаны: подходы к координационным полимерам

В работе нашей группы [90] было описано небольшое семейство медьфенилсилсесквиоксанов с дополнительными 1,10-фенантролиновыми (phen) лигандами: $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cu}_4\text{Na}_4(\text{phen})_4] \cdot 8\text{THF}$ **82** и $[\{(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})\}\{(\text{Ph}_6\text{Si}_7\text{O}_{13})(\text{OH})_2\}\text{Cu}_5(\text{phen})_3] \cdot 2\text{DMF}$ **83**. Комплекс **82** включает один циклический силсесквиоксанный лиганд ($\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24}$), укрывающий ионы меди. Таким образом, азотсодержащие лиганды координируют внешнесферные ионы натрия, что совершенно нехарактерно для каркасных металлосилсесквиоксанов. В свою очередь, не содержащий натрия комплекс **83** реализует более привычную координацию 1,10-фенантролинов - с ионами меди. Каркас **83** включает два силсесквиоксанных лиганда: (а) неконденсированный кубан редкого Si_6 типа и (б) первый пример Si_7 лиганда, со структурой «Большой медведицы», включающий циклический (Si_4) и ациклический (Si_3) фрагменты. Соединения **82** и **83** реализуют супрамолекулярное взаимодействие благодаря эффектам π - π стэкинга фенантролинов (рисунок 43). Примечательно, что в случае **82** все четыре фенантролина участвуют в таких контактах, с образованием 2D сетчатого координационного полимера. В комплексе **83**, где один из трех фенантролинов не является «супрамолекулярно активным», формируется структура 1D координационного полимера. Было обнаружено, что комплексы **82** и **83** являются очень эффективными катализаторами в окислении насыщенных углеводородов и спиртов гидропероксидами.

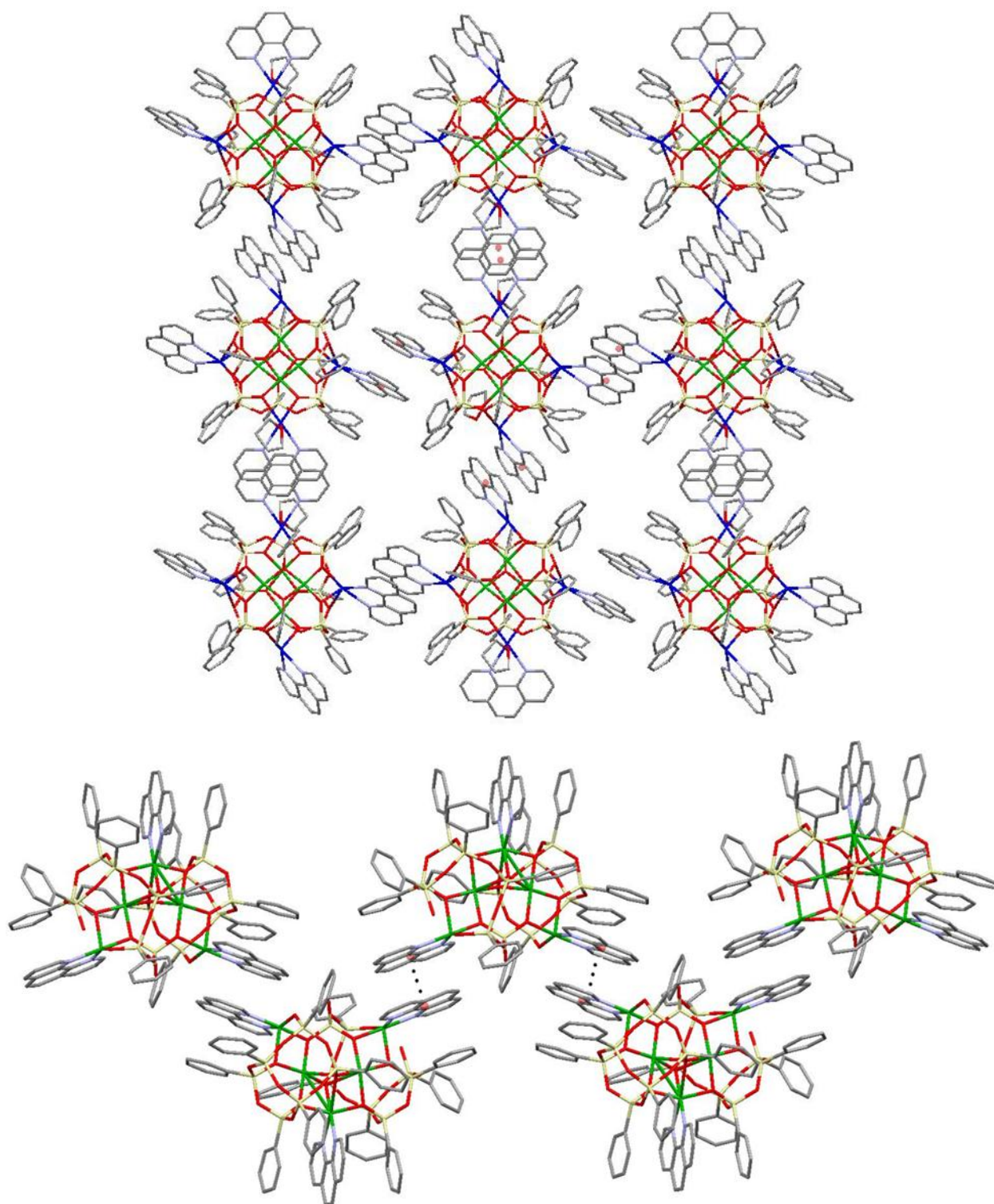


Рисунок 43. Молекулярная структура координационного полимера $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cu}_4\text{Na}_4(\text{phen})_4] \cdot 8\text{THF}$ **82** (сверху), молекулярная структура координационного полимера $[\{(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})\} \{(\text{Ph}_6\text{Si}_7\text{O}_{13})(\text{OH})_2\} \text{Cu}_5(\text{phen})_3] \cdot 2\text{DMF}$ **83** (снизу). Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Na; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Наша группа [91] исследовала дизайн координационных полимеров на основе медьфенилсилсесквиоксанов за счет привлечения крупных ионов щелочных металлов (цезия и

рубидия). Подход оказался результативным, и все восемь полученных соединений **84-91** формируют супрамолекулярные архитектуры. Так, соединение $(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cu}_4\text{Cs}_4(\text{DMSO})_2(\text{EtOH})_{4.5}$ **84** с комбинацией сольватирующих лигандов DMSO/EtOH содержит один циклический Si_{12} лиганд и две пары Cu_2O_2 в заторможенной конфигурации (рисунок 44). Координация DMSO к двум противоположным ионам цезия предотвращает участие последних в межкаркасном связывании. Таким образом, формирование линейной протяженной структуры происходит по ионам цезия, координированным только молекулами EtOH: соседние каркасы связываются посредством полусэндвичевых $\text{Cs}\dots\pi$ контактов с Ph группами и оксидных $(\text{CsO})_2$ узлов.

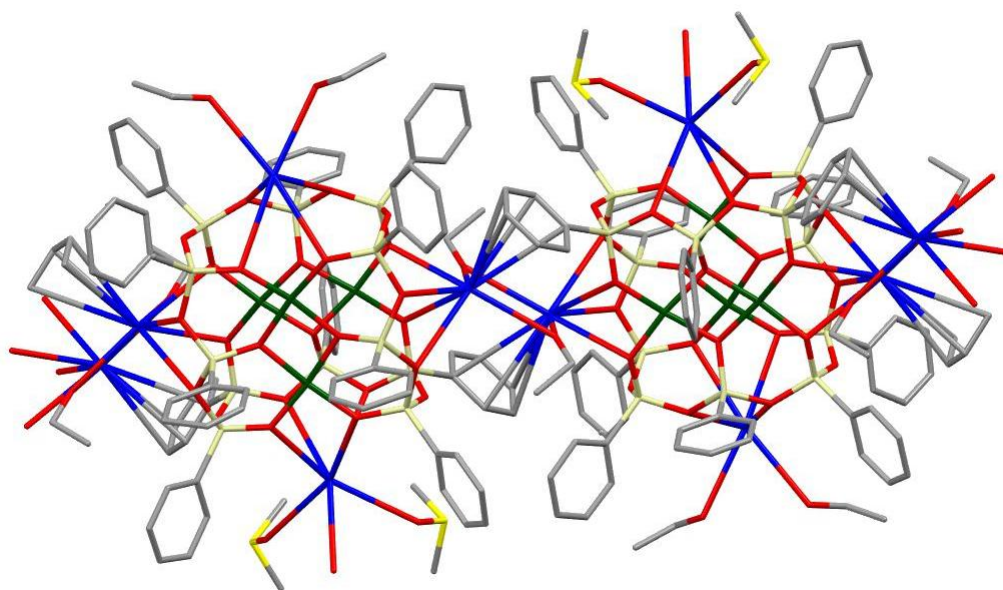


Рисунок 44. 1D-координационный полимер комплекса $(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cu}_4\text{Cs}_4(\text{DMSO})_2(\text{EtOH})_{4.5}$ **84**. Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Cs; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Соединение $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Cu}_4\text{Cs}_4(\text{BuOH})_2 \cdot (\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Cu}_4\text{Cs}_4(\text{BuOH})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{6.5}]_n \cdot n\text{BuOH}$ **85** получено в системе BuOH/толуол/ H_2O , два циклических Si_6 -лиганда и содержит две пары Cu_2O_2 в заслоненной конфигурации. Комплекс **85** супрамолекулярно агрегирован в 2D-полимерную структуру (рисунок 45), все четыре иона цезия участвуют в металлоценовых взаимодействиях с фенильными кольцами соседних кластеров. Соединения $(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cu}_4\text{Cs}_4(\text{DMSO})_5$ **86** и $(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cu}_4\text{Cs}_4(\text{DMF})_3(\text{BuOH})(\text{DMF})_{0.5}$ **87** также формируют аналогичные 2D сетчатые структуры.

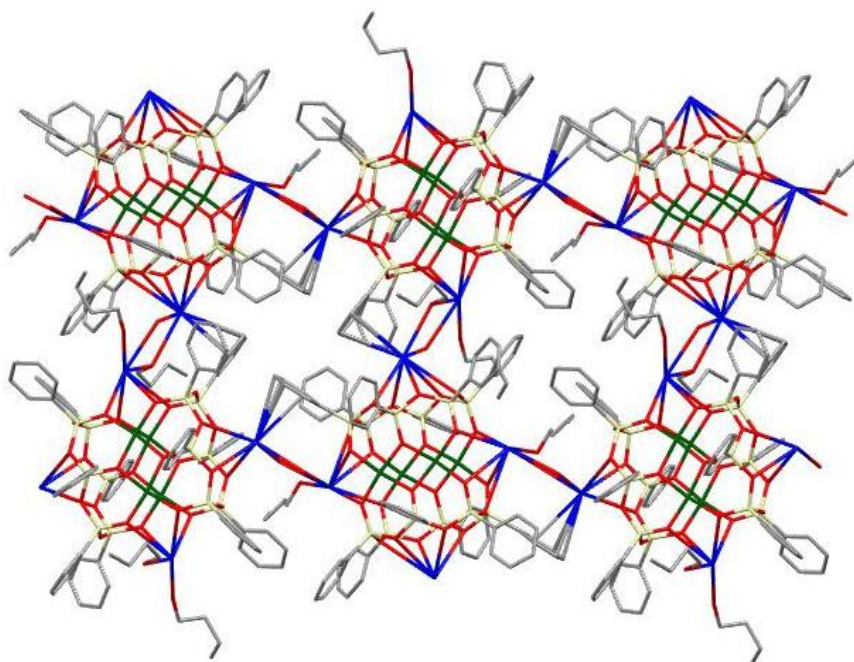


Рисунок 45. 2D-координационный полимер

$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Cu}_4\text{Cs}_4(\text{BuOH})_2 \cdot (\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Cu}_4\text{Cs}_4(\text{BuOH})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{6.5}]_n \cdot n\text{BuOH}$ **85**. Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Cs; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Полученные в этой работе первые примеры рубидийсодержащих каркасных металлосилсесквиоксанов также успешно формируют надмолекулярные структуры. Два соединения, $(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cu}_4\text{Rb}_4(\text{DMF})_2(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ **88** и $(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cu}_4\text{Rb}_4(\text{DMF})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_{0.33}$ **89**, собираются в сетчатые структуры за счет узлов Rb–O–Rb, образованных при помощи мостиковых кислородов от диметилформамидных и этанольных сольватов, и металлоценовых контактов (рисунок 46).

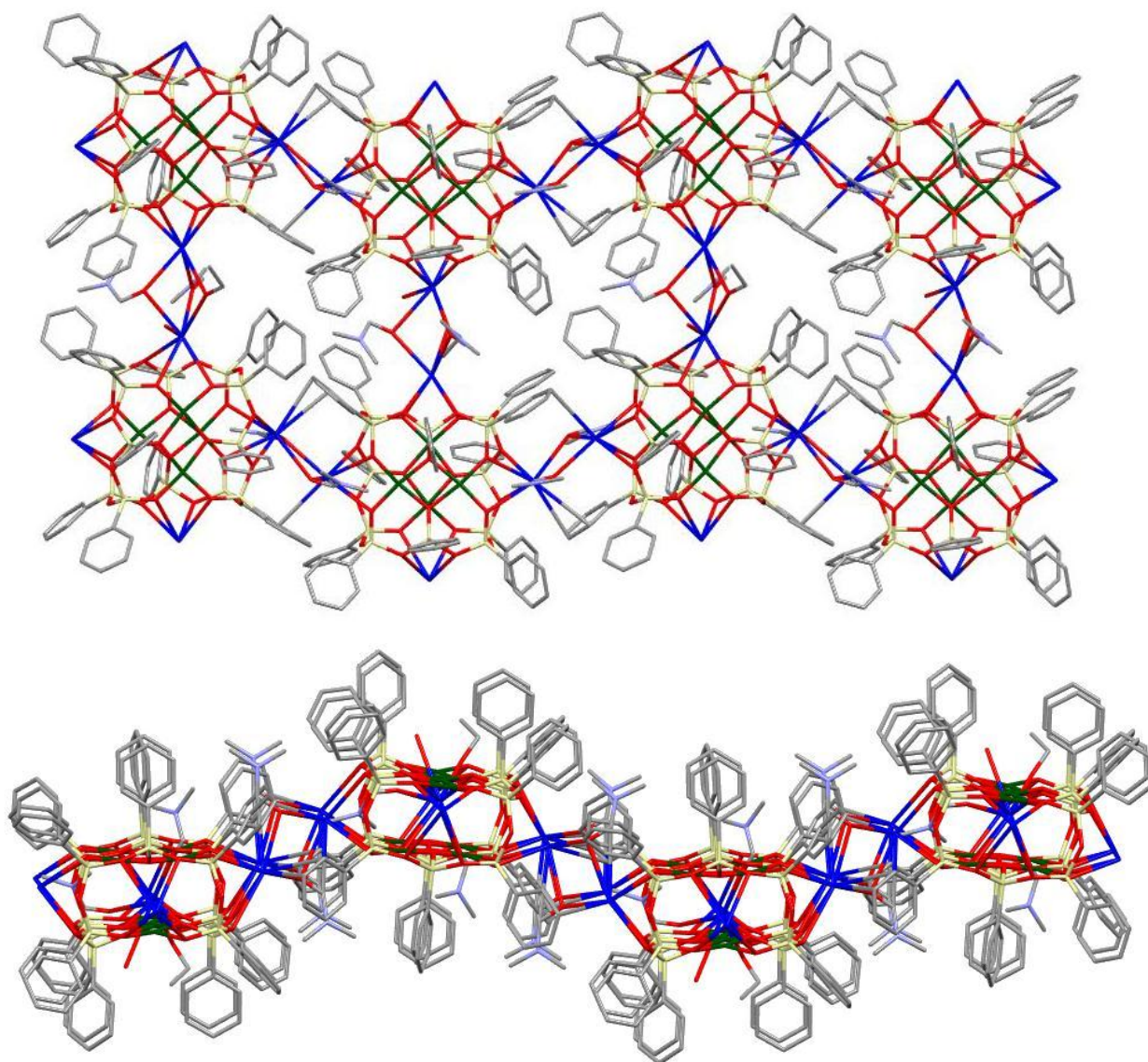


Рисунок 46. 2D-координационный полимер $(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cu}_4\text{Rb}_4(\text{DMF})_2(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ **88**.
 Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Rb; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

В свою очередь, соединения с комбинацией сольватирующих лигандов с низкой стерикой (этанол/вода), $(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Cu}_4\text{Cs}_4(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})$ **90** и $(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Cu}_4\text{Rb}_4(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ **91**, успешно формируют редкие примеры 3D координационных полимеров (рисунок 47). Соединения **90** и **91** были успешно протестированы в качестве катализаторов в ряде процессов: (i) в окислении циклоалканов ($\text{C}_5\text{--C}_8$) пероксидом водорода, максимальный выход продуктов (спиртов и кетонов) составил 45%; (ii) в окислении спиртов (циклогексанола, 2-гептанола и, наиболее успешно, фенилэтанола) *трет*-бутилгидропероксидом; (iii) в гидрокарбоксилировании циклоалканов, с выходами до 40% и высокой селективностью по отношению к образованию карбоновых кислот.

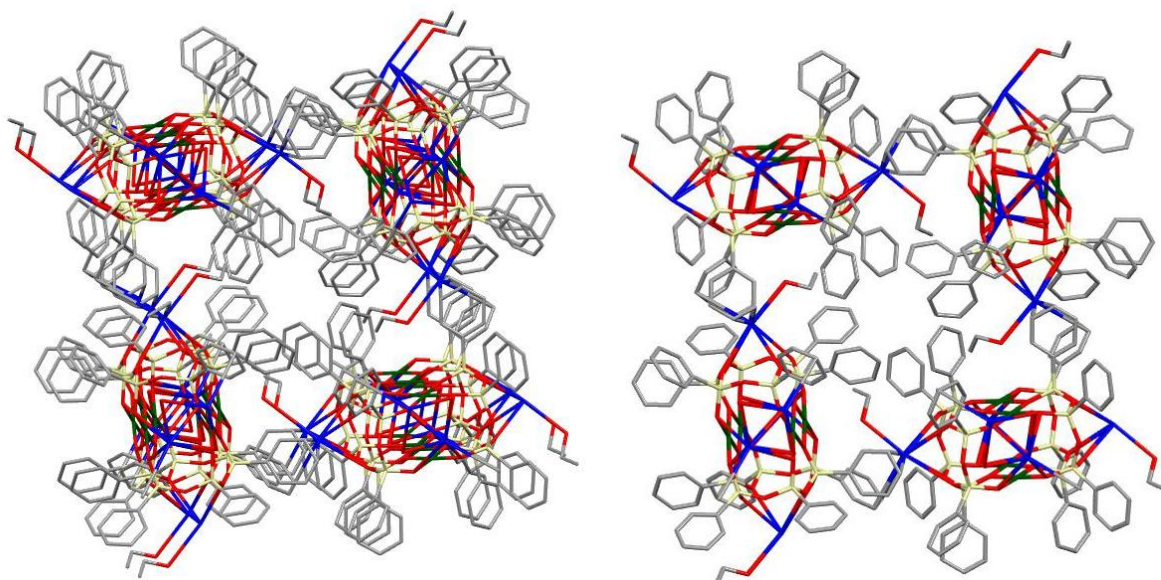


Рисунок 47. 3D-координационный полимер $(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Cu}_4\text{Cs}_4(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})$ **90**. Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Cs; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

В работе нашей группы [92] за счет варьирования стехиометрических соотношений реагентов (алкоксисилана, гидроксида цезия и дихлорида меди) было получено небольшое семейство нонаядерных Cu_5Cs_4 -фенилсилсесквиоксанов $(\text{Ph}_{14}\text{Si}_{14}\text{O}_{28})(\text{Cu}_5)(\text{Cs}_4)(\text{BuOH})_6]_n$ **92** и $[(\text{Ph}_{14}\text{Si}_{14}\text{O}_{28})(\text{Cu}_5)(\text{Cs}_4)(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ **93**. Соединения характеризуются рядом необычных структурных особенностей, в частности, впервые наблюдали крупный циклический лиганд $[\text{Ph}_{14}\text{Si}_{14}\text{O}_{28}]^{14-}$ и нуклеарность $\text{Cu}^{\text{II}}_5\text{Cs}^{\text{I}}_4$. Соединения **92-93** различаются по способности к агрегации координационных полимерных структур с участием внешнесферных ионов цезия, способных к металлоценовым (цезий-фенильным) контактам между соседними каркасами. Более стерически нагруженные бутанольные сольваты в **92** предотвращают образование 2D сетчатой структуры и в этом случае формируется 1D координационный полимер (рисунок 48).

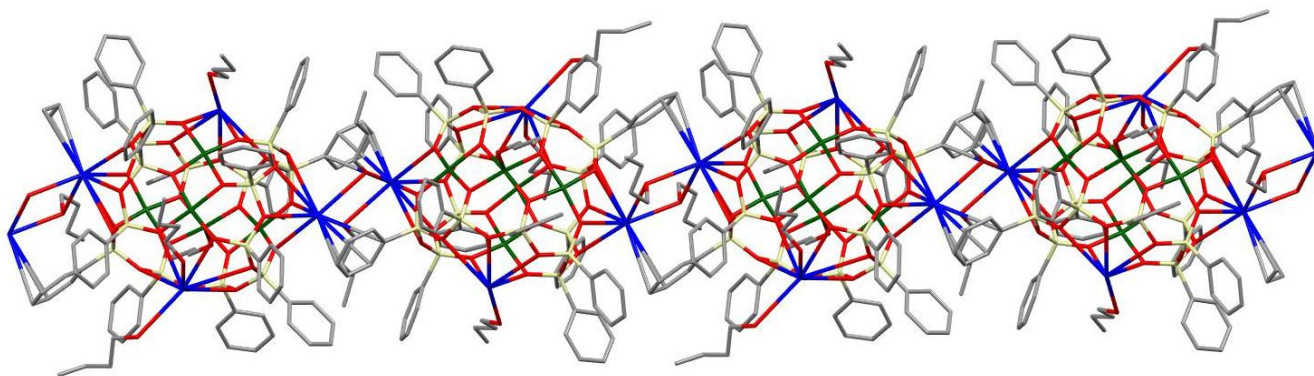


Рисунок 48. 1D координационный полимер $(\text{Ph}_{14}\text{Si}_{14}\text{O}_{28})(\text{Cu}_5)(\text{Cs}_4)(\text{BuOH})_6]_n$ **92**. Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Cs; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

В структуре **93** небольшие молекулы этанола позволяют всем четырем катионам цезия участвовать в межкаркасном связывании. В этом случае, кроме металлоценовых узлов, также формируются межкаркасные фрагменты Cs-O-Cs (мостиковый кислород принадлежит этанолу) (рисунок 49).

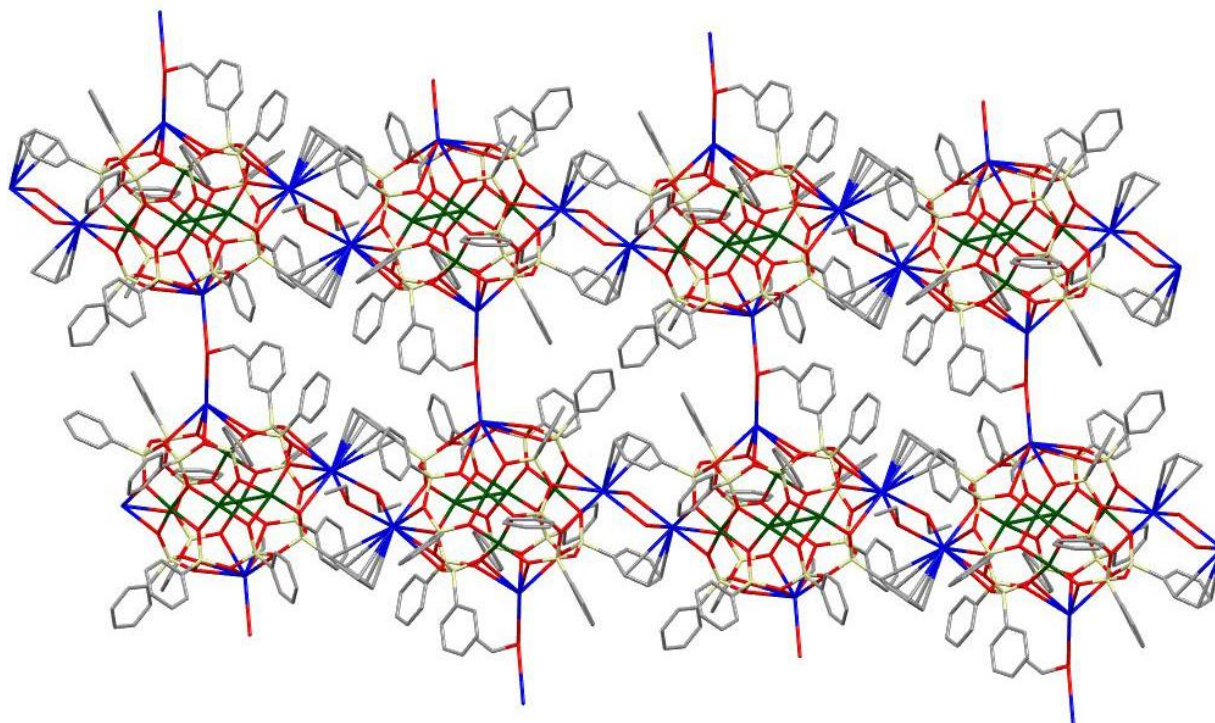


Рисунок 49. 2D-координационный полимер $[(\text{Ph}_{14}\text{Si}_{14}\text{O}_{28})(\text{Cu}_5)(\text{Cs}_4)(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ **93**. Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Cs; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

2.2.8 Соединения металлов 12 группы

2.2.8.1 Соединения цинка

В работе группы Гупта и Суня [93] описан восьмиядерный каркас $[\text{Zn}_8(\text{Me}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{azopz})_8] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH} \cdot \text{MeCN}$ (H_{azopz}=3,5-диметил-4-(фенилдиазенил)-1Н-пиразол) **94**, включающий, кроме циклических Si₄-лигандов, дополнительные мостиковые пиразолаты, позволяющие реализовать рекордную для цинксилсесквиоксанов нуклеарность Zn₈ (рисунок 50). Присутствие в пиразолатных лигандах фотоизомеризуемых азогрупп позволило наблюдать интересное фотофизическое поведение соединения **94**. Все пиразолатные лиганды находятся в форме линейного *транс*-изомера, которая менее чем за 15 минут полностью (~99%) трансформируется в изогнутую *цис*-форму при облучении светом 365 нм. Процесс обратим при условии: (а) облучении 450 нм, либо (б) нагревании, либо (в) медленной релаксации в темноте (более 35 дней при комнатной температуре). Таким образом, комплекс **94** - первый и высокоэффективный пример фотопереклювателя на основе каркасного металлосилсесквиоксана.

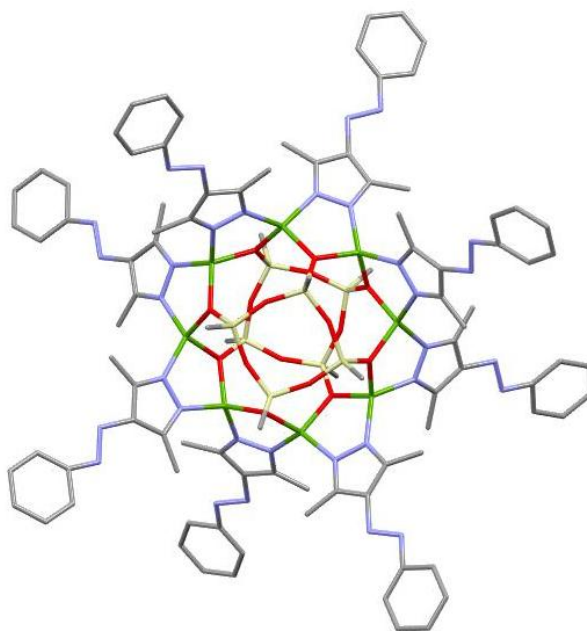


Рисунок 50. Молекулярная структура комплекса $[\text{Zn}_8(\text{Me}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{azopz})_8] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH} \cdot \text{MeCN}$ **94**. Цветовой код: зелёный, Zn; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода были опущены для ясности.

В работе группы Чуна и Муна [94] предложен удобный сольвотермальный путь получения соединений $[(\text{R}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Zn}_8(\text{CH}_3\text{CO}_2)_8]$ (R = Me для **95** или Ph для **96**), содержащих дополнительные ацетатные лиганды (рисунок 51).

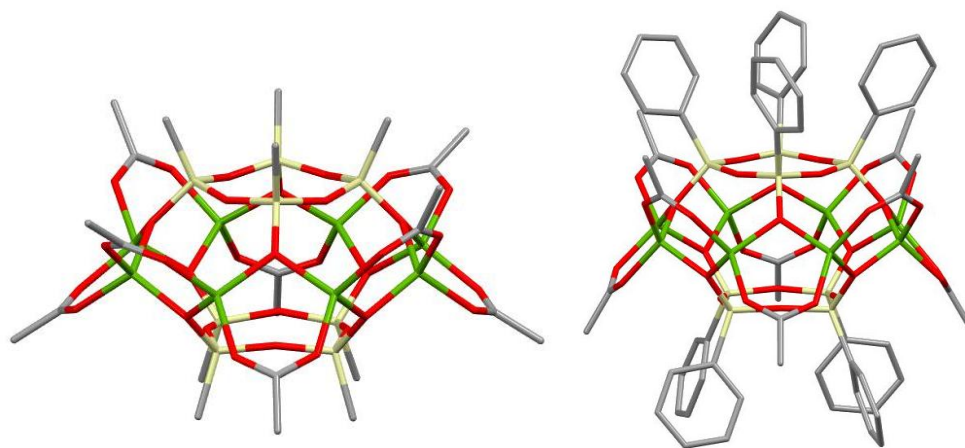


Рисунок 51. Молекулярная структура комплекса **95** (слева) и **96** (справа). Цветовой код: зелёный, Zn; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода были опущены для ясности.

При переходе от ацетат-содержащих соединений к дикарбоксилатным производным, авторам удалось получить нетривиальные MOF-структуры: с 1,4-бензолдикарбоксилатными $[(\text{Me}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Zn}_8(\text{bdc})_{2.8}(\text{OAc})_{2.4}]$ **97** или 2,6-нафталиндикарбоксилатными звеньями $[(\text{Me}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Zn}_8(\text{ndc})_2(\text{OAc})_4]$ **98** (рисунок 52).

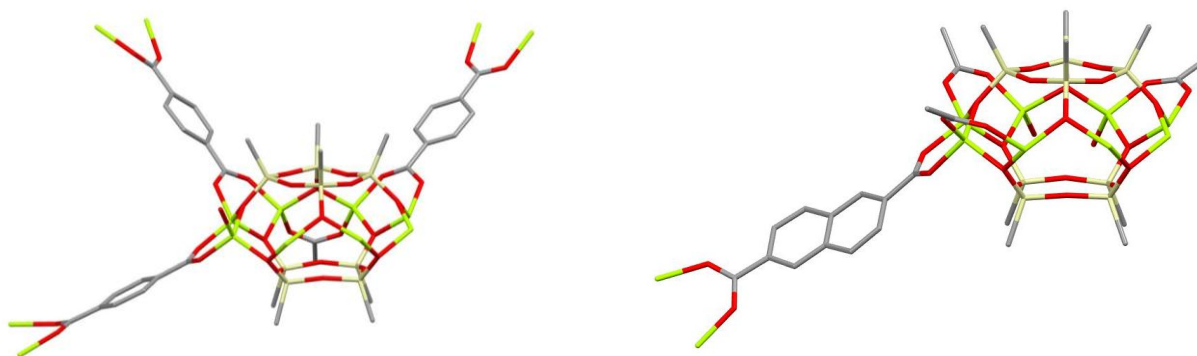


Рисунок 52. Молекулярная структура соединений $[(\text{Me}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Zn}_8(\text{bdc})_{2.8}(\text{OAc})_{2.4}]$ **97** (слева) и $[(\text{Me}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Zn}_8(\text{ndc})_2(\text{OAc})_4]$ **98** (справа). Цветовой код: зелёный, Zn; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода были опущены для ясности.

При переходе к фенилсилсесквиоксановой системе, для соединения $[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Zn}_8(\text{bdc})_4]$ **99**, удалось достичь полного замещения ацетатных звеньев на дикарбоксилатные (рисунок 53).

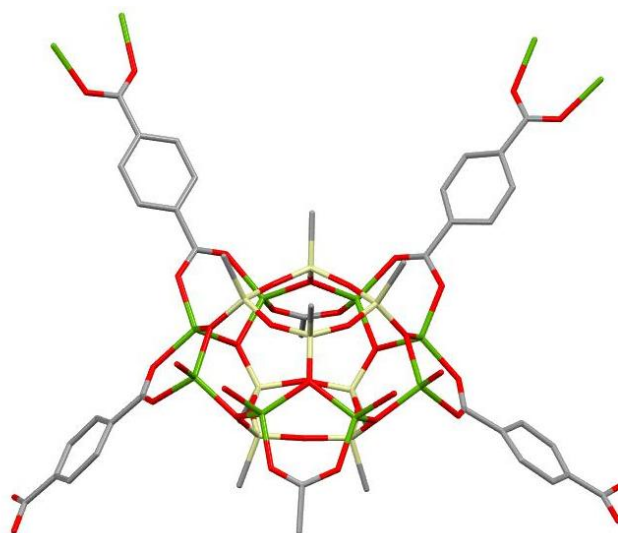


Рисунок 53. Молекулярная структура соединения $[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Zn}_8(\text{bdc})_4]$ **99**. Цветовой код: зелёный, Zn; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода были опущены для ясности.

Все синтезированные SiMOF **97-99** гидрофобны и обладают сорбционными свойствами вследствие пористой структуры, исследованной адсорбцией толуола, этанола, метанола и водяного пара. Перспективность этого класса соединений можно подчеркнуть тем фактом, что пористость и гидрофобность **97** сопоставимы с таковыми для ZIF-8.

2.2.9 Соединения лантаноидов

Предыдущие исследования лантанид-содержащих силсесквиоксанов включали работы, посвященные либо только молекулярной структуре таких соединений [46, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104], либо изучению их функциональным свойствам без применения рентгеноструктурного анализа [49, 105, 106, 107]. Редкие примеры статей, сочетающих оба направления, описывают создание оптоэлектронных устройств, активацию малых молекул и катализ полимеризации изопрена [108].

В этой главе приведены результаты исследований, структурно охарактеризованных лантанид-силсесквиоксанов (Ln-CLMSs), полученных с 2020 года. Рассматриваются три синтетических подхода к созданию комплексов лантанидов. Первостепенно изучался двухстадийный метод с использованием тетраэтиламмониевого катиона (NEt_4^+). Первая стадия предполагает проведение реакции обмена *in situ* между силоксанолятом натрия и нитратами лантанидов, а на второй стадии осуществляется обмен с Et_4NCl . Кристаллизация целевых комплексов достигается благодаря применению объемных тетраэтиламмониевых катионов и ацетонитрильных сольватов. По этой стратегии (схема 18) были выделены девять соединений

$[\text{NEt}_4]_2[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{Eu}_4)(\text{NO}_3)_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2]$	100	[109],
$[\text{NEt}_4]_2[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{Tb}_4)(\text{NO}_3)_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2]$	101	[109],
$[\text{NEt}_4]_2[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{Y}_3\text{Dy})(\text{NO}_3)_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2]$	102	[110],
$[\text{NEt}_4]_2[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{Dy}_4)(\text{NO}_3)_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2]$	103	[110],
$[\text{NEt}_4][(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{Tb}_3\text{Eu})(\text{NO}_3)_4(\text{OH})(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4(\text{EtOH})$	104	[111],
$[\text{NEt}_4]_2[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{Tb}_2\text{Eu}_2)(\text{NO}_3)_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2] \cdot 4(\text{MeCN})$	105	[111],
$[\text{NEt}_4]_2[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{Dy}_{0.87}\text{Eu}_{3.12})(\text{NO}_3)_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2] \cdot 4\text{MeCN}$	106	[112],
$[\text{NEt}_4]_2[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{Dy}_{3.12}\text{Tb}_{0.88})(\text{NO}_3)_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2] \cdot 4\text{MeCN}$	107	[112],
$[\text{NEt}_4]_2[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{Eu}_{0.87}\text{Tb}_{1.01}\text{Y}_{2.11})(\text{NO}_3)_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2] \cdot 2\text{EtOH}$	108	[112], включая смешанно-металлические комплексы с различными комбинациями лантанидов (Eu, Tb, Dy, Y).

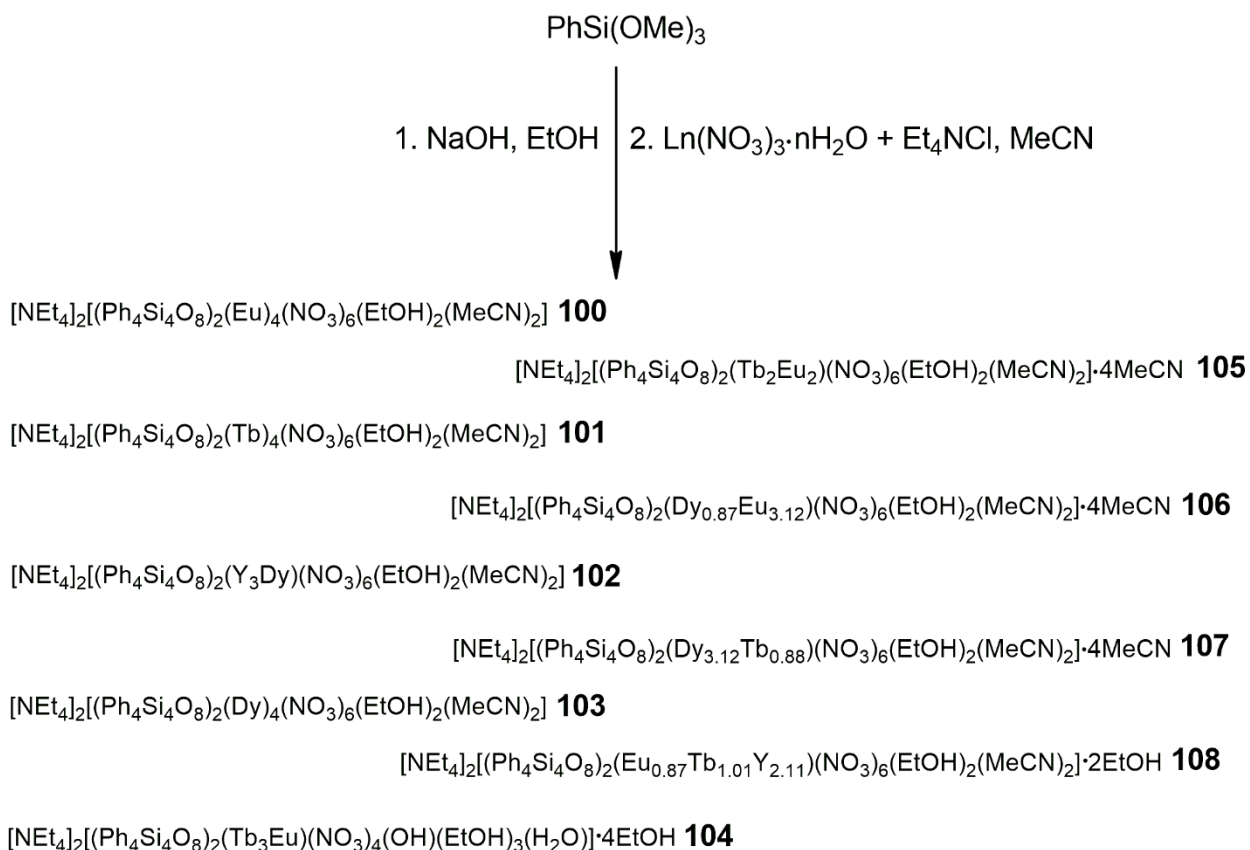


Схема 18. Общий метод синтеза Ln-CLMSs с катионами NEt_4^+ (**100-108**).

Комплексы **100-103** и **105-108** имеют сходную молекулярную архитектуру призматического типа, в центре которой расположен тетраядерный металлический пояс, экранированный тетрамерными Si-фрагментами (рисунок 53, слева).

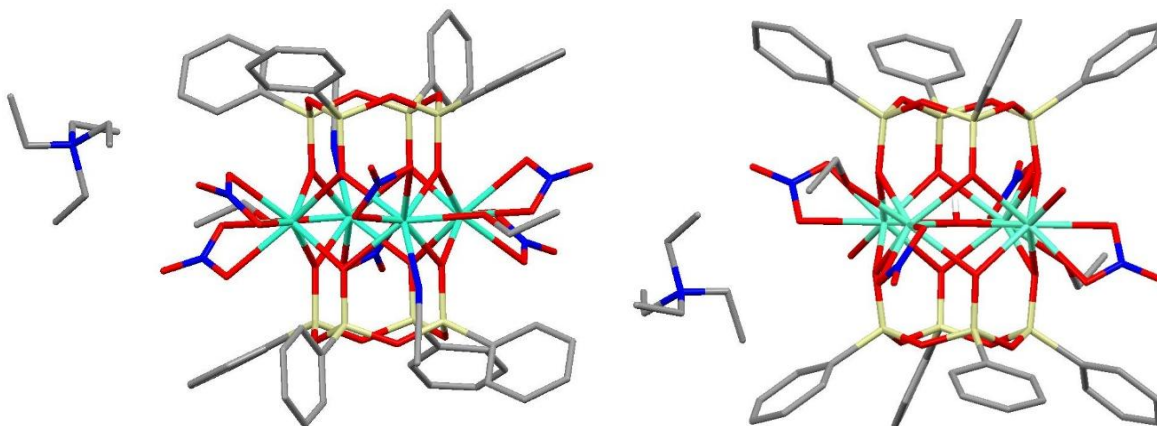


Рисунок 53. Общий принцип геометрии лантанидсилсесквиоксановых комплексов с аммонийными компонентами **100-103** и **105-108** (слева). Молекулярная структура соединения **104** (справа). Цветовой код: зеленый, Ln; желтый, Si; красный, O; серый, C; синий, N. Некоординированные сольваты и аммонийные катионы (для **104**) опущены для ясности.

Каждый лантаноидный центр соединени с соседними за счет двух кислородных линкеров, образуя искаженный квадрат. В структуре присутствуют два типа координационных центров Ln^{3+} , оба с координационным числом 8. Ионы первого типа связанными четырьмя мостиковыми

кислородными центрами из фрагмента Ln_4O_8 , а также четырьмя атомами кислорода от двух внешнесферных нитратов. Ионы второго типа связаны с четырьмя мостиковыми кислородами, и внешнесферными нитратом, этанолом и ацетонитрилом. Геометрия обоих центров может быть описана как искаженная квадратная антипризма. Электронейтральность соединений обеспечивается за счет присутствия двух несвязанных аммониевых катионов. Комплекс **104** (рисунок 53, справа) является близким аналогом описанных ранее соединений, но отличается количеством аммониевых катионов (один NEt_4^+ вместо двух) и нитрат-анионов (четыре NO_3^- вместо шести), что приводит к необходимости дополнительной компенсации заряда - в данном случае электронейтральность достигается за счёт присутствия гидроксильной группы (OH^-). Соединение **104** сохраняет общую структурную организацию, характерную для данного семейства комплексов. Комплексы **102** и **104-108** являются смешанно-металлическими, со статистически распределенными ионами лантанидов.

Реакции с применением тетрафенилфосфониевого катиона (PPh_4^+) схожи с описанным выше подходом, но вместо Et_4NCl используется Ph_4PCl . Этот подход (схема 19) позволил синтезировать три соединения $[\text{PPh}_4]_2[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{Eu})_4(\text{NO}_3)_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2]$ **109** [109], $[\text{PPh}_4]_4[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{Tb})_4(\text{NO}_3)_8] \cdot 10\text{MeCN}$ **110** [109], $[\text{PPh}_4]_2[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{Dy})_4(\text{NO}_3)_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2]$ **111** [110].

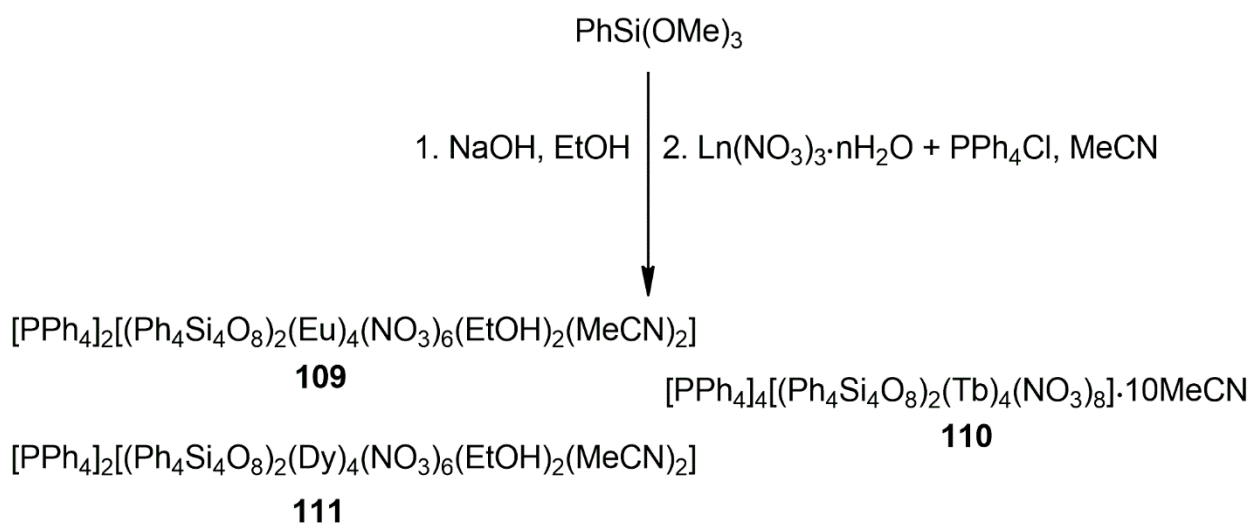


Схема 19. Синтез Ln-CLMSs **109-111** с PPh_4 .

Тип молекулярной структуры комплексов **109** и **111** соответствует типу соединений **100-108** (рисунок 54, сверху). В свою очередь, комплекс **110** содержит большее количество (четыре) катионов фосфония и, следовательно, электронейтральность этого соединения требует наличия большего количества (восемь) нитратных лигандов (рисунок 54, снизу).

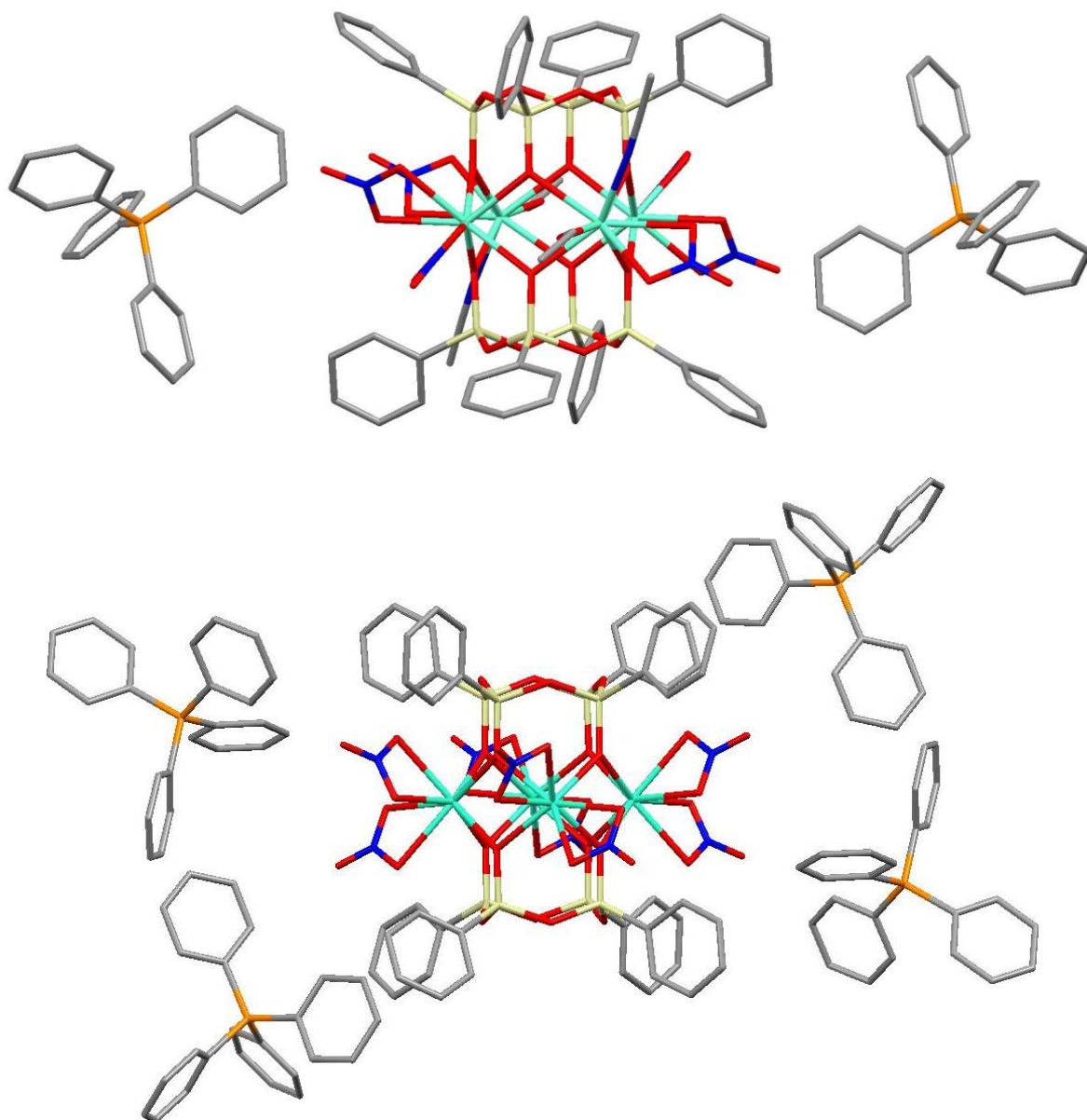


Рисунок 54. Архетип молекулярной структуры Ln-комплексов **109** и **111** с двумя катионами фосфония (сверху). Молекулярная структура Ln-комплекса **110** с четырьмя катионами фосфония (снизу). Цветовой код: зеленый, Ln; желтый, Si; красный, O; оранжевый, P; серый, C; синий, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Третий подход (схема 20) предполагает использование ацетилацетонатных лигандов (AcAc) вместо реакций с органическими катионами. В результате были получены три комплекса [113]

$(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{TbO}_{1.5})_4(\text{O})(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_6(\text{EtOH})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	112 ,
$(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{TbO}_{1.5})_3(\text{EuO}_{1.5})(\text{O})(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_6(\text{EtOH})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	113 ,
$(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{GdO}_{1.5})_4(\text{O})(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_6(\text{EtOH})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	114 .

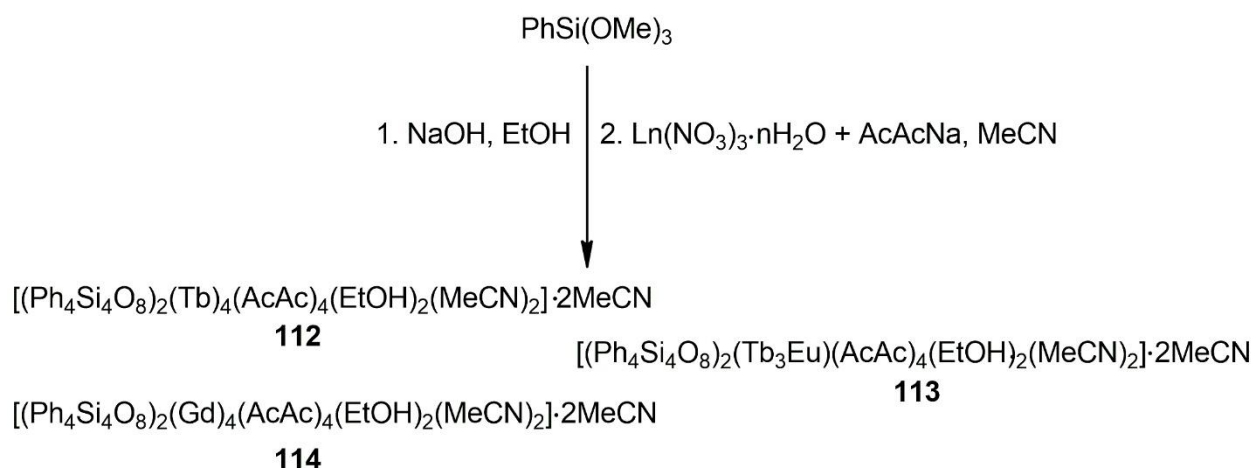


Схема 20. Общий метод синтеза Ln-CLMS с катионами PPh₄ **112-114**.

Тип молекулярной геометрии соединений **112-114** аналогичен предыдущим комплексам **100-111**, за исключением отсутствия третичных органических катионов и нитратных лигандов. Вместо этого каждый ион металла в **112-114** координируется ацетилацетонатным лигандом (рисунок 55).

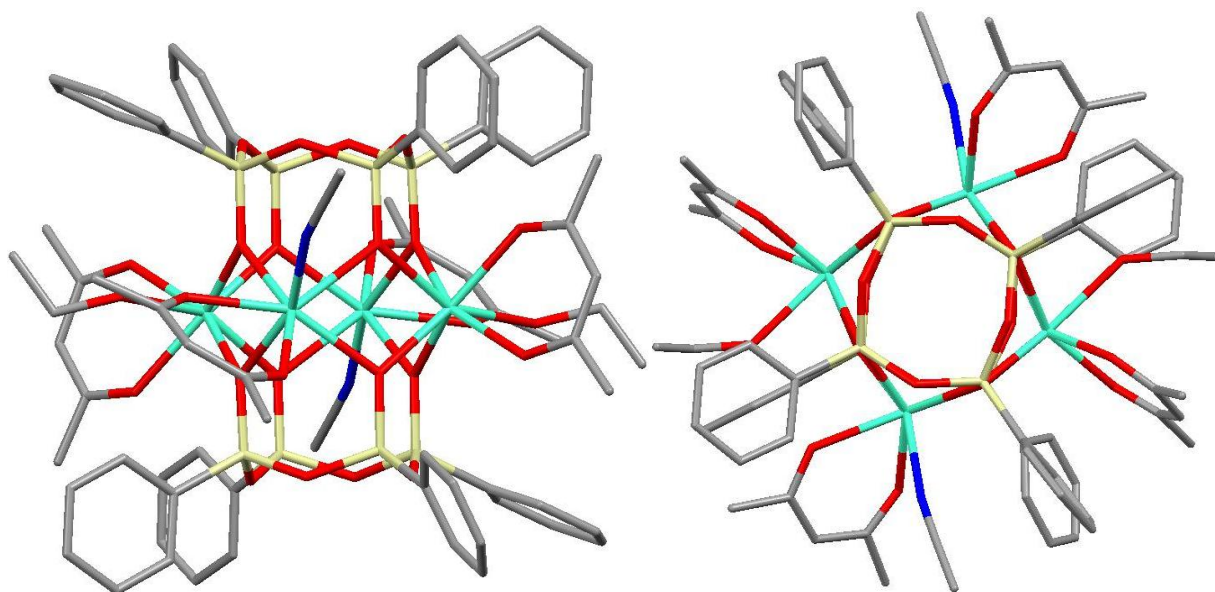


Рисунок 55. Две проекции молекулярной структуры Ln-комплексов с ацетилацетонатными лигандами **112-114**. Цветовой код: зеленый, Ln; желтый, Si; красный, O; серый, C; синий, N.

Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Исследованные комплексы демонстрируют разнообразные магнитные свойства. В частности, соединение **101** проявляет спин-флип эффект, тогда как комплексы **102** и **110** характеризуются свойствами одномолекулярных магнитов (SMM). В гетерометаллических комплексах **102**, **104**, **105**, **107**, **108** и **113** наблюдается эффективный перенос энергии между ионами лантанидов. Соединения **104-106** и **113** обладают уникальными оптическими свойствами,

которые позволяют использовать их в качестве молекулярных термометров. Также выделяются полифункциональные комплексы **102** (сочетающий свойства люминесцентного материала и мономолекулярного магнита) и **106** (сочетающий свойства люминесцентного термометра и мономолекулярного магнита). Эти материалы представляют особый интерес для разработки новых функциональных систем с комбинацией оптических и магнитных свойств.

В группе Суня [114] получены два высокоядерных лантанидсилсесквиоксанов. Оба кластера синтезированы с использованием удобного сольвотермального метода. Кластер $[\text{Eu}_{13}\text{O}_8(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_6(\text{DMF})_{12}][\text{Et}_3\text{NH}]^+$ **115** с ядром Eu_{13} , структурно близок полиоксометаллатам типа Кеггина и демонстрирует наиболее высокую нуклеарность среди лантаноид-содержащих силсесквиоксанов (рисунок 56). Кластер демонстрирует исключительную термическую стабильность (разложение выше 370 °C) и сохраняет целостность структуры в растворе, что подтверждено ESI-масс-спектрометрией. Интенсивная люминесценция в красной области, характерная для ионов Eu^{3+} , эффективно возбуждается не только в УФ-, но и в видимой области спектра (466 нм и 535 нм), что открывает перспективы его применения в биомедицине.

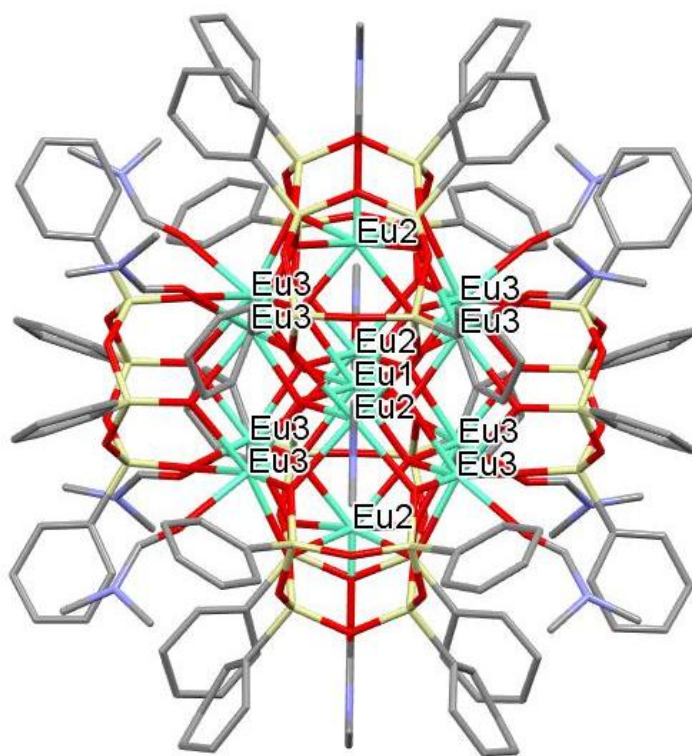


Рисунок 56. Молекулярная структура кластера европия $[\text{Eu}_{13}\text{O}_8(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_6(\text{DMF})_{12}][\text{Et}_3\text{NH}]$ **115**. Цветовой код: зеленый, Eu; желтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Также был получен кластер гадолиния $[\text{Gd}_{13}\text{O}_8(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_6(\text{DMF})_{12}][\text{Et}_3\text{NH}]^+$ **116** с уникальным металло-оксидным ядром $\{\text{Gd}_{13}\text{O}_8\}$ [115]. Один атом гадолиния расположен в центре кластера, остальные двенадцать атомов гадолиния образуют внешнюю оболочку ядра

(рисунок 57). Магнитные измерения выявили слабое антиферромагнитное взаимодействие между ионами Gd^{3+} .

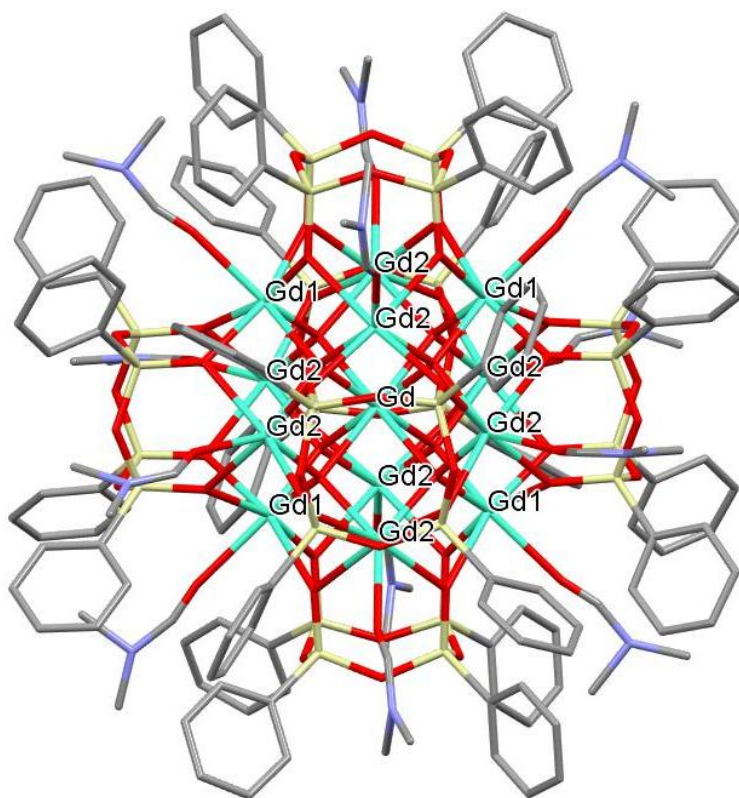


Рисунок 57. Молекулярная структура кластера гадолиния $[Gd_{13}O_8(Ph_4Si_4O_8)_6(DMF)_{12}][Et_3NH]$

116. Цветовой код: зеленый, Gd; желтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Глава 2.3 Каталитическое применение каркасных медьсодержащих силсесквиоксанов в окислительных реакциях органического синтеза

Окислительные процессы с использованием пероксидов – это удобный и эффективный метод для химических преобразований углеводородов в ценные продукты (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты). Особенно перспективными являются медьсодержащие катализаторы, позволяющие проводить реакции в мягких условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении) с использованием экологичных окислителей и растворителей. В настоящей главе будут показаны примеры применения медьсилсесквиоксанов в катализе реакций Байера-Виллигера, окисления алканов и спиртов, карбоксилирования алканов.

2.3.1 Окисление алканов

Алканы представляют собой распространенные углеводороды, добываемые из нефти и природного газа. Они служат ключевым сырьем в производстве топлив, полимеров, фармацевтических препаратов и других ценных химических продуктов. Например, окисление циклогексана позволяет получить циклогексанон и циклогексанол – ключевые промежуточные продукты для синтеза нейлона [116]. Низкая реакционная способность связей C–H в алканах ($E_{\text{дис}}=83-90$ ккал/моль, $pK_a = 45-60$) делает их промышленную переработку энергозатратной – процессы требуют высоких температур и отличаются низкой селективностью. Поэтому ключевой задачей является разработка новых каталитических методов, позволяющих проводить селективную функционализацию насыщенных углеводородов в мягких условиях при минимальных энергозатратах, что подтверждается значительным количеством обзоров последних лет [117, 118, 119, 120, 121, 122, 123].

Разработка медьсодержащих катализаторов и применение пероксидов ($R-O-O-R$, где $R = H, SO_3K, CH_3$ и др.) для окислительной функционализации углеводородов является важным направлением исследований [124, 125]. Так, обзор [126] посвящен роли пероксидов в реакциях функционализации различных органических соединений, включая алканы, алкены, алкины, ароматические и гетероциклические соединения, альдегиды, кетоны и спирты. Без металлических катализаторов окисление алканов пероксидами протекает с низким выходом, образуя лишь следовые количества кислородсодержащих продуктов.

Использование медьсодержащих катализаторов существенно повышает и выход, и селективность таких реакций. Исследования Cu-комплексов для селективного окисления алканов также демонстрируют возможность тонкой настройки их активности за счет модификации лигандов и ядерности Cu-центров [117, 124].

В качестве модельного субстрата используют гомогенное (раствор ацетонитрила) окисление циклогексана под действием H_2O_2 , приводящее к циклогексилгидропероксиду и, при

его деструкции, к циклогексанолу и циклогексанону. Метод, разработанный Г.Б. Шульпиным [127], позволяет рассчитать концентрации компонентов реакционной смеси. Для этого используют добавление PPh_3 в пробу реакционного раствора для хроматографического анализа, при этом алкилгидропероксиды восстанавливаются до соответствующего спирта (схема 21).

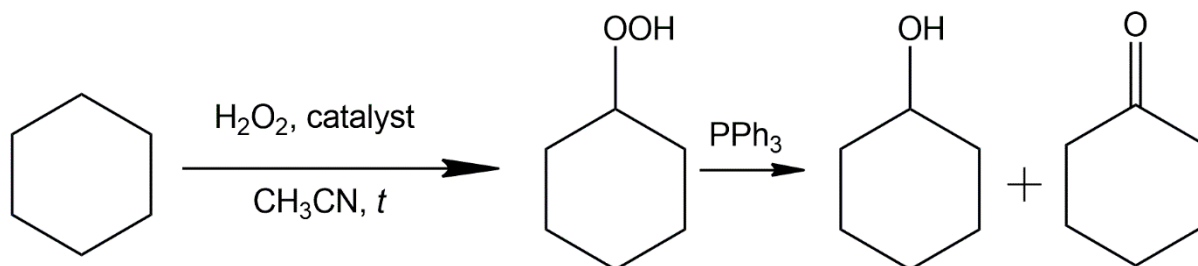


Схема 21. Реакция окисления циклогексана по методу Шульпина Г.Б.

Иногда для окислительных реакций используют дополнительное количество кислотного сокатализатора [128], который может обеспечивать ряд преимуществ в реакционной системе, а именно: активацию медьсодержащего катализатора посредством протонирования лигандов, облегчение стадий переноса протона, улучшение окислительных свойств пероксида водорода в кислой среде и предотвращение его разложения.

Учитывая общеизвестную инертность насыщенных углеводородов и очень мягкие условия проведения реакций ($50\text{--}60^\circ\text{C}$, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$), выходы продуктов, превышающие 15%, рассматриваются как высокие. Дальнейшее проведение процесса неселективно ввиду дальнейшего окисления циклогексанола и циклогексанона.

Существенных результатов в этой области удалось достичь с использованием каркасных медьсилескквиоксанов, сочетающих стабильность структуры и каталитическую активность. В последние годы были изучены медьсилескквиоксаны, эффективно катализирующие процессы окислительной функционализации углеводородов в мягких условиях.

Тетраядерный комплекс $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4]$ **117** катализирует окисление циклогексана с суммарным выходом продуктов 17% [129].

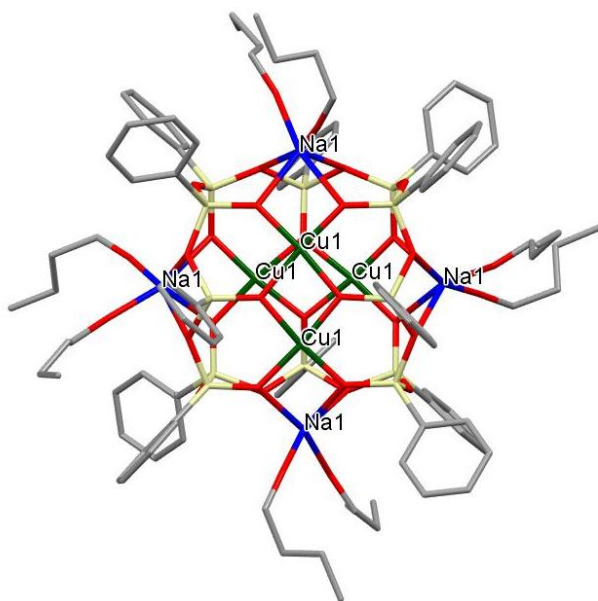


Рисунок 58. Молекулярная структура тетраядерного комплекса $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4]$ **117** (справа). Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Na; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Комплексы $(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{Cu})_2(\text{dppe})_4$ **118** и $(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_8(\text{NaO}_{0.5})_4\{\text{Cu}(\text{O}_{0.5})_4\}(\text{Cu})_2(\text{dppe})_4$ **119** (dppe = 1,2-бис(дифенилфосфино)этан, рисунок 59) катализируют окисление циклогексана до циклогексанола и циклогексанона с суммарными выходами 12% и 20% соответственно [130].

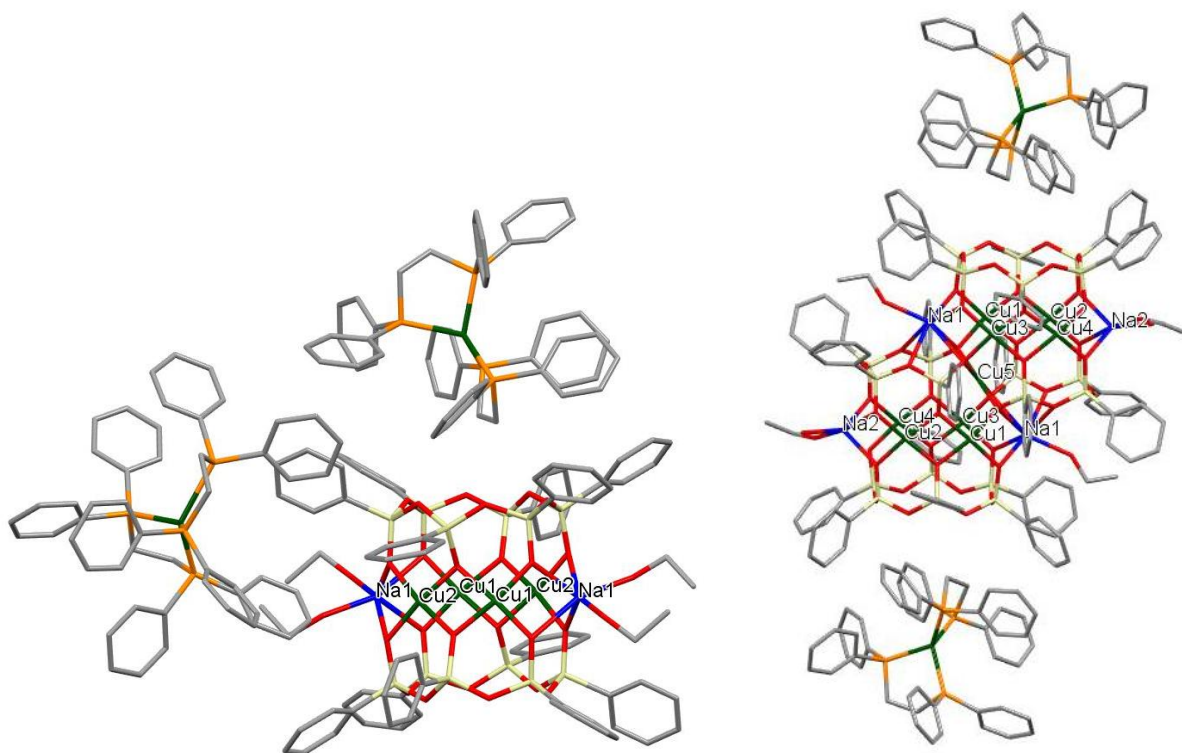


Рисунок 59. Молекулярная структура комплексов $(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{Cu})_2(\text{dppe})_4$ **118** (слева), $(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_8(\text{NaO}_{0.5})_4\{\text{Cu}(\text{O}_{0.5})_4\}(\text{Cu})_2(\text{dppe})_4$ **119** (справа). Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Na; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; оранжевый, P. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Нонаядерный метилсилсесквиоксан меди(II) $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{18}(\text{CuO})_9] \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ **120** (рисунок 60) [131] в окислении циклогексана H_2O_2 в присутствии азотной кислоты приводит к суммарному выходу продуктов в 20%.

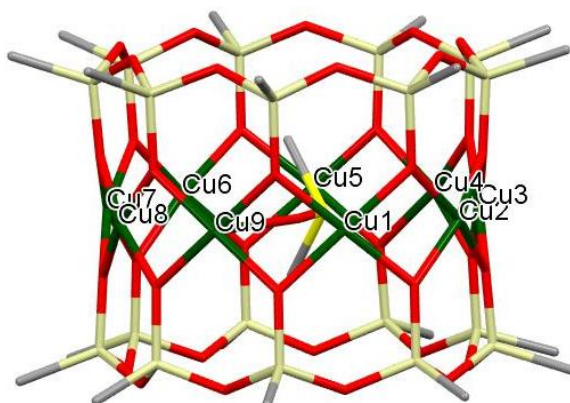


Рисунок 60. Молекулярная структура комплекса $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{18}(\text{CuO})_9] \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ **120**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; ярко-жёлтый, S. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Дальнейшее развитие направления привело к созданию еще более активных систем. Гептаядерный фенилсилсесквиоксан меди(II) $(\text{PhSiO}_{1.5})_{14}(\text{CuO})_7$ с N,N-лигандом 4,4'-бипиридином **121** (рисунок 61, слева) показал рекордную эффективность в окислении алканов: в аналогичных условиях (H_2O_2 , HNO_3 , 60°C , CH_3CN) суммарный выход циклогексана достиг 39%, что значительно превышало типичные значения для таких реакций [132]. Соединение $[(\text{Ph}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{21})_2\text{Cu}_9\text{Na}_6(\text{EtOH})_6]$ **122** (рисунок 61, справа) активно в этих же условиях в окислении циклогексана (выход продуктов 21%) [133].

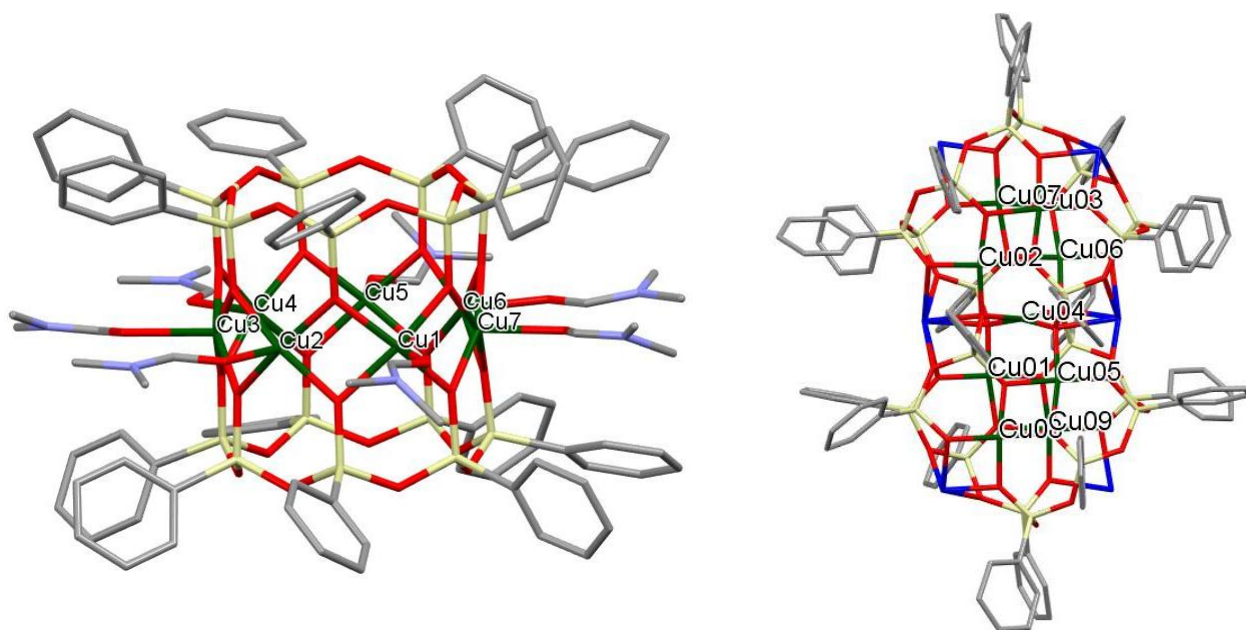


Рисунок 61. Молекулярная структура комплексов $(\text{PhSiO}_{1.5})_{14}(\text{CuO})_7$ с N,N-лигандом 4,4'-бипиридином **121** (слева) и $[(\text{Ph}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{21})_2\text{Cu}_9\text{Na}_6(\text{EtOH})_6]$ **122** (справа). Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Na; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Комплексы $(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4(\text{phen})_4$ **123** и $(\text{PhSiO}_{1.5})_6(\text{PhSiO}_{1.5})_7(\text{HO}_{0.5})_2(\text{CuO})_5(\text{O}_{0.25})_2(\text{phen})_3$ **124** (рисунок 62) продемонстрировали высокую активность в мягких условиях (50°C , CH_3CN) [90]. Окисление циклогексана с использованием 50% H_2O_2 или 70% ТВНР приводило к выходу продуктов около 35% за 4 часа.

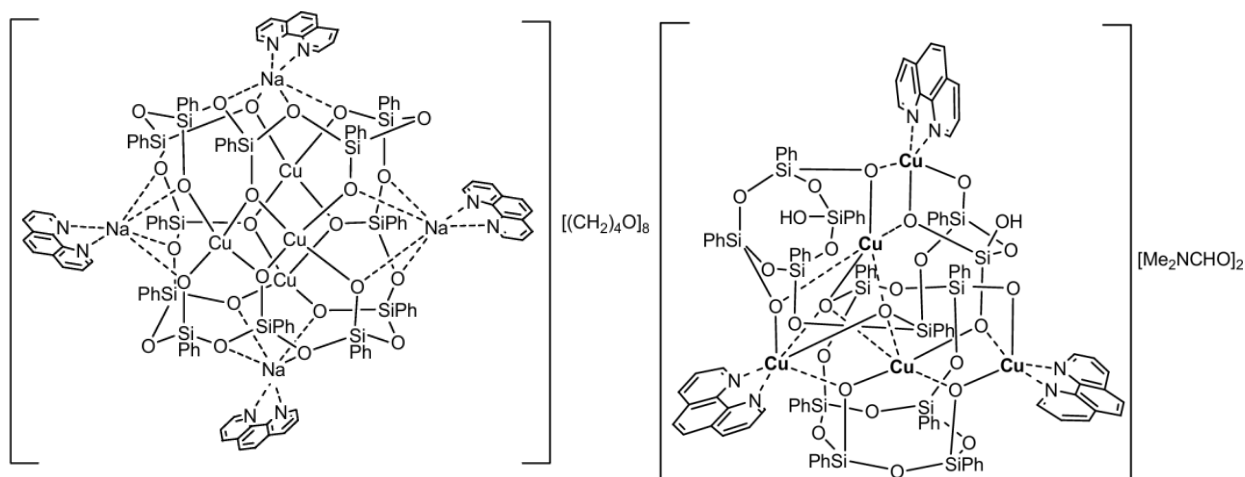


Рисунок 62. Молекулярная структура комплексов **123** (слева), **124** (справа).

Катализатор $[(\text{PhSiO}_{1.5})_6]_2[\text{CuO}]_4[\text{NaO}_{0.5}]_4[\text{dppmO}_2]_2$ **125** (dppm = 1,1-бис(дифенилфосфино)метан, рисунок 63) в мягких условиях обеспечил образование циклогексанола из циклогексана с выходом 26% (и высоким общим числом оборотов TON = 240) [134].

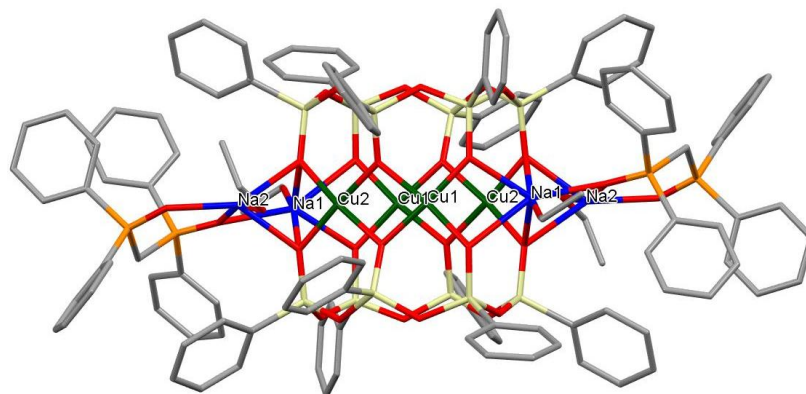


Рисунок 63. Молекулярная структура комплекса $[(\text{PhSiO}_{1.5})_6]_2[\text{CuO}]_4[\text{NaO}_{0.5}]_4[\text{dppmO}_2]_2$ **125**.

Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Na; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N; оранжевый, P. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Гексаядерный метилсилсесквиоксан меди $[\text{Me}_4\text{Si}_4\text{O}_8]_2[\text{Cu}]_6[\text{CH}_3\text{COO}]_4[\text{DMF}]_4$ **126** (рисунок 64), показал стабильную эффективность в мягком окислении не только циклогексана, но и ряда других циклических алканов ($\text{C}_5\text{-C}_8$) пероксидом водорода в присутствии трифторуксусной кислоты (TFA) в качестве промотора, обеспечивая общие выходы продуктов от 9.3% до 18.9% [84].

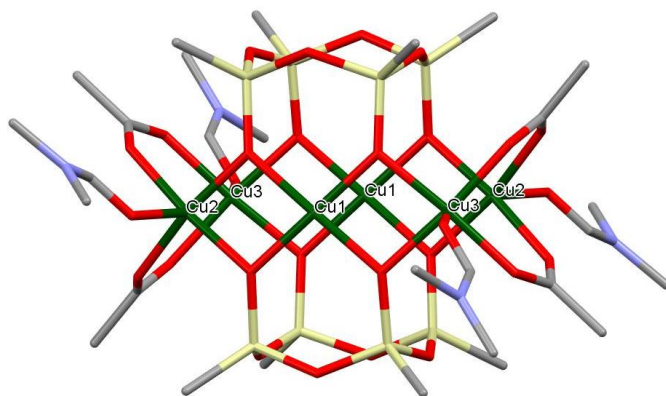


Рисунок 64. Молекулярная структура комплекса $[(\text{MeSiO}_{1.5})_4]_2[\text{CuO}]_6[\text{DMF}]_4$ **126**. Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Na; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

2.3.2 Окисление спиртов

В отличие от экологически опасных и токсичных окислителей, таких как CrO_3 , MnO_2 , KMnO_4 , SeO_2 [126], использование недорогих пероксидов, таких как H_2O_2 и трет-бутилгидропероксид (ТВНР), для окисления спиртов в воде или органическом растворителе открывает возможности для разработки новых эффективных и экологически безопасных методов. «Зелёные» окислители, как правило, требуют применения металлокомплексов для активации связи $\text{O}-\text{O}$ и инициации каталитического процесса.

Таким образом, каталитические системы на основе меди в сочетании с пероксидами представляют собой перспективную альтернативу традиционным методам окисления. Однако разработка универсального катализатора, обеспечивающего эффективное окисление спиртов, остается актуальной научной задачей.

Каркасные медьсилескквиоксаны из предыдущей главы проявляют эффективность в окислении различных спиртов с использованием трет-бутилгидропероксида в качестве окислителя.

В частности, комплексы $(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{Cu})_2(\text{dppe})_4$ **118** и $(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_8(\text{NaO}_{0.5})_4\{\text{Cu}(\text{O}_{0.5})_4\}(\text{Cu})_2(\text{dppe})_4$ **119** ($\text{dppe} = 1,2$ -бис(дифенилфосфино)этан, рисунок 59) исследованы в качестве катализаторов окисления циклогексанола и 1-фенилэтанола [130]. Выход циклогексанона достиг 70%, ацетофенона – 98%. В аналогичных условиях комплекс $[(\text{Ph}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{21})_2\text{Cu}_9\text{Na}_6(\text{EtOH})_6]$ **122** (рисунок 61, справа) обеспечил выход циклогексанона 63% и ацетофенона 98% [133]. Нонадерный метилсилескквиоксан меди(II) $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{18}(\text{CuO})_9]\cdot\text{DMSO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ **120** (рисунок 60) [131] и гептаядерный фенилсилескквиоксан меди(II) $(\text{PhSiO}_{1.5})_{14}(\text{CuO})_7$ с N,N-лигандом 4,4'-бипиридином **121** (рисунок 61, слева) [132] также продемонстрировали высокую каталитическую активность в окислении 1-фенилэтанола: выход ацетофенона составил 96% и 75%.

2.3.3 Карбоксилирование алканов

Прямое карбоксилирование алканов монооксидом углерода с образованием карбоновых кислот является привлекательным синтетическим подходом, поскольку алифатические карбоновые кислоты представляют собой важные крупнотоннажные химические продукты. Тем не менее, существующие промышленные методы их получения обладают рядом ограничений, включая использование относительно дорогих олефинов и альдегидов в качестве исходных реагентов, жёсткие условия синтеза, многостадийность процессов и применение дорогостоящих катализаторов.

Недавно был разработан новый метод прямого и высокоэффективного превращения алканов C_n в соответствующие карбоновые кислоты C_{n+1} [135]. Метод основан на реакции гидрокарбоксилирования алкана с CO и водой в присутствии пероксодисульфата в качестве окислителя. Предложенная система эффективно работает в мягких условиях (50-60°C) в водной среде ($H_2O/MeCN$).

В водной среде анион-радикал $SO_4^{\cdot-}$ (генерируемый из $S_2O_8^{2-}$) инициирует отрыв атома водорода от алкана с образованием алкильных радикалов [136]. Последующие захват CO и превращение алкильных радикалов приводят к образованию гомологичных карбоновых кислот (схема 22).

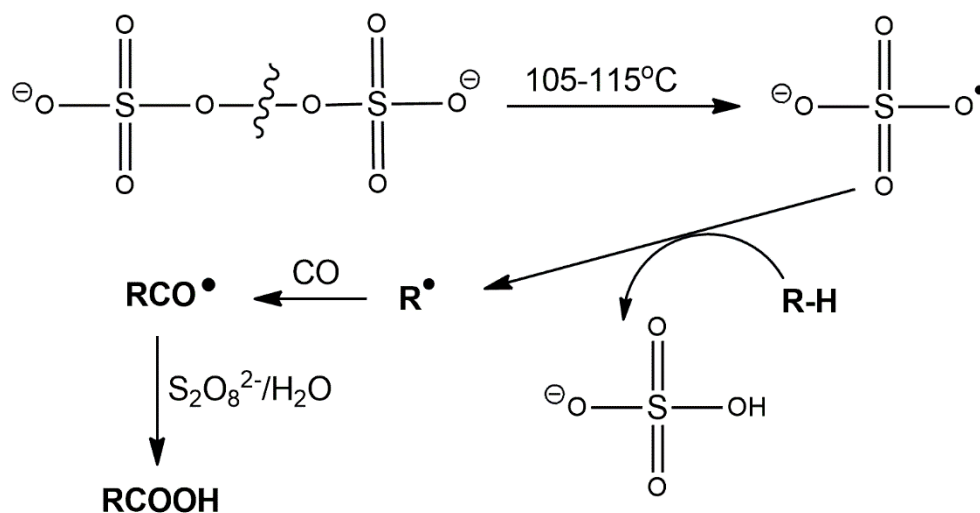


Схема 22. Гидрокарбонилирование алкана (RH) с использованием пероксодисульфата ($S_2O_8^{2-}$) и CO.

Следует отметить, что реакция гидрокарбоксилирования протекает и в отсутствие катализатора, однако её эффективность может быть существенно повышена при использовании металлических катализаторов или промоторов. Среди исследованных катализаторов на основе переходных металлов наиболее активными, как правило, являются полиядерные комплексы Cu(II) или координационные полимеры [137], позволяющие достичь выходов продуктов, примерно вдвое превышающих результаты, полученные в бескаталитических условиях.

Комплекс $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_9)_2(\text{CuO})_4(\text{RbO}_{0.5})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot (\text{EtOH})_{2n}$ **127** (рисунок 65) проявил высокую эффективность в катализе карбоксилирования циклоалканов (C_nH_{2n} , $n = 5 - 8$) с образованием циклоалканкарбоновых (C_{n+1}) кислот [91].

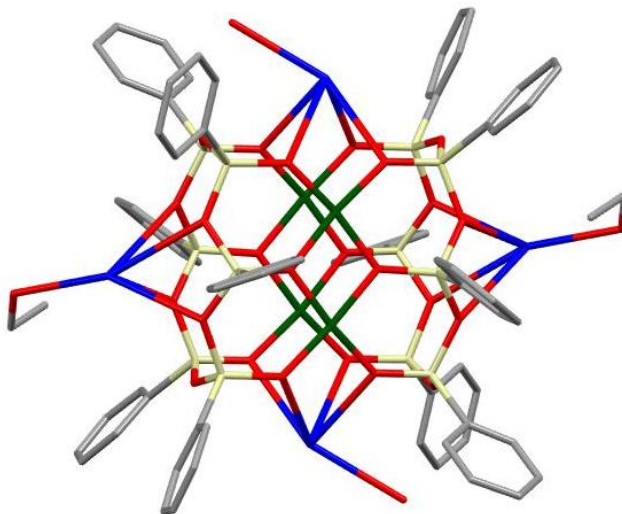


Рисунок 65. Молекулярная структура комплекса

$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_9)_2(\text{CuO})_4(\text{RbO}_{0.5})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot (\text{EtOH})_{2n}$ **127**. Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Rb; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Побочными продуктами реакции являются соответствующие спирты и кетоны, образующиеся в незначительных количествах в результате частичного окисления исходного алкана.

В присутствии комплекса $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_9)_2(\text{CuO})_4(\text{Cs}_4\text{O}_2)(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ **128** (рисунок 66) наиболее высокую реакционную способность проявили цикlopentan и циклогексан. Выход цикlopentanкарбоновой кислоты составил 26%, циклогексанкарбоновой – 38%. Соответствующие кетоны (циклопентанон, циклогексанон) и спирты (циклопентанол, циклогексанол) образовывались в незначительных количествах (0.5-2.2%).

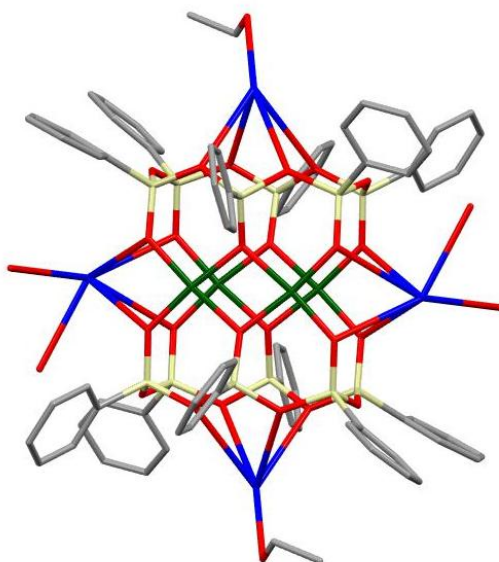


Рисунок 66. Молекулярная структура комплекса $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_9)_2(\text{CuO})_4(\text{Cs}_4\text{O}_2)(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ **128**.

Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Cs; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Гидрокарбоксилирование циклогептана и циклооктана привело к образованию циклогептанкарбоновой (до 22.4%) и циклооктанкарбоновой (до 8.9%) кислот. В отличие от C_5 - и C_6 -субстратов, для циклогептана и особенно циклооктана наблюдалось более заметное образование соответствующих спиртов и кетонов: выходы циклооктанола и циклооктанона достигали 6.0-9.4%.

Следует отметить, что результаты карбоксилирования циклогексана в присутствии комплекса **127** оказались близки к полученным с использованием комплекса **128**: выход циклогексанкарбоновой кислоты составил 35.7%.

2.3.4 Окисление циклогексанона по Байеру-Виллигеру

Окисление кетонов до сложных эфиров и лактонов с использованием KHSO_5 впервые описали в 1899 году Адольф Байер и Виктор Виллигер [138]. Данное превращение, известное как реакция Байера-Виллигера (BV-реакция), позволяет синтезировать широкий круг соединений, которые трудно получить другими методами, но которые имеют важное прикладное значение [139]. Лактоны и сложные эфиры, образующиеся в результате BV-реакции, широко востребованы в фармацевтической, пищевой, косметической и парфюмерной промышленности, а также используются при производстве пестицидов, стероидов, антибиотиков, феромонов и полимеризуемых мономеров. Каталитические методы на основе соединений переходных металлов обладают рядом существенных преимуществ по сравнению со стехиометрическими аналогами, включая упрощение условий реакции, использование более доступных реагентов и снижение количества отходов [140]. Важно отметить, что металлокомплексы способны активировать как субстрат, так и окислитель, что обеспечивает более высокую эффективность и селективность процесса.

Каркасные медьсилсесквиоксаны были использованы в качестве катализаторов в реакции окисления циклогексанона по Байеру-Виллигеру до ϵ -капролактона (схема 23). ϵ -Капролактон применяют для получения биоразлагаемых термопластичных сложных полиэфиров методом полимеризации с раскрытием цикла [141]. Кроме того, он служит предшественником ϵ -капролактама, используемого, в свою очередь, для синтеза полиамидов. Комплекс $[(\text{Ph}_{14}\text{Si}_{14}\text{O}_{28})(\text{Cu}_5)(\text{Cs}_4)(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ **129** (рисунок 67) был исследован в реакции окисления циклогексанона с использованием трёх различных окислителей: водного пероксида водорода, водного *трет*-бутилгидропероксида и *м*-хлорпероксибензойной кислоты (*м*-CPBA) [92]. Применение *м*-CPBA позволило достичь количественного выхода ϵ -капролактона во всех исследованных режимах – как при традиционном нагреве (50°C), так и при СВЧ-облучении (50 , 70 и 80°C). Напротив, в присутствии H_2O_2 образование ϵ -капролактона не наблюдалось ни в условиях обычного нагрева (50°C), ни при СВЧ-облучении (50 – 80°C). Использование ТВНР также не привело к образованию лактона при традиционном нагреве; лишь при СВЧ-облучении (50 – 80°C , 30 мин) был зафиксирован выход ϵ -капролактона, не превышающий 1%.

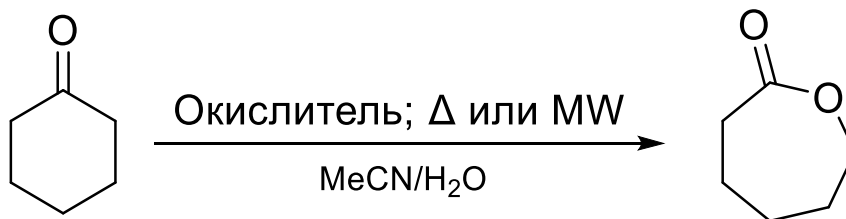


Схема 23. Окисление циклогексанона по Байеру-Виллигеру.

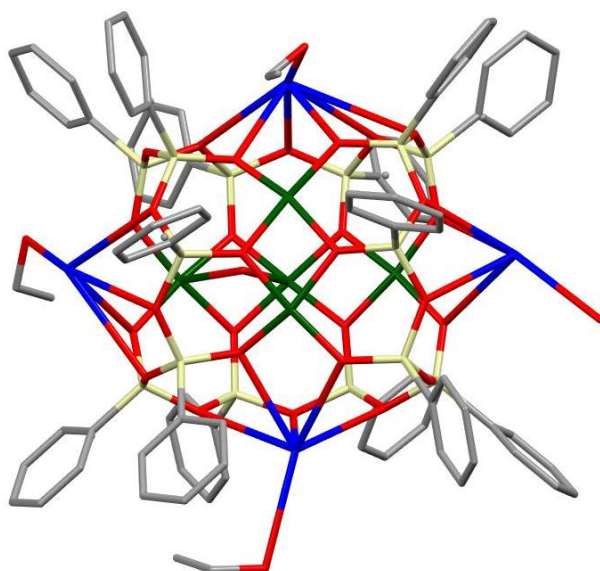


Рисунок 67. Молекулярная структура комплекса $[(\text{Ph}_{14}\text{Si}_{14}\text{O}_{28})(\text{Cu}_5)(\text{Cs}_4)(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ **129**.

Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Cs; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

В тех же выбранных оптимальных условиях (*m*-CPBA, 50°C (нагрев) или 70-80 °C (СВЧ)) с использованием в качестве катализатора комплекса $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_9)_2\text{Cu}_{13}\text{Na}_2(\text{MeCOO})_4(\text{Me}_2\text{CO})_6]$ **130** (рисунок 68) выход ϵ -капролактона составил от 90 до 100% [142].

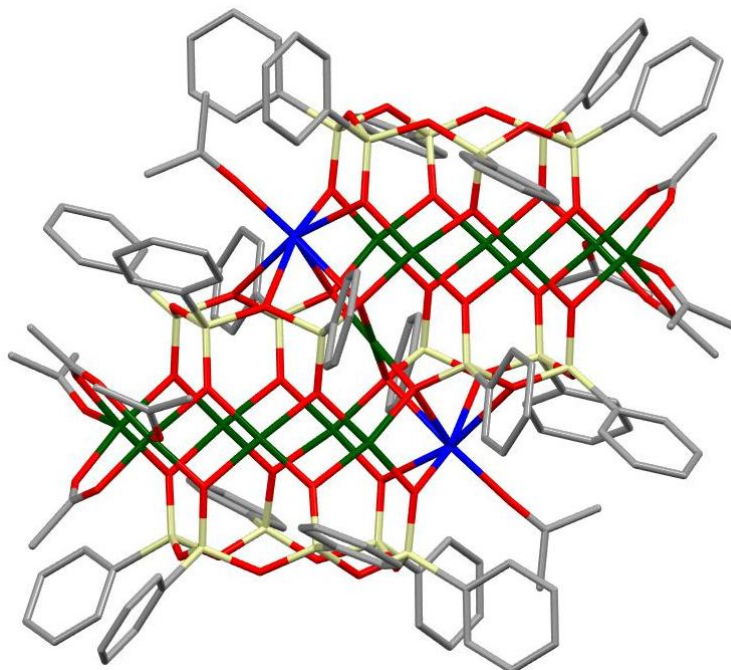


Рисунок 68. Молекулярная структура комплекса

$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_9)_2\text{Cu}_{13}\text{Na}_2(\text{MeCOO})_4(\text{Me}_2\text{CO})_6]$ **130**. Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Na; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Соединения **129** и **130** проявляют высокую каталитическую активность (в качестве прекатализаторов) в реакции окисления циклогексанона по Байеру-Виллигеру с образованием ϵ -капролактона. Полученные результаты подтверждают важную роль полиядерных металлосилсесквиоксанов как эффективных катализаторов для реакций данного типа, протекающих в мягких условиях.

Таким образом, представленные медьсилсесквиоксанные комплексы иллюстрируют значительный потенциал подобных соединений в качестве высокоактивных и селективных катализаторов для ключевых процессов функционализации органических субстратов.

3. Обсуждение результатов

Ниже в четырех главах представлены исследования химии каркасных медьфенилсилсесквиоксанов. Три главы описывают синтетические и структурные особенности этих соединений. В первой главе обсуждаются возможности получения надмолекулярных производных на основе гетерометаллических каркасов (содержащих дополнительные ионы щелочных металлов) в качестве повторяющихся структурных элементов (строительных блоков). Во второй главе обсуждаются процессы самосборки медьфенилсилсесквиоксанов при взаимодействии с хелатирующими лигандами различной (N,O-; N,N-) природы. В третьей главе обсуждаются особенности синтеза и молекулярной архитектуры медьфенилсилсесквиоксанов с карбоксилатными (ацетатными и бензоатными) звеньями. В четвертой главе обсуждается каталитическая активность ряда полученных комплексов в реакциях Байера-Виллигера, окисления и карбоксилирования алканов, а также окисления спиртов.

Глава 3.1 Управление (супра)молекулярной структурой медьфенилсилсесквиоксанов.

3.1.1 Гетерометаллические Cu_4M_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) фенилсилсесквиоксаны

В качестве объектов исследования были выбраны гетерометаллические медьфенилсилсесквиоксаны, содержащие ионы щелочных металлов. Важной структурной особенностью таких соединений, описанной ранее в литературе [12, 13], является различный принцип локализации ионов переходных и щелочных металлов в структуре каркаса. Ионы переходных металлов экранированы силсесквиоксановым остовом, а ионы щелочных металлов находятся во внешнесферных позициях. Таким образом, контакты мостиковых лигандов с ионами значительно более доступных щелочных металлов могут приводить к получению супрамолекулярных производных [17]. Для детального изучения закономерностей надмолекулярного структурирования было изучено семейство соединений с нуклеарностью Cu_4M_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Предполагалось, что увеличение ионного радиуса щелочного металла будет способствовать реализации контактов с линкерами и, соответственно, приводить к формированию координационных полимеров.

Синтез медьфенилсилсесквиоксанов проводили по двухстадийной методике. На первой стадии осуществляли щелочной гидролиз фенилтриметоксисилана с MOH ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), что приводило к *in situ* образованию фенилсилоксанолятов щелочных металлов. На второй стадии полученные силоксаноляты вводились в реакцию с хлоридом меди(II).

В реакции с участием гидроксида лития был получен комплекс $\{[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Li}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_8]\} \cdot \{[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Li}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_6(\text{H}_2\text{O})]\}$ **1** с выходом 70%.

Структура соединения **1**, согласно данным РСА, содержит две независимые компоненты с идентичным каркасным строением (рисунок 1, слева). В составе каркаса макроциклический двенадцатичленный силсесквиоксанный лиганд инкапсулирует медьоксидный узел $(\text{Cu}_2\text{O}_2)_2$ с заторможенной конфигурацией (рисунок 1, справа), а ионы лития занимают периферические позиции. Можно отметить, что металлоцентры соединения **1** находятся в составе двух ортогональных линейных фрагментов состава $\text{Li}\cdots\text{Cu}\cdots\text{Cu}\cdots\text{Li}$ (рисунок 2). В соответствии с ожиданиями, комплекс **1**, содержащий небольшие ионы лития, не образует супрамолекулярной структуры и на следующем этапе исследования изучались соединения с более крупными ионами натрия.

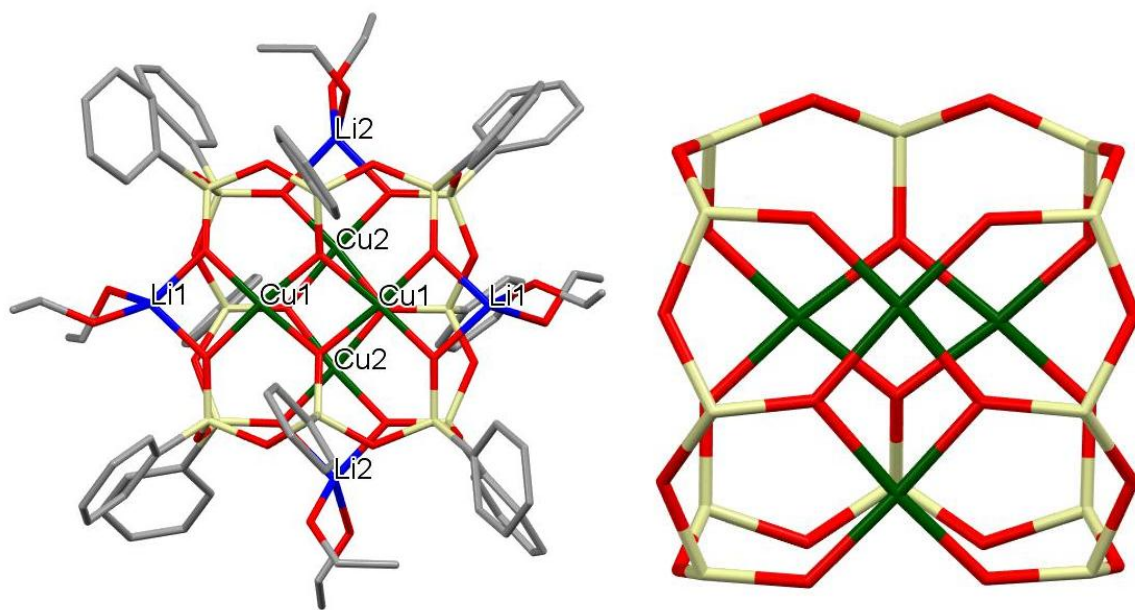


Рисунок. 1. Молекулярная структура островного соединения $\{[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Li}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_8]\} \cdot \{[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Li}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_6(\text{H}_2\text{O})]\}$ **1** (слева), Si_{12} -силсесквиоксанный лиганд с медьоксидным центром $(\text{Cu}_2\text{O}_2)_2$ (справа). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Li; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

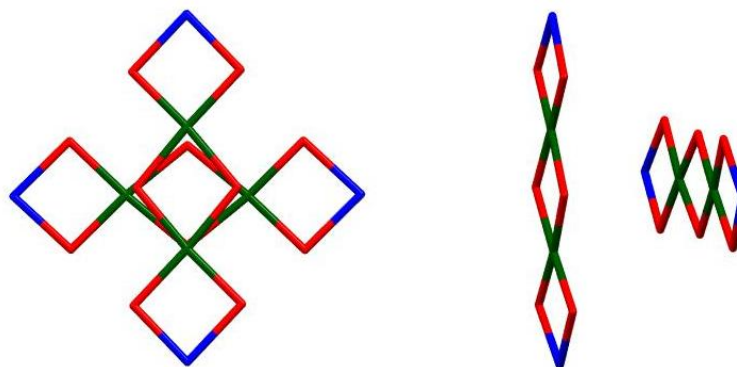


Рисунок 2. Две проекции линейных металлоксидных фрагментов в соединении $\{[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Li}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_8]\} \cdot \{[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Li}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_6(\text{H}_2\text{O})]\}$ **1**. Цветовой код: зелёный Cu, красный O, синий Li.

При использовании различных сольватов и их комбинаций – этанол, ацетон, EtOH/MeCN, EtOH/ацетон, EtOH/диэтиловый эфир – была получена крупная группа Cu_4Na_4 -соединений (схема 1), $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_6] \cdot 2\text{EtOH}$ **2** (выход 73%), $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{CO})_8]$ **3** (выход 69%), $(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_{5.2}(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_{0.8}(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_4(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ **4** (выход 58%), $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{CO})_4(\text{EtOH})_4]$ **5** (выход 68%), $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4(\text{Et}_2\text{O})_4(\text{EtOH})_2]$ **6** (выход 62%) и $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4(\text{Et}_2\text{O})_4(\text{EtOH})_2]$ **7** (выход 60%).

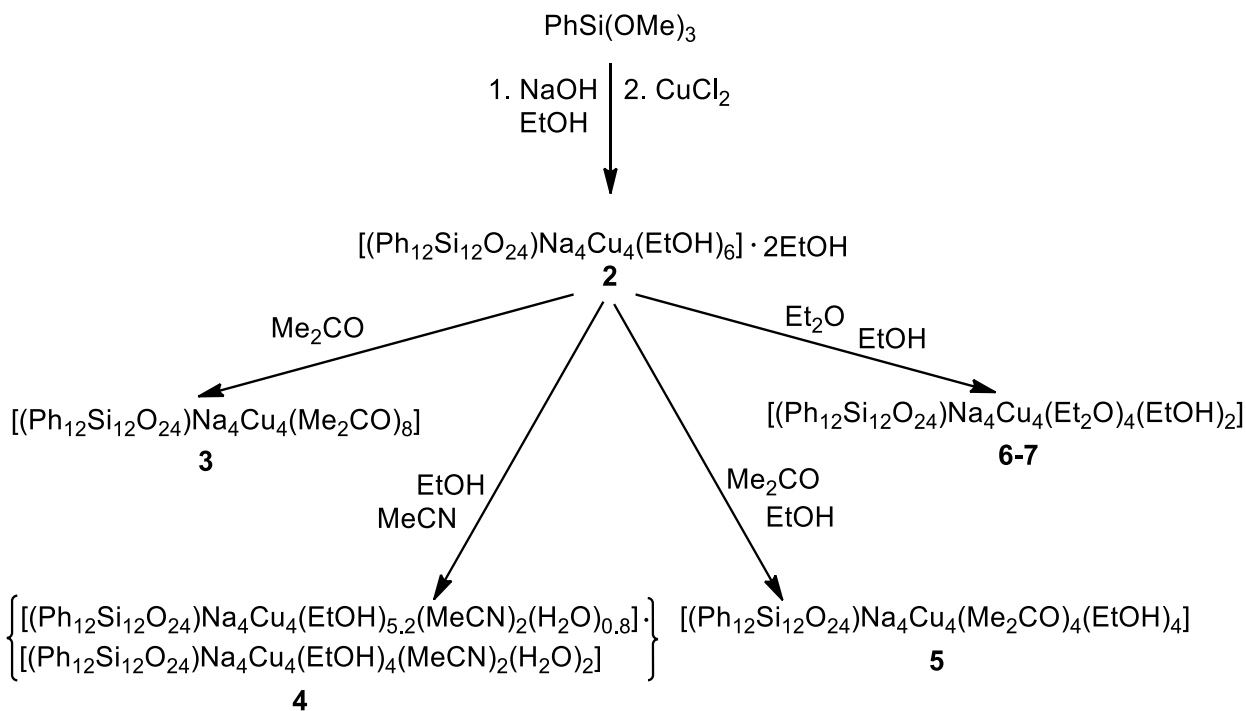
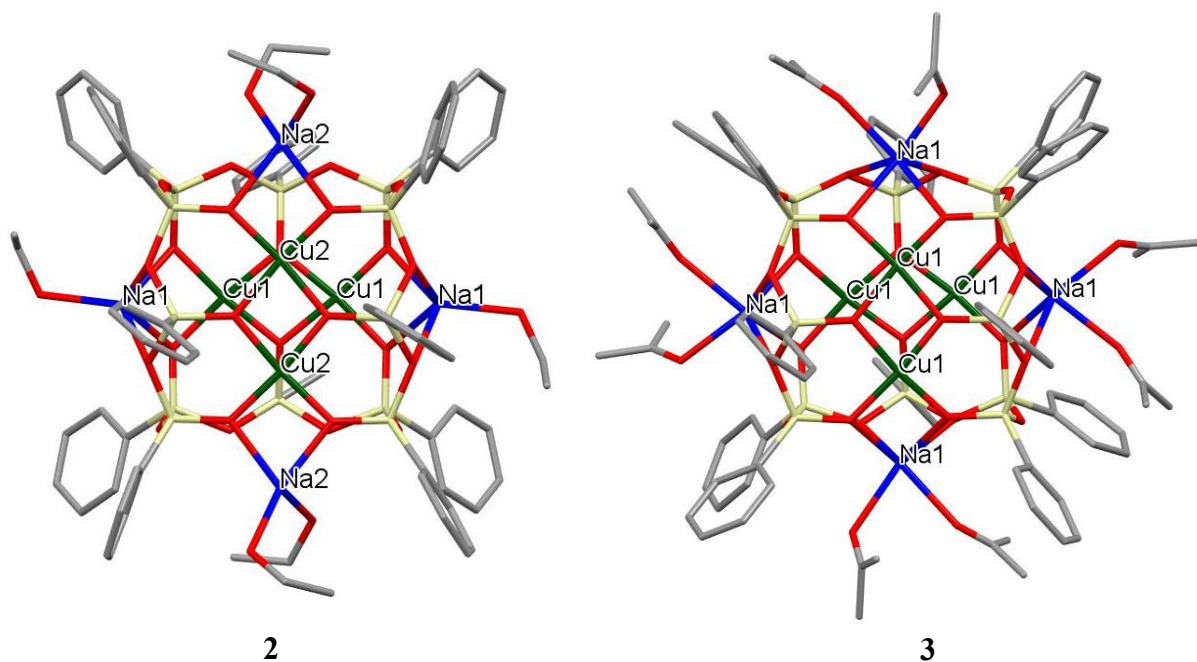


Схема 1. Общий метод синтеза Cu_4Na_4 -фенилсилсесквиоксанов **2-7**.

Комплексы **2-7** воспроизводят структурный тип **1** (рисунок 3), но введение ионов натрия в соединениях **2-6** приводит к заметной структурной перестройке. А именно, в комплексах **3, 6** и **7** наблюдается изогнутая конфигурация фрагмента $\text{Na}\cdots\text{Cu}\cdots\text{Cu}\cdots\text{Na}$ (рисунок 4, слева), в отличие от линейного расположения $\text{Li}\cdots\text{Cu}\cdots\text{Cu}\cdots\text{Li}$ в комплексе **1**. Исключением является соединение **4**, в котором сохраняется линейная организация. Это указывает на нежесткость каркасного остова, проявляемую даже в пределах одного типа каркаса. Для соединений **2** и **5** отмечено одновременное присутствие линейных и изогнутых металлоксидных фрагментов (рисунок 4, справа). Существенное влияние на структурные параметры комплексов **2-7** оказывает природа сольватирующих лигандов, что подтверждается различиями в значениях межатомных расстояний $\text{Na}\cdots\text{Na}$ между противоположно расположенными ионами натрия: 8.420(3) и 9.241(4) Å для **2**, 9.246(8) и 8.704(9) Å для **5**, 8.857(4) и 8.396(3) Å для **6**, 8.851(4) и 8.407(4) Å для **7**. Комплексы **3** и **4** имеют симметричную структуру с близкими расстояниями $\text{Na}\cdots\text{Na}$ 8.600(4) Å и 9.201(9) Å, соответственно.

Соединения **6** и **7** являются конформационными изомерами, различающимися исключительно ориентацией координирующих лигандов Et_2O .



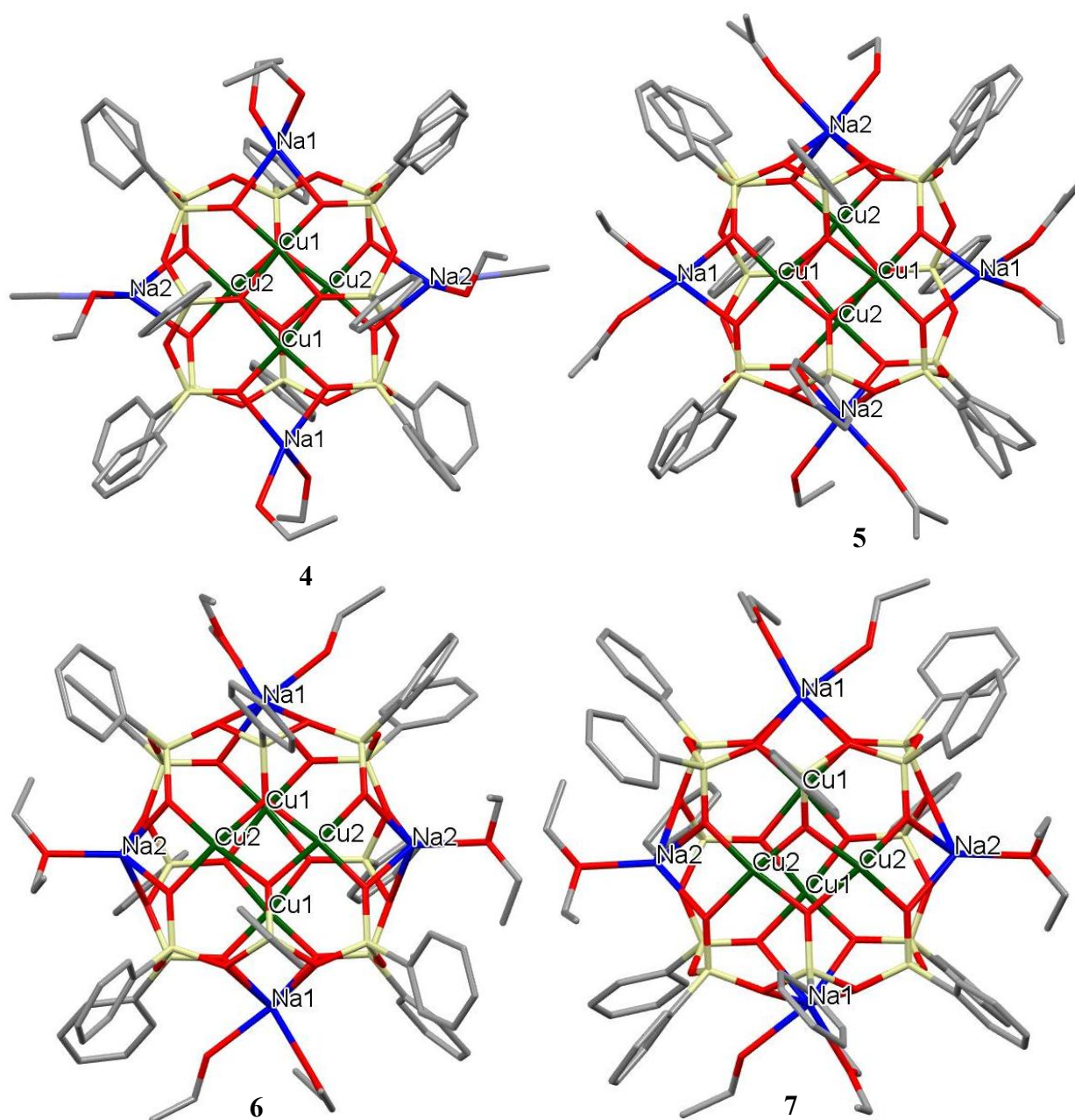


Рисунок 3. Молекулярная структура соединений $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4]$ 2-7. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Na; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

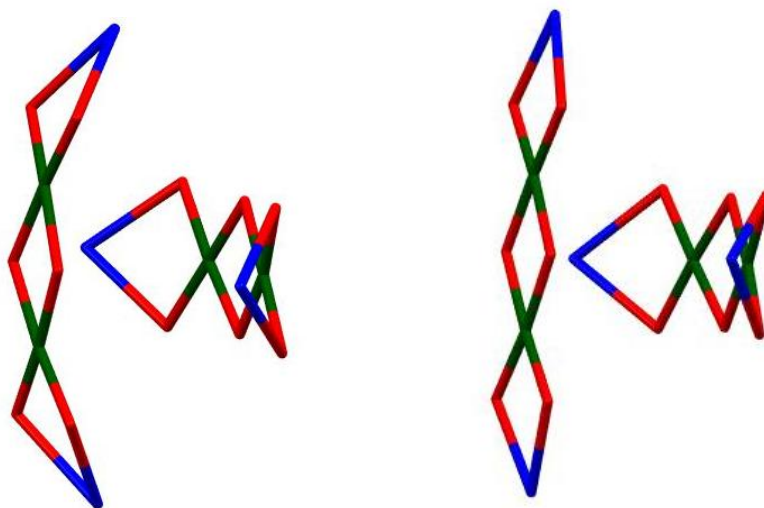


Рисунок 4. Проекция изогнутых металлоксидных фрагментов в соединениях $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4]$ **3**, **6**, **7** (слева). Проекция линейного и изогнутого металлоксидных фрагментов в соединениях $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4]$ **2**, **5**, **8** и **9** (справа). Цветовой код: зелёный, Cu; красный, O; синий, Na.

При этом, экранирование ионов натрия координирующими молекулами растворителей в комплексах **2-7** препятствует образованию координационных полимеров, все соединения формируют дискретную (островную) упаковку.

Для преодоления этого затруднения представлялось перспективным использование воды, как соединения с минимальной стерической нагруженностью. Для этого были проведены синтезы, направленные на получение аналогичных Cu_4Na_4 -силсесквиоксановых производных, но с введением дополнительного количества воды в реакционную систему по схеме 2.

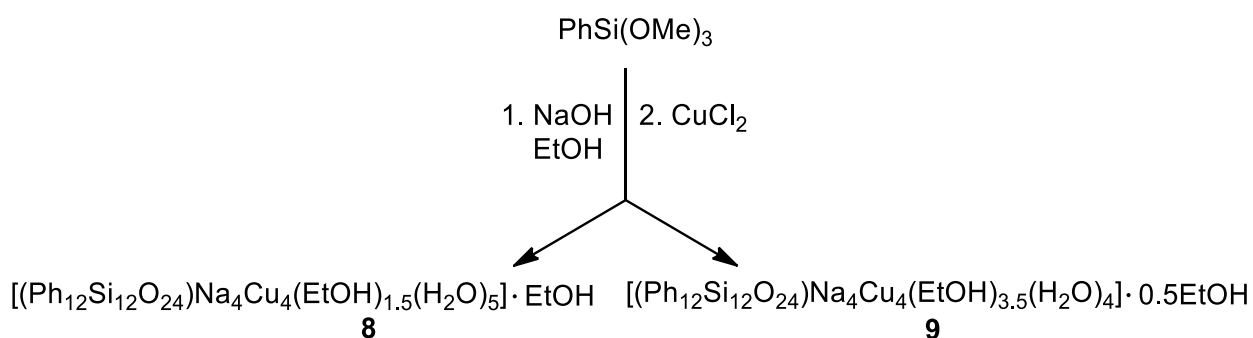


Схема 2. Общий метод синтеза Cu_4Na_4 -фенилсилсесквиоксанов **8-9**.

В результате синтеза были получены два аквасодержащих комплекса: $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{EtOH}$ **8** (выход 52%) и $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{EtOH})_{3.5}] \cdot 0.5\text{EtOH}$ **9** (выход 58%). В контексте молекулярной архитектуры, соединения **8-9** аналогичны комплексам **2-7**, но принципиально отличаются

супрамолекулярным упорядочением. В структуре **8-9** отмечается формирование одномерных координационно-полимерных цепей (рисунок 5) за счёт молекул воды, выступающих в роли мостиковых лигандов. Это приводит к значительному уменьшению межмолекулярных расстояний Na...Na: 3.902(4) Å для **8** и 3.837(4) Å для **9**. Для сравнения, минимальное межмолекулярное расстояние Na...Na в соединениях **2–7** составляет 5.971 Å (комплекс **4**). В комплексах **8** и **9** одновременно присутствуют линейные и изогнутые металлоксидные фрагменты Na...Cu...Cu...Na (рисунок 4, справа).

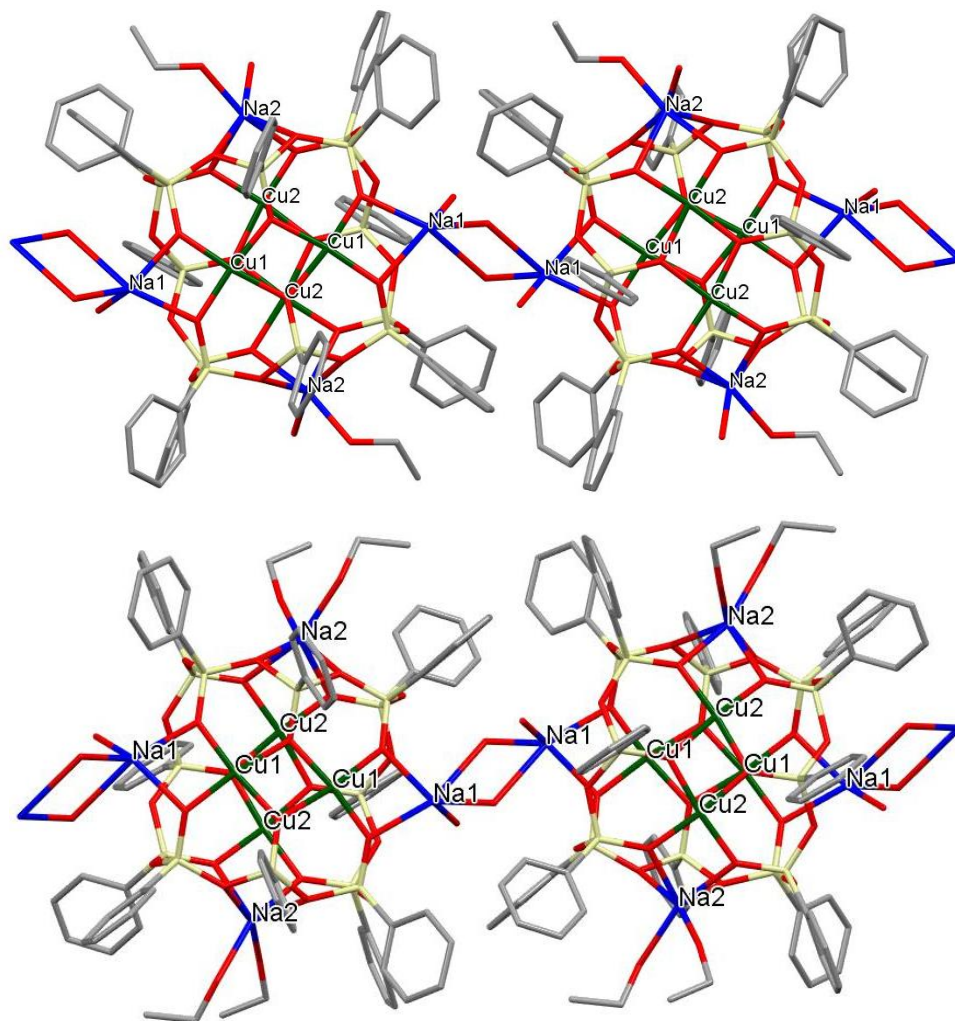


Рисунок 5. Фрагмент 1D координационного полимера в структурах соединений $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{EtOH}$ **8** (сверху) и $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{EtOH})_{3.5}] \cdot 0.5\text{EtOH}$ **9** (снизу). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Na; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

На следующем этапе исследовалась роль ионов калия при возможном образовании медькалийфенилсилсесквиоксановых координационных полимеров. При синтезе Cu_4K_4 -

Reaction scheme showing the synthesis of various copper silicates from PhSi(OMe)_3 :

- PhSi(OMe)_3 reacts with 1. KOH EtOH to form **10**, $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_4]$.
- PhSi(OMe)_3 reacts with 2. CuCl_2 to form **13**, $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{DMF})_2(\text{Me}_2\text{CO})_8]$.
- PhSi(OMe)_3 reacts with 3. Me_2CO to form **13**, $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{DMF})_2(\text{Me}_2\text{CO})_8]$.
- PhSi(OMe)_3 reacts with 3. DMF/MeOH/EtOH to form **11**, $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{DMF})_2(\text{MeOH})_{1.25}(\text{EtOH})_{0.5}]$.
- PhSi(OMe)_3 reacts with 3. $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ to form **12**, $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{Et}_2\text{O})_2(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

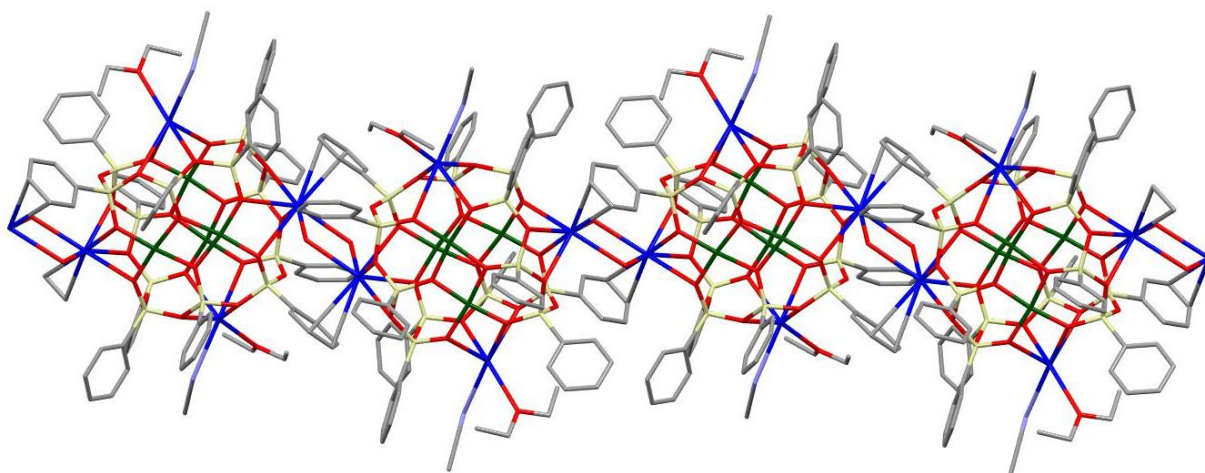


Рисунок 6. Фрагмент 1D координационного полимера в структуре $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{Et}_2\text{O})_2(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ **12**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, K; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

В линейном координационном полимере соединения **12** связывание соседних каркасных фрагментов осуществляется исключительно за счет контактов с участием ионов калия, координированных молекулами воды, что согласуется с результатами, отмеченными для соединений **8-9**. Катионы калия, экранированные более объемными молекулами эфира, напротив, не участвуют в межмолекулярных взаимодействиях. Наименьшие межмолекулярные расстояния $\text{K}\cdots\text{K}$ в **12** равны 4.6440(10) Å.

Примечательно, что в случае соединений **10** и **12** отмечается двойственный характер межкаркасного связывания за счет ионов калия. Во-первых, ионы калия координированы атомами кислорода растворителей (этанола в случае **10** и воды в случае **12**) (рисунок 7). Во-вторых, реализуются дополнительные полусэндвичевые контакты между ионом калия в одном каркасе и фенильной группой у соседнего каркаса.

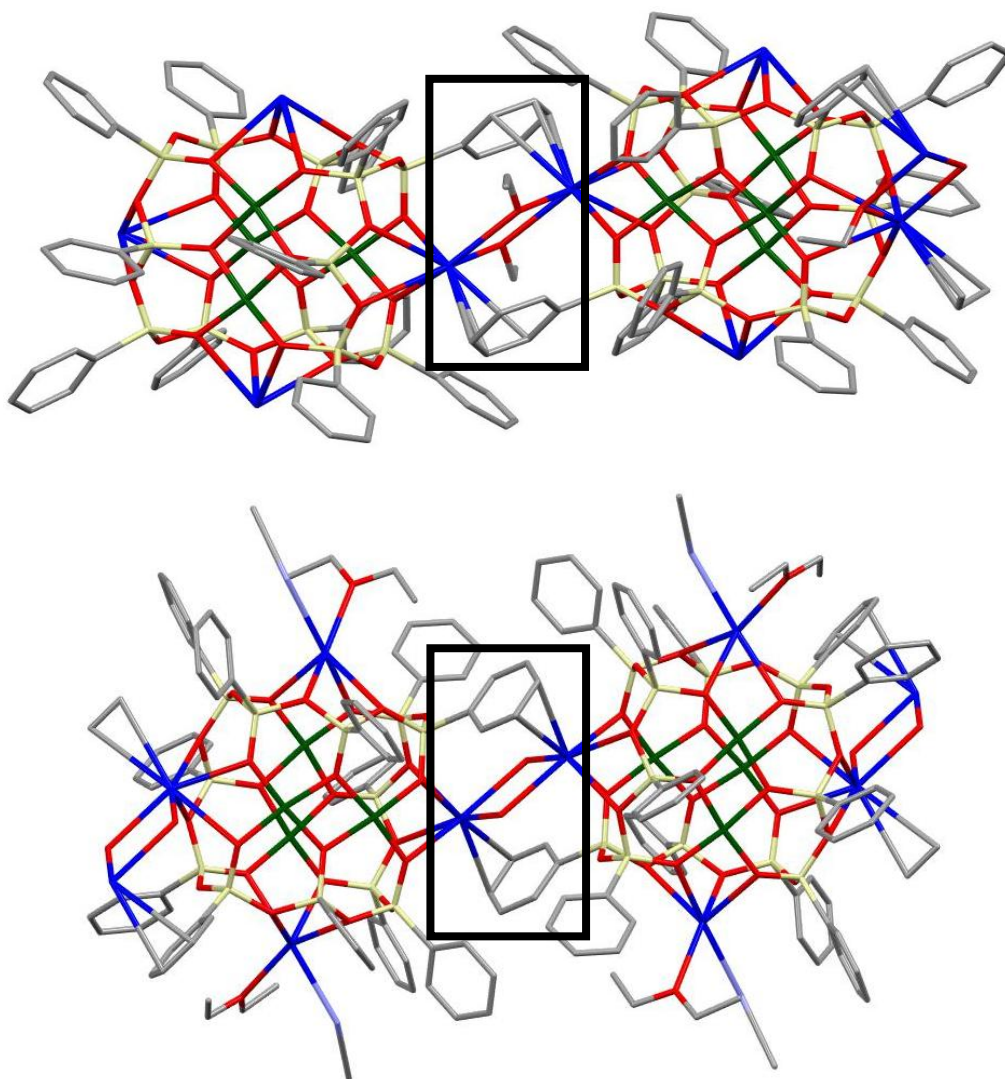


Рисунок 7. Межкаркасное связывание в соединении $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_4]$ **10** (сверху), в соединении $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{Et}_2\text{O})_2(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ **12** (снизу). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, K; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

2D-полимер в соединении **10** демонстрирует необычную геометрию. На рисунке 8 (сверху) показан плоский срез сетчатого координационного полимера в **10**, на котором видно отсутствие контактов между вторыми и четвертыми каркасами в верхнем и нижнем 1D фрагментах, при том, что в действительности координационный полимер **10** – тесно связанный. Этот эффект связан с тем, что в этой структуре, и по горизонтали, и по вертикали, соседние каркасы находятся в волнообразных нелинейных фрагментах (рисунок 8, снизу). Взаимное наложение этих «волн» приводит к необычной «стежкообразной» архитектуре, где межмолекулярные расстояния $\text{K}\cdots\text{K}$ одинаковы во всех направлениях и равны $4.378(3)$ Å.

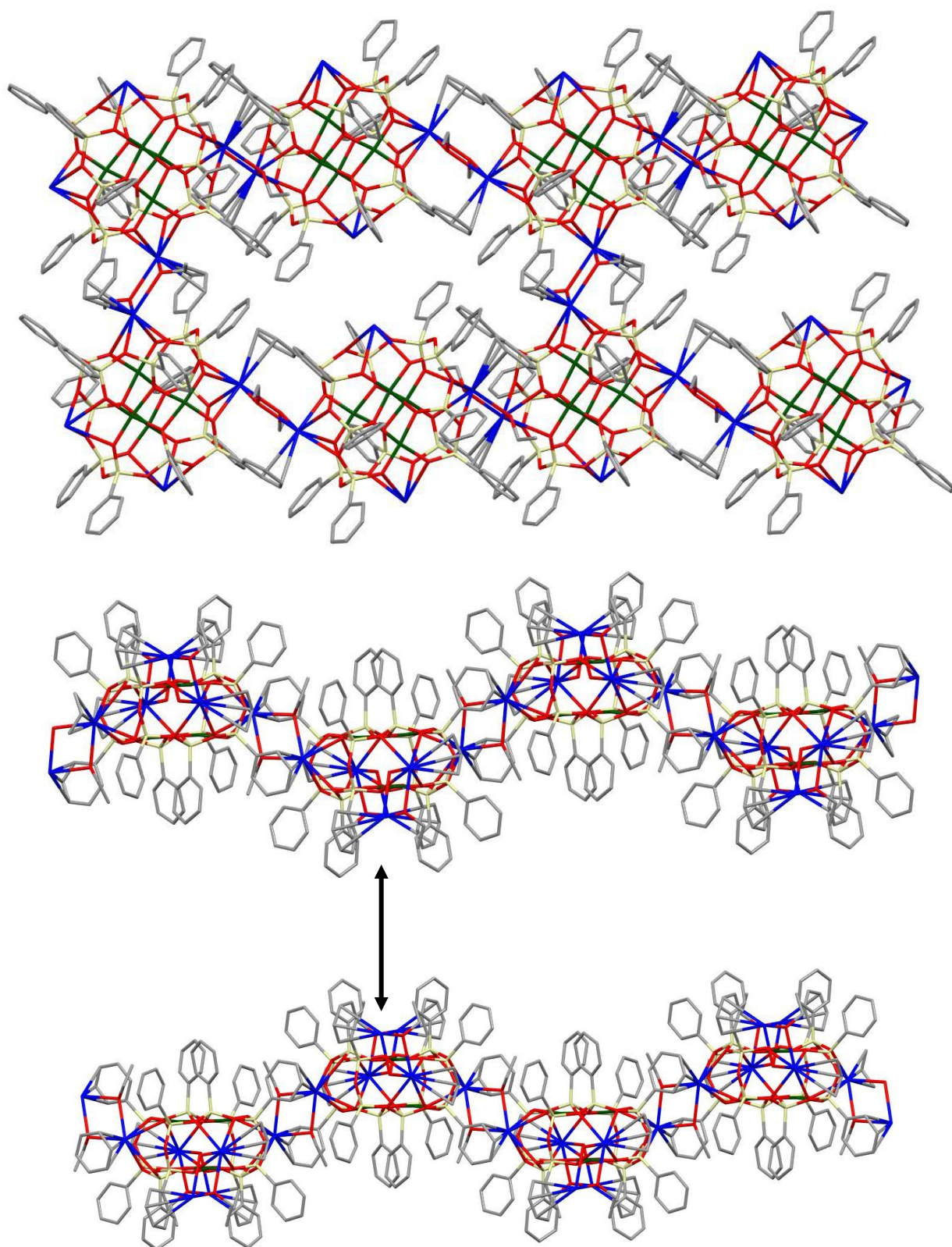


Рисунок 8. Фрагмент «стежкового» 2D координационного полимера в структуре $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_4]$ **10** (сверху); два волнообразных 1D фрагмента, образующих «стежковую» двумерную структуру, общий каркас для двух фрагментов показан стрелкой (снизу). Нижний фрагмент повернут на 90° относительно верхнего для наглядности. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, K; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

В свою очередь, соединение **11** формирует классический тип 2D координационного полимера (рисунок 9). В отличие от соединения **10**, каждый каркас в плоском срезе структуры **11** координирован с соседними каркасами, причём связывание осуществляется через кислородные мостики и диметилформаида, и этанола. При этом, межмолекулярные расстояния $K \cdots K$ несколько различаются и составляют 4.216(3) Å (для контактов с участием DMF) и 4.124(4) Å (для контактов с участием EtOH).

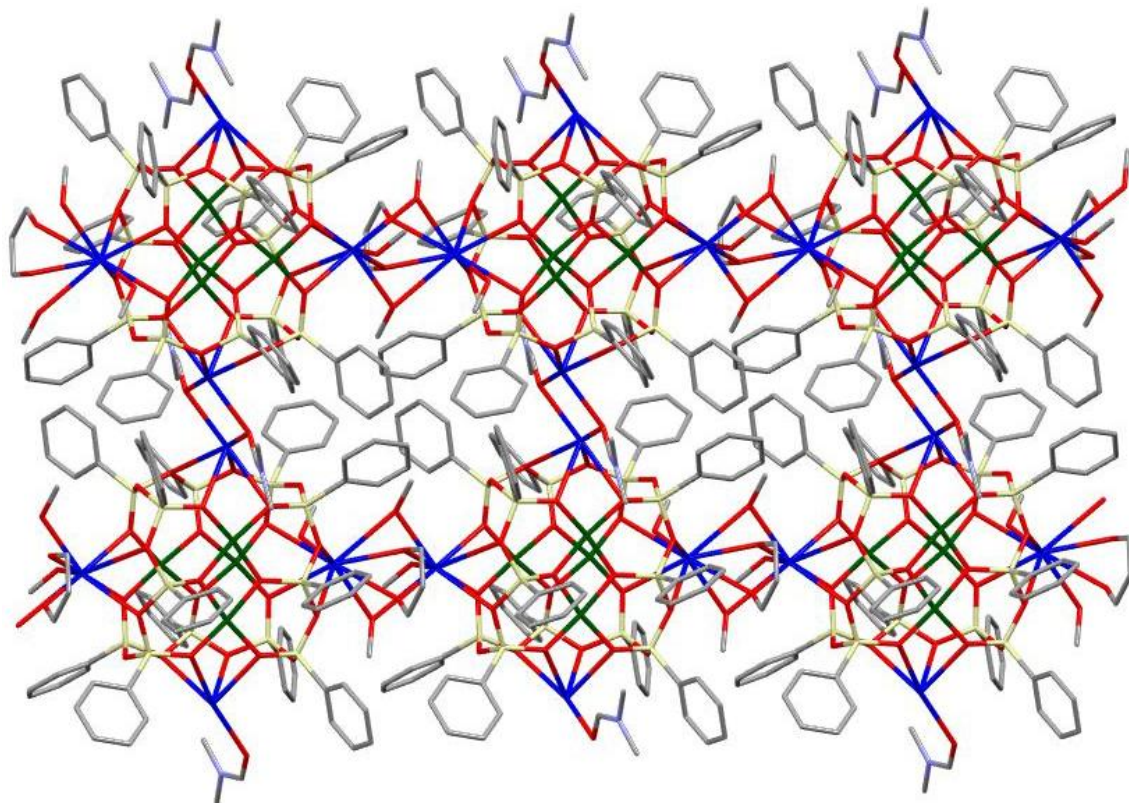


Рисунок 9. Фрагмент сетчатого 2D координационного полимера в структуре $[(Ph_{12}Si_{12}O_{24})K_4Cu_4(DMF)_2(MeOH)_{1.25}(EtOH)_{0.5}]$ **11**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, K; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

В свою очередь, получение Cu_4K_4 -комплекса, **13**, содержащего исключительно стерически нагруженные молекулы ацетона, привело к дискретной островной структуре (рисунок 10). Все междокаркасные расстояния $K \cdots K$ являются идентичными и равны 8.678 Å. Каждый ион калия координирован двумя молекулами ацетона, это экранирование успешно предотвращает надмолекулярную агрегацию. Интересно сравнить это наблюдение со структурой соединения **12**, содержащего как стерически нагруженные сольваты Et_2O , так и молекулы воды, и способного к формированию структуры 1D координационного полимера.

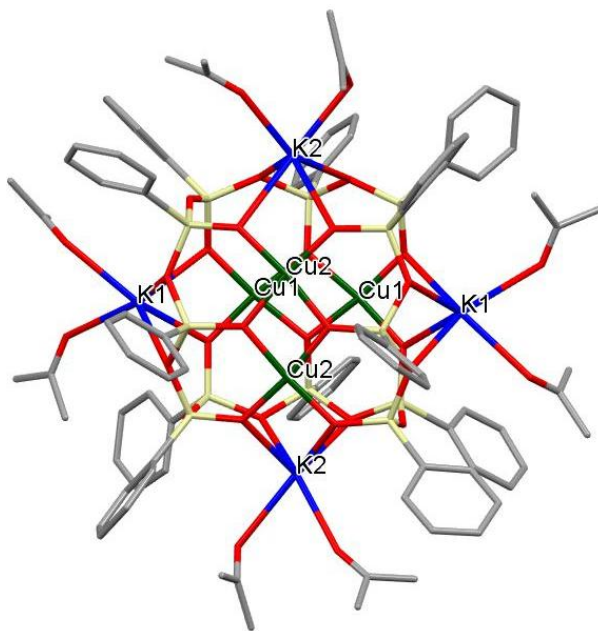


Рисунок 10. Молекулярная структура островного комплекса $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{acetone})_8] \cdot 2(\text{acetone})$ **13**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, K; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

На следующем этапе была рассмотрена группа Cu_4Rb_4 -соединений (схема 4). В соответствии с ожиданиями, крупный размер ионов рубидия приводит к образованию координационных полимеров. Исследование серии Cu_4Rb_4 -комплексов $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Rb}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_4]$ **14** (выход 63%), $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Rb}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_4]$ **15** (выход 60%), $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Rb}_4\text{Cu}_4(\text{DMF})_4]$ **16** (выход 67%) и $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Rb}_4\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{CO})_{4.5}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}]$ **17** (выход 71%) выявило, что во всех случаях реализуются двумерные (2D) структуры на основе каркаса с типом молекулярной архитектуры, аналогичной соединениям **1-13**. При этом структуры координационных полимеров не идентичны. Три соединения **14-16** формируют «стежковую» структуру (рисунок 11-13), аналогичную описанной ранее для соединения **10**. Четвертое соединение **17** образует классическую сетчатую 2D-структуру (рисунок 14). Межмолекулярное взаимодействие в **14-17** обеспечивается полусэндвичевыми контактами $\text{Rb} \cdots \text{Ph}$, упомянутыми выше для калийсодержащих соединений. Формирование структур координационных полимеров завершается за счёт дополнительных взаимодействий между ионами рубидия и мостиковыми молекулами растворителей (две молекулы этанола для **14-15**; две молекулы диметилформамида для **16**). Координационный полимер **17** включает два связывающих фрагмента: две молекулы ацетона и три молекулы ацетона с половиной молекулы воды.

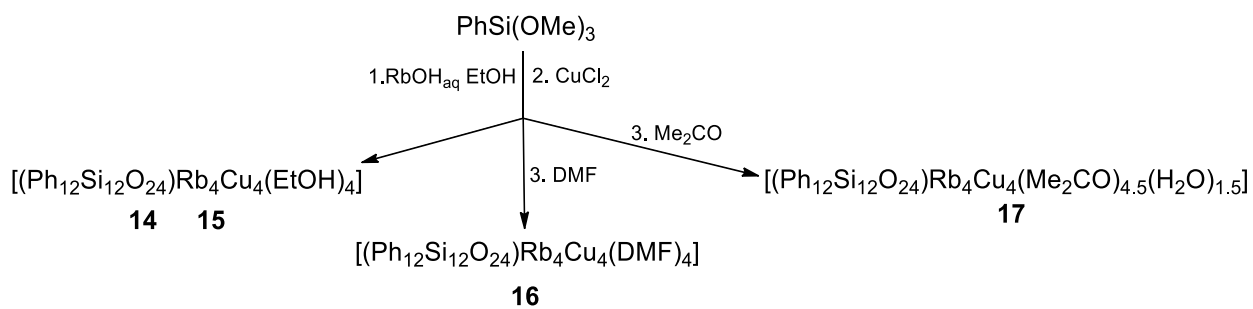


Схема 4. Общий метод синтеза Cu_4Rb_4 -фенилсилсесквиоксанов **14-17**.

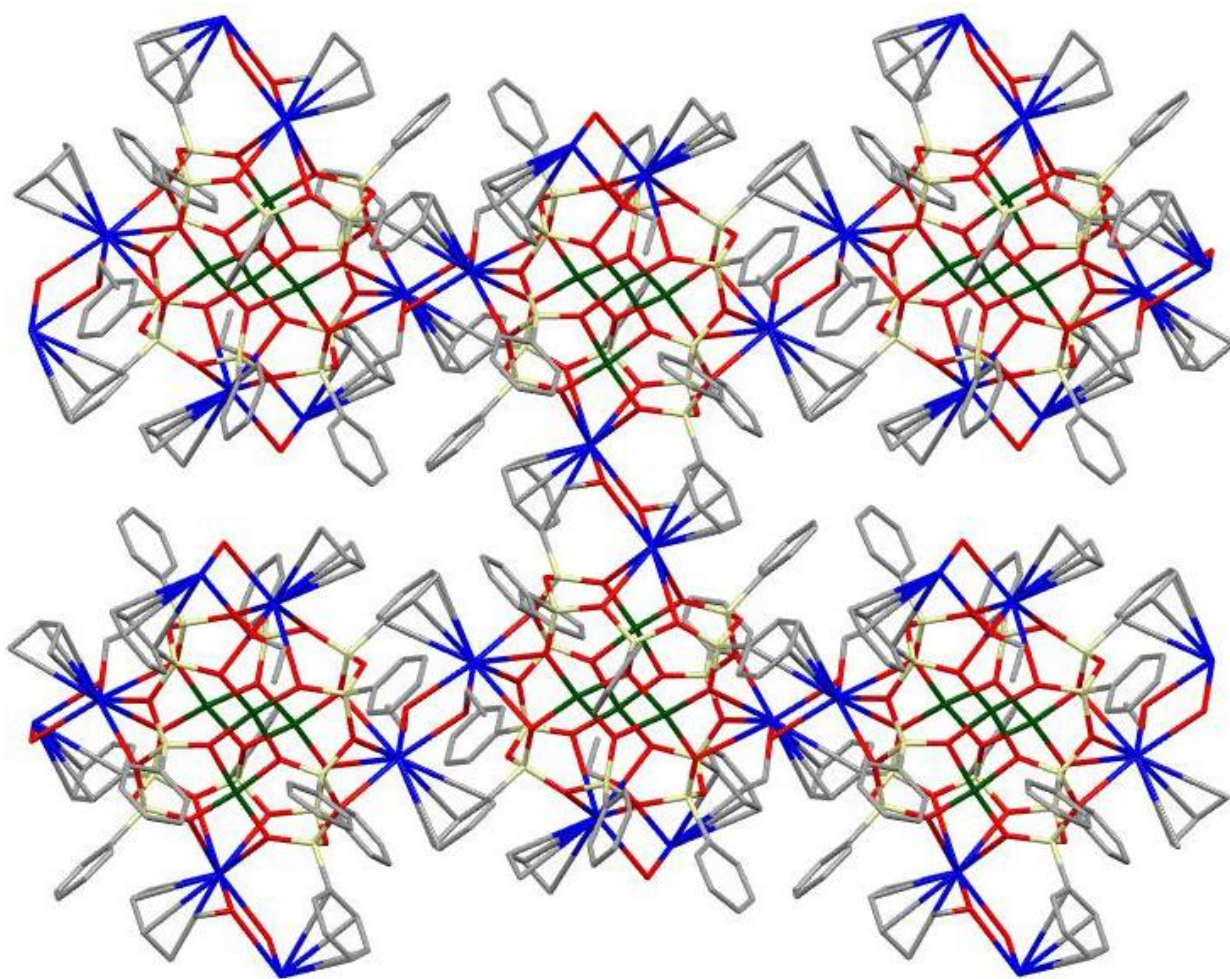


Рисунок 11. Фрагмент «стежкового» 2D координационного полимера в структуре $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Rb}_4\text{Cu}_4]$ **14**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Rb; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

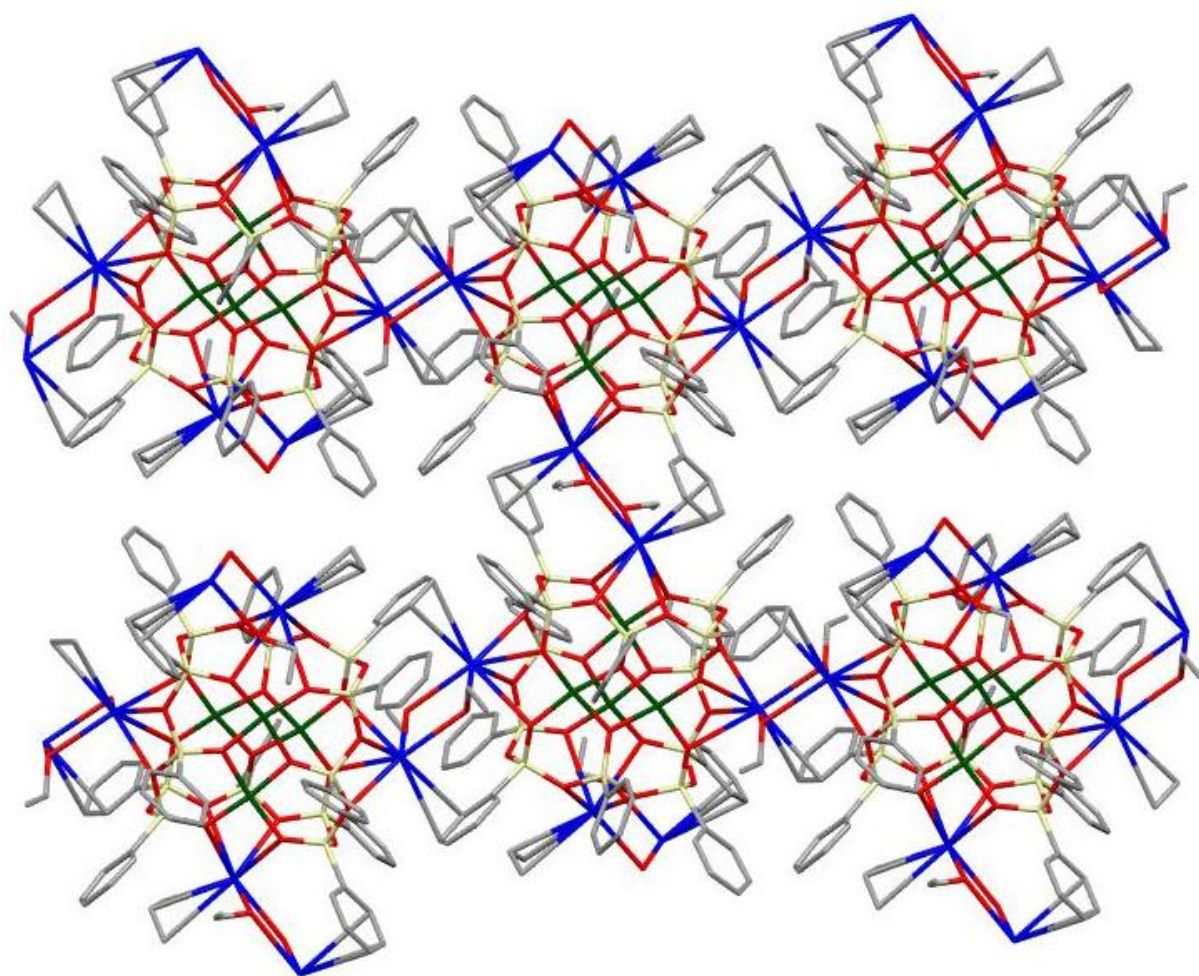


Рисунок 12. Фрагмент «стежкового» 2D координационного полимера в структуре $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Rb}_4\text{Cu}_4]$ **15**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Rb; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

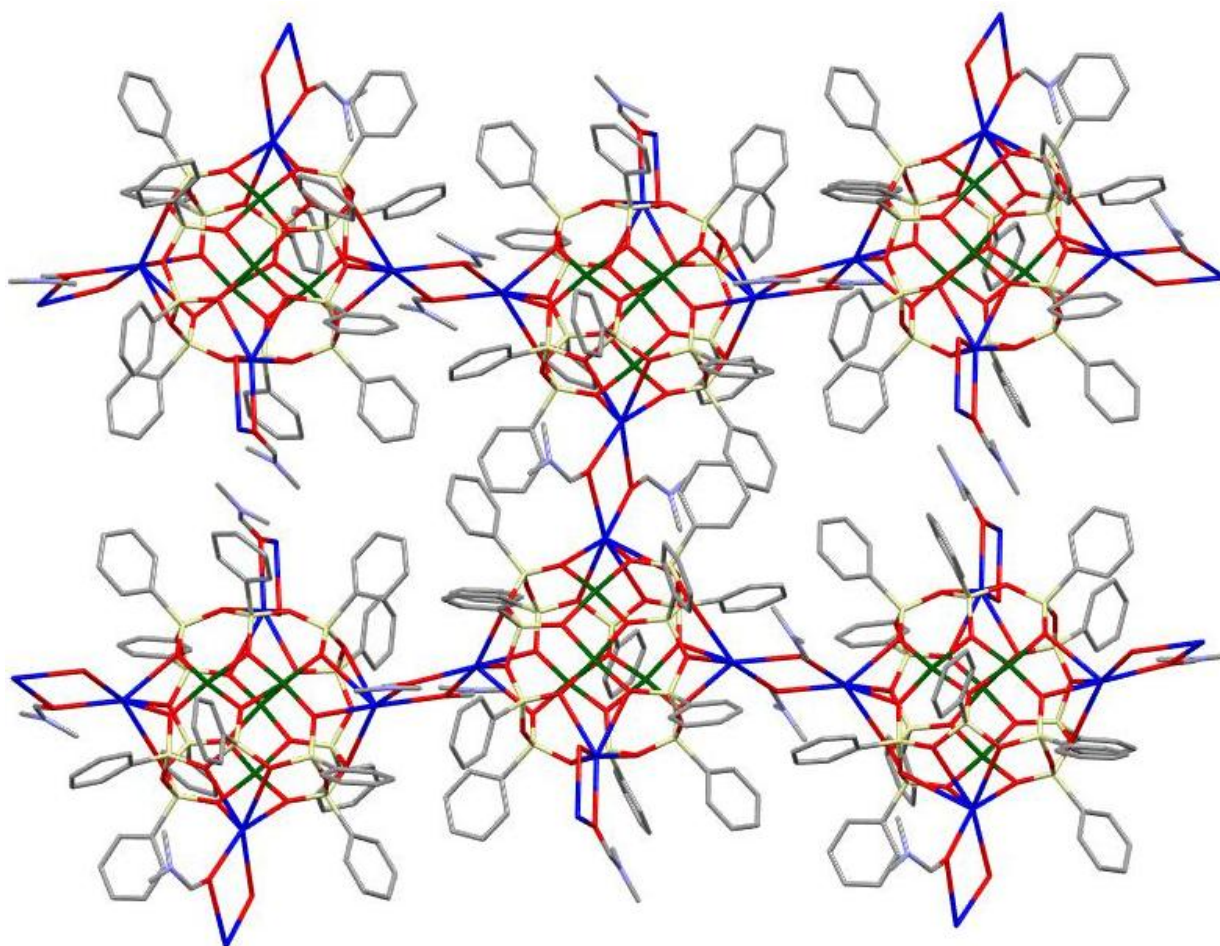


Рисунок 13. Фрагмент «стежкового» 2D координационного полимера в структуре $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Rb}_4\text{Cu}_4]$ **16**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Rb; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

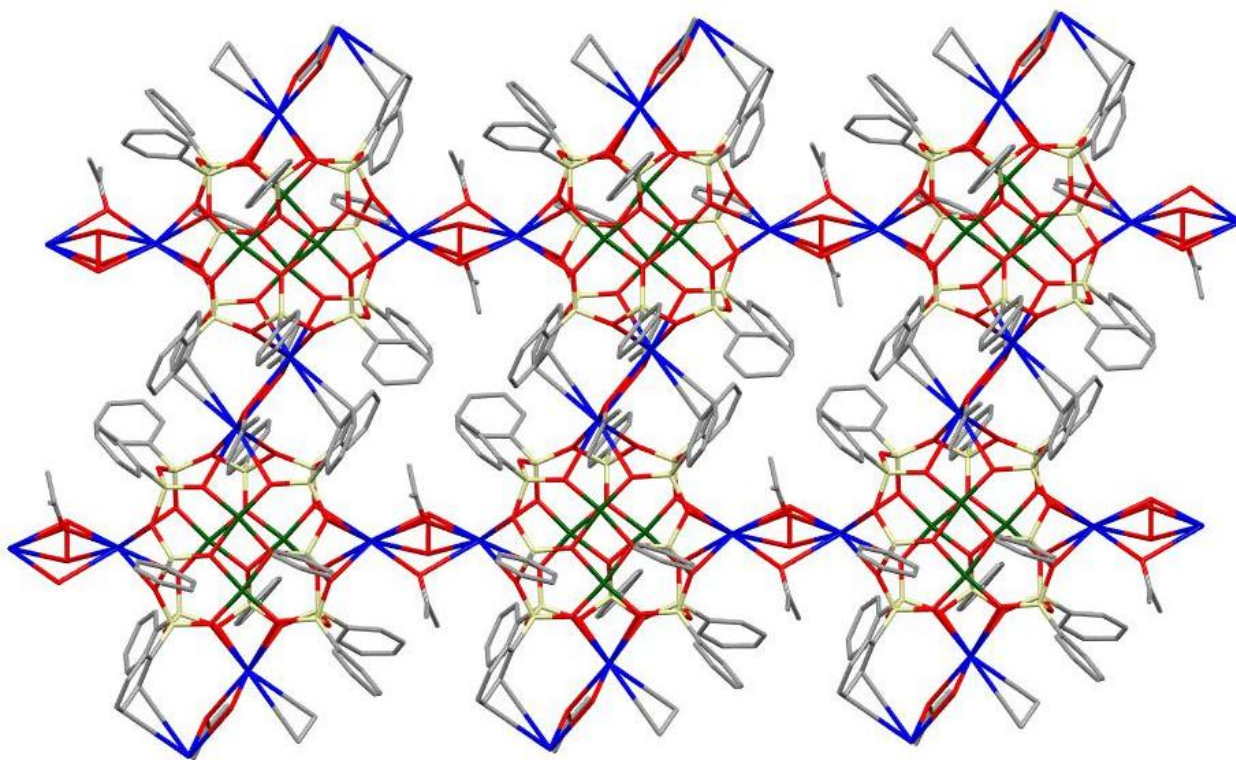


Рисунок 14. Фрагмент сетчатого 2D координационного полимера в структуре $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Rb}_4\text{Cu}_4]$ **17**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Rb; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Как и в случае комплексов **1-13**, структурные параметры каркасных компонентов **14-17** чувствительны к природе координирующих молекул растворителей. Внутримолекулярные расстояния $\text{Rb}\cdots\text{Rb}$ не идентичны даже для двух этанол-содержащих комплексов: они составляют 10.4168(5) Å для **14**, 10.505(2) и 10.289(3) Å для **15**. Это свидетельствует, что даже незначительные конформационные изменения молекул координирующих растворителей оказывают существенное влияние на геометрию каркаса. В свою очередь, в DMF-содержащем комплексе **16** внутримолекулярные расстояния $\text{Rb}\cdots\text{Rb}$ составляют 9.8282(16) и 9.9360(17) Å, тогда как в соединении **17** (координирующие растворители: ацетон/вода) – 10.0171(5) и 10.3146(5) Å. Аналогичные тенденции отмечаются для межкаркасных расстояний $\text{Rb}\cdots\text{Rb}$ (равных 4.4535(6) Å для **14**; 4.488(2) и 4.421(3) Å для **15**; 4.3400(5) и 4.4278(5) Å для **16**; 4.5696(13), 4.5348(9), 4.5486(8) Å для **17**).

На следующем этапе была рассмотрена небольшая группа Cu_4Cs_4 -соединений (схема 5): $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cs}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_4]$ **18** (выход 72%), $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cs}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_{4.75}]\cdot\text{EtOH}$ **19** (выход 61%). Различие в количестве молекул этанола в составе соединений вызывает незначительные изменения в структурных параметрах каркасов. Например, внутримолекулярные расстояния $\text{Cs}\cdots\text{Cs}$ в **18** равны 10.773(2) Å, тогда как в **19** они составляют 10.7647(8) и 10.8019(8) Å. Различия в надмолекулярной организации соединений гораздо более наглядны. Комплекс **18** образует

двумерный «стежковый» координационный полимер (аналогичный соединениям **10**, **14-16**, рисунок 15). Межкаркасное связывание реализуется за счёт (а) полусэндвичевых контактов $\text{Cs}\cdots\text{Ph}$ и (б) контактов ионов цезия с двумя мостиковыми молекулами этанола. Все межкаркасные расстояния $\text{Cs}\cdots\text{Cs}$ являются идентичными и составляют $10.773(2) \text{ \AA}$.

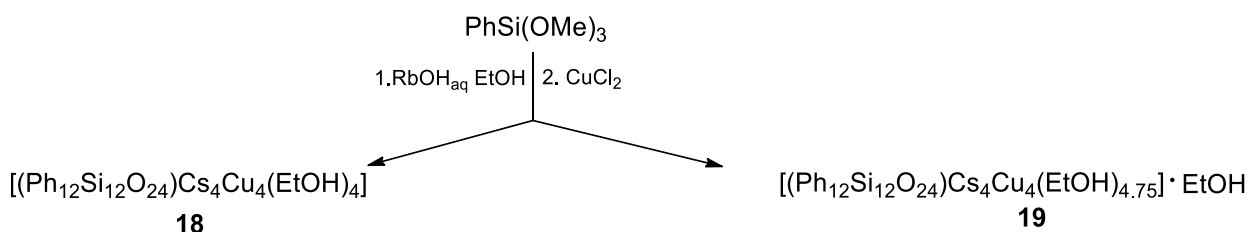


Схема 5. Общий метод синтеза Cu_4Cs_4 -фенилсилсесквиоксанов **18-19**.

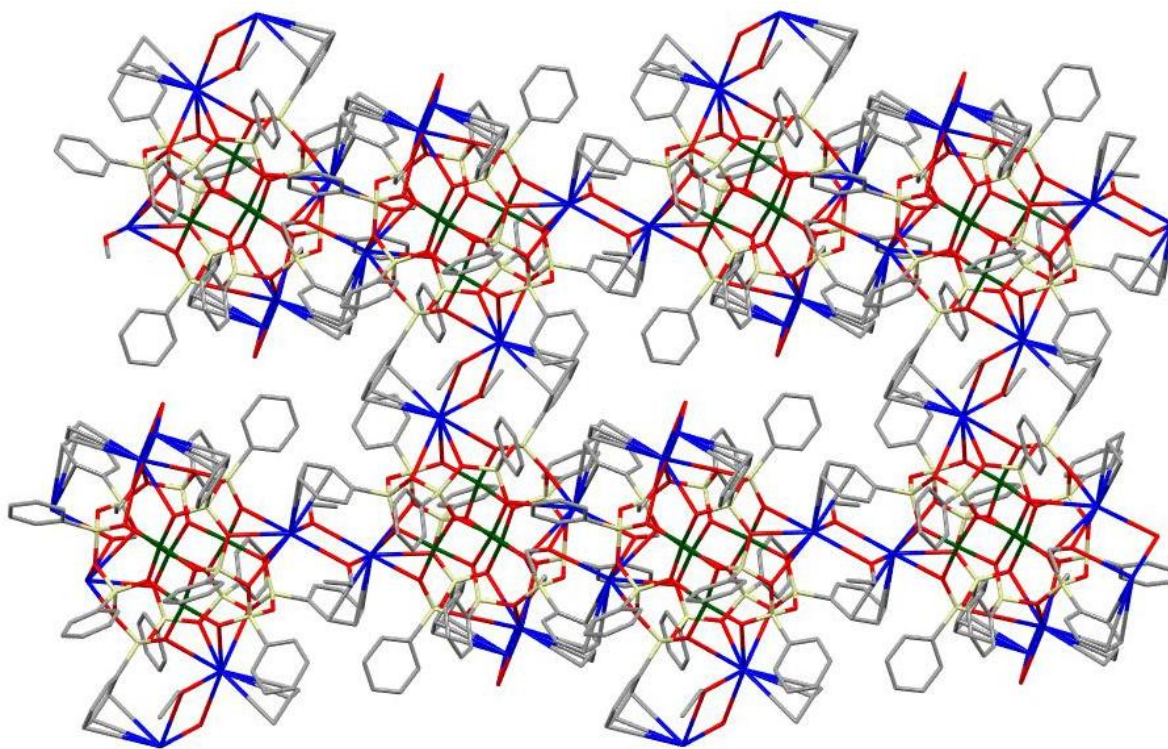


Рисунок 15. Супрамолекулярная структура комплекса $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cs}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_4]$ **18**.

Цветовой код: зелёный, Si; жёлтый, Si; красный, O; синий, Cs; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Комплекс **19** формирует необычный двумерный координационный полимер (рисунок 16, сверху). Связывание между каркасами осуществляется через контакты $\text{Cs}\cdots\text{Ph}$ и $\text{Cs}\cdots\text{O}$. При этом два иона цезия координированы двумя молекулами этанола, а два других – одной, что приводит к разным межкаркасным расстояниям $\text{Cs}\cdots\text{Cs}$: $4.493(3)$ и $5.4779(9) \text{ \AA}$, соответственно.

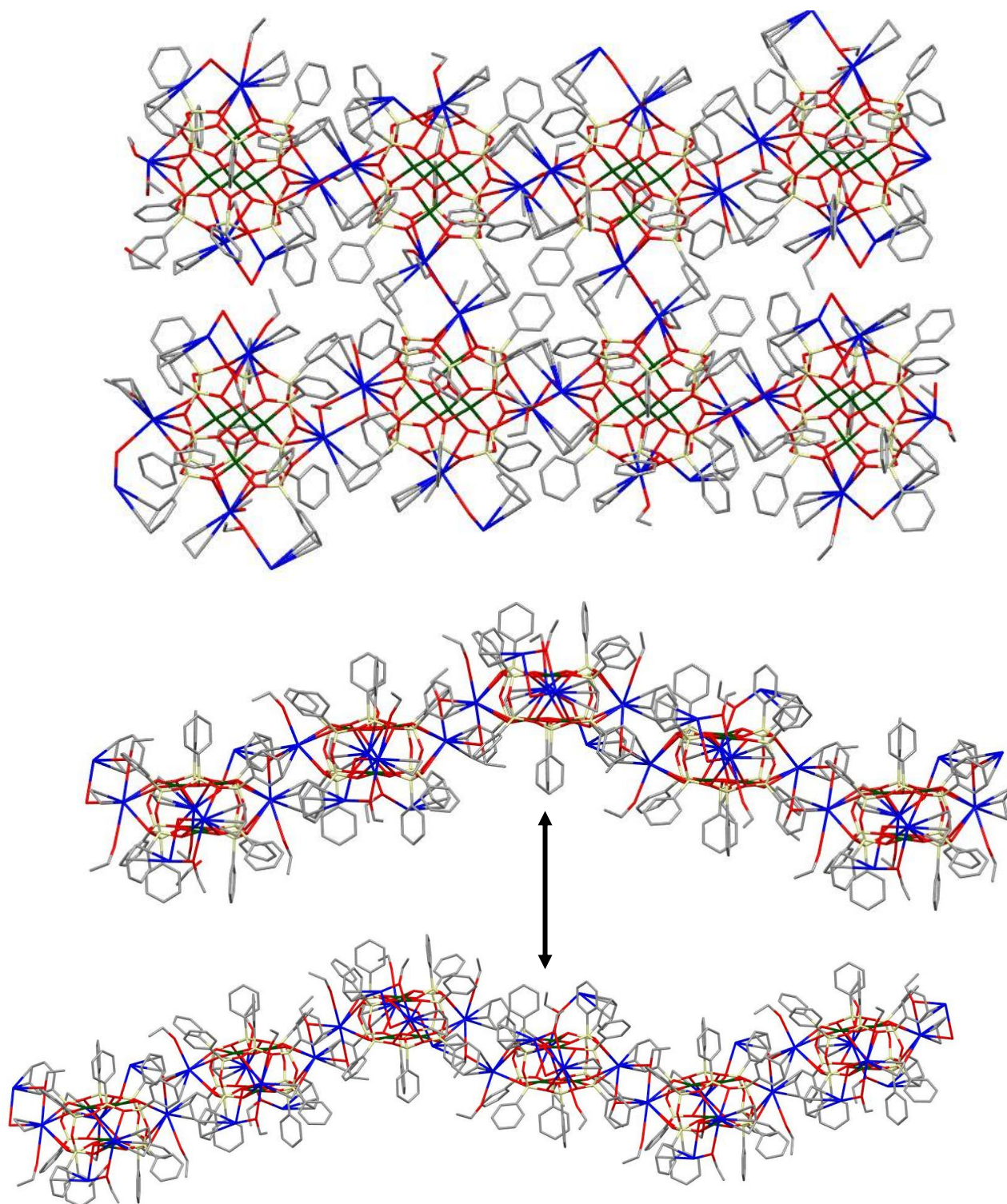


Рисунок 16. Фрагмент 2D координационного полимера в структуре $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cs}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_{4.75}] \cdot \text{EtOH}$ **19** (сверху); два волнообразных 1D фрагмента, образующих «длинностежковую» двумерную структуру в **19**, общий каркас для двух фрагментов показан стрелкой (снизу). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Cs; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Такой тип межкаркасного связывания приводит к неожиданной упаковке. На рисунке 16 (сверху) показан плоский срез сетчатого координационного полимера в **19**, на котором видно отсутствие контактов между первыми и четвертыми каркасами в верхнем и нижнем 1D фрагментах. Этот эффект связан с тем, что в этой структуре, и по горизонтали, и по вертикали, соседние каркасы находятся в волнообразных нелинейных фрагментах (рисунок 16, снизу). При этом, в отличие от описанной выше «стежковой» архитектуры, период волнообразных фрагментов больше, и их расположение несимметрично, что приводит к другой, «длинностежковой» архитектуре. В соединениях **14-17** и **18-19** реализуются изогнутые металлоксидные фрагменты $\text{Rb}\cdots\text{Cu}\cdots\text{Cu}\cdots\text{Rb}$ и $\text{Cs}\cdots\text{Cu}\cdots\text{Cu}\cdots\text{Cs}$, соответственно.

Суммируя вышеуказанные наблюдения, можно дополнительно отметить, что пространственное окружение катионов щелочных металлов в полученных 19 соединениях зависит от их ионных радиусов. Небольшие катионы лития в соединении **1** координированы лишь двумя атомами кислорода силсесквиоксанового лиганда, что приводит к линейному расположению относительно медных центров. Напротив, крупные катионы калия в **10-13**, рубидия в **14-17** и цезия в **18, 19** координированы четырьмя атомами кислорода $\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24}$ -лиганда, что приводит к изогнутой конфигурации металлоксидных фрагментов.

Промежуточное положение занимают катионы натрия, которые, несмотря на способность к координации с четырьмя атомами кислорода, демонстрируют структурный полиморфизм. Их геометрия в Cu_4Na_4 каркасах определяется не только ионным радиусом, но и стерическим фактором, где ключевую роль играют молекулы растворителя. В результате наблюдаются три типа расположения катионов натрия в исследованных структурах: в линейных фрагментах (**4**), в изогнутых фрагментах (**3, 6, 7**). Для четырех соединений (**2, 5, 8, 9**) отмечена одновременная реализация линейных и изогнутых фрагментов.

В качестве промежуточного вывода к этому разделу можно отметить, что небольшие катионы лития предсказуемо формируют дискретные молекулярные структуры типа Cu_4Li_4 . Натрийсодержащие соединения Cu_4Na_4 образуют одномерные координационные полимеры только в случае использования координирующих растворителей с низкой стерикой, таких как вода. В свою очередь, Cu_4K_4 образуют 0D, 1D или 2D структуры, определяемые стерическими характеристиками растворителей. Более крупные катионы рубидия и цезия во всех случаях способствуют образованию протяженных (2D) архитектур с нуклеарностью каркасов Cu_4Rb_4 и Cu_4Cs_4 . Тенденции упаковки всех описанных двумерных координационных полимеров (с ионами K, Rb или Cs) различны; наряду с классической сетчатой архитектурой, также отмечены возможности формирования нетривиальных «стежковых» супрамолекулярных структур из взаимоперекрывающихся волновых фрагментов.

3.1.2 Гетерометаллические медьфенилсилсесквиоксаны Cu_4M_2 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), содержащие четвертичные аммониевые катионы

В рамках дальнейшего изучения факторов, влияющих на формирование (супра)молекулярной структуры медьфенилсилсесквиоксанов, был исследован процесс частичного обмена катионов щелочных металлов на различные R_4N -катионы. Как было показано в разделе 3.1.1, привлечение катионов рубидия во всех случаях приводит к образованию протяженных структур. Однако проведение аналогичного синтеза с введением катионов бензилтриметиламмония по обменной реакции с BzMe_3NCl (схема 6) позволило получить соединение **20** $[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Rb}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2]$ (выход 43%) дискретного (0D) строения (рисунок 17). Кроме принципиального изменения размерности супрамолекулярной архитектуры, самосборка в присутствии бензилтриметиламмонийных катионов приводит к другому типу каркасной геометрии. Вместо двенадцатизвенного лиганда $(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})$, наблюдавшегося в структурах соединений **14-17**, в комплексе **20** присутствуют два гексазвенных лиганда $(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})$ (рисунок 17, снизу, слева). Также модифицируется конфигурация медьоксидного остова $(\text{Cu}_2\text{O}_2)_2$ – вместо скрещенной геометрии в случае **14-17**, в комплексе **20** реализуется заслоненная (рисунок 17, снизу, справа). Два противоположащих иона рубидия занимают внешнесферные экваториальные позиции, внутримолекулярное расстояние $\text{Rb}\cdots\text{Rb}$ составляет 9.236(2) Å. Два BzMe_3N^+ фрагмента располагаются в аксиальных положениях, при этом силсесквиоксанные лиганды выступают в роли краун эфиров. Интересно, что ионы рубидия экранированы только одной молекулой EtOH , тем не менее наименьшее межкаркасное расстояние $\text{Rb}\cdots\text{Rb}$ составляет 9.386(2) Å. Для референтных соединений **14-17** эти дистанции не превышают 4.5696(13) Å (в случае **17**), что однозначно указывает на отсутствие супрамолекулярной агрегации в структуре **20**.

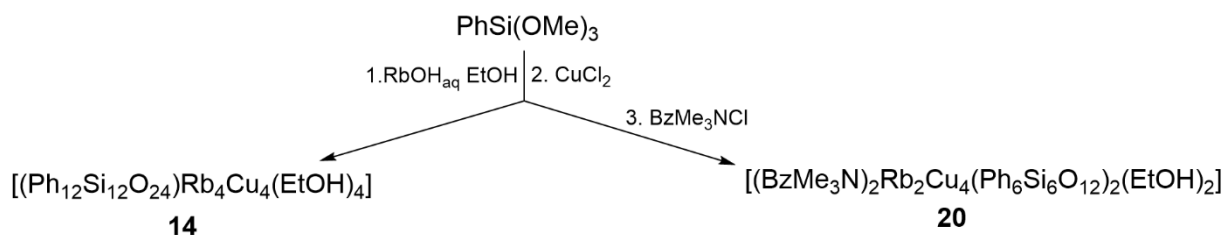


Схема 6. Метод синтеза Rb-содержащих фенилсилсесквиоксанов $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Rb}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_4]$ **14** и $[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Rb}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2]$ **20**, содержащий катионы BzMe_3N^+ .

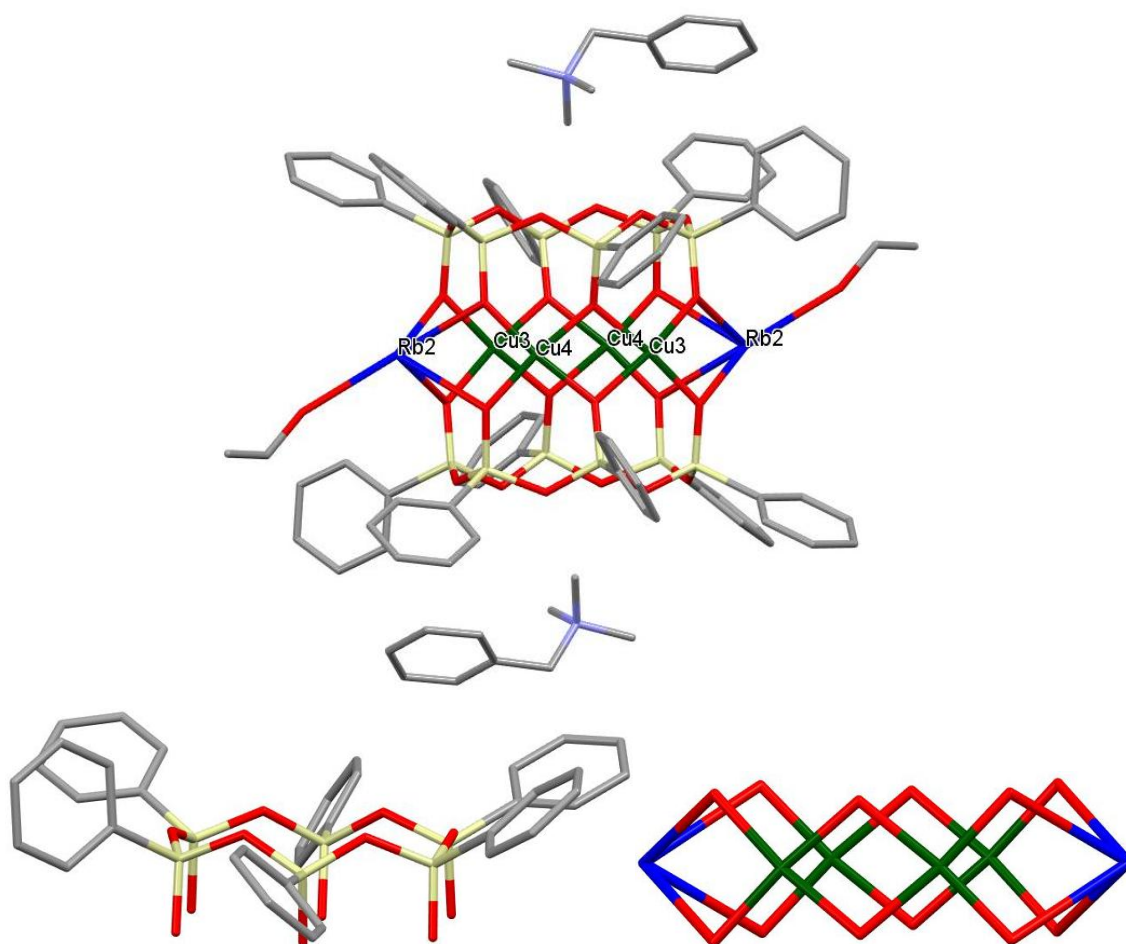


Рисунок 17. Молекулярное строение комплекса $[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Rb}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2]$ **20** (сверху); силсесквиоксанный лиганд $(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})$ (снизу, слева) и медьоксидный фрагмент (снизу, справа) в **20**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Rb; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода не показаны для ясности.

Этот результат демонстрировал потенциал применения R_4N -катионов для предотвращения супрамолекулярных взаимодействий и, соответственно, направленного формирования 0D структур. Учитывая, что ионы калия также способствуют супрамолекулярной организации медьфенилсилсесквиоксанных каркасов (Глава 2.2.7.1.3), на следующем этапе работы была проведена серия параллельных реакций самосборки Cu,Rb- и Cu,K-фенилсилсесквиоксанов. На финальной стадии проводили обменное взаимодействие с галогенидами трех аммониевых катионов (PhMe_3N^+ , Et_4N^+ , Me_4N^+) по схеме 7.

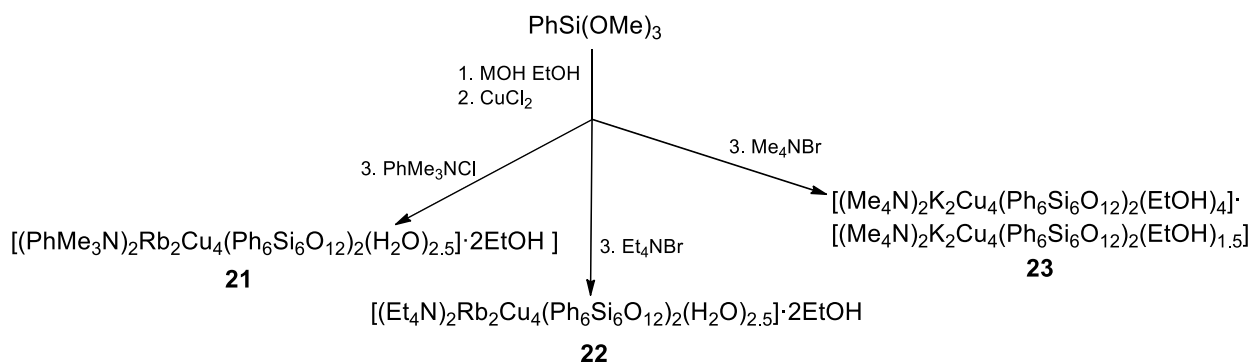
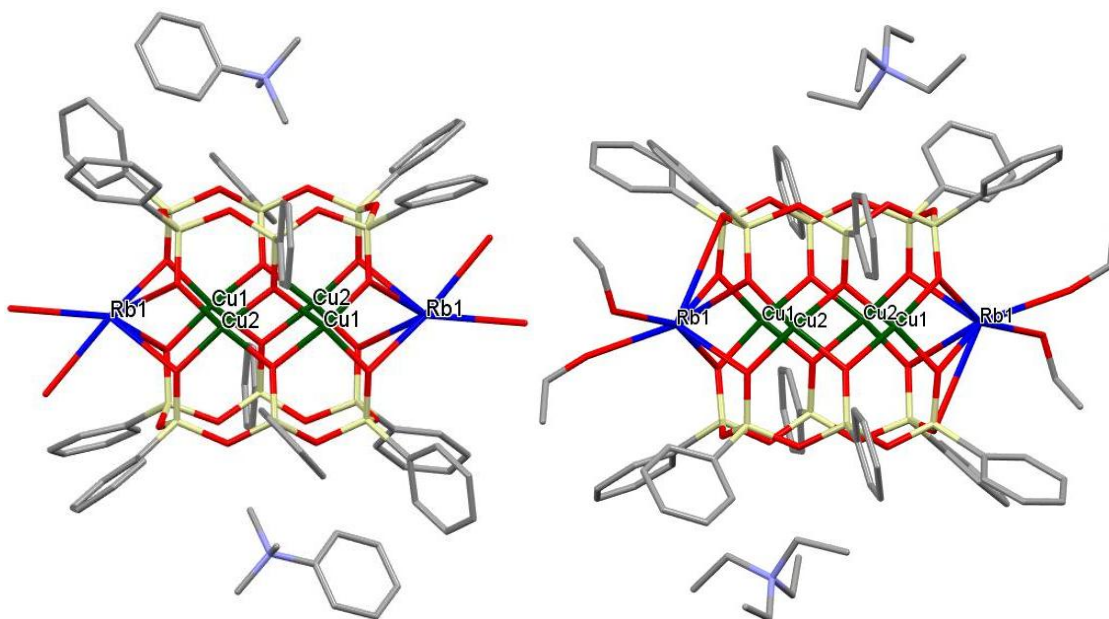


Схема 7. Общий метод синтеза Rb- медьфенилсилсесквиоксанов **21**, **22** и K- медьфенилсилсесквиоксана **23**, содержащих катионы PhMe_3N^+ , Et_4N^+ , Me_4N^+ , соответственно. (MOH = RbOH_{aq} (для **21** и **22**), MOH = KOH (для **23**)).

Реакции	привели	к	образованию	комплекс
$[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Rb}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_{2.5}] \cdot 2\text{EtOH}$		21	(выход	40%),
$[(\text{Et}_4\text{N})_2\text{Rb}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_{2.5}] \cdot 2\text{EtOH}$		22	(выход	36%),
$[(\text{Me}_4\text{N})_2\text{K}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_4] \cdot [(\text{Me}_4\text{N})_2\text{K}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_{1.5}]$		23	(выход	46%).

Все полученные соединения реализуют островной тип кристаллической упаковки, аналогично соединению **20** (рисунок 18). Наиболее характерно, что формирование координационных полимеров не происходит даже в случае соединений **21-22**, содержащих воду (соединение с малой стерической нагруженностью). Межатомные расстояния $\text{Rb} \cdots \text{Rb}$ в соединениях **21** и **22** составляют 9.3881(5) Å и 9.0562(6) Å соответственно, тогда как расстояния $\text{K} \cdots \text{K}$ в двух независимых компонентах структуры **23** равны 8.867(3) Å и 8.946(3) Å.



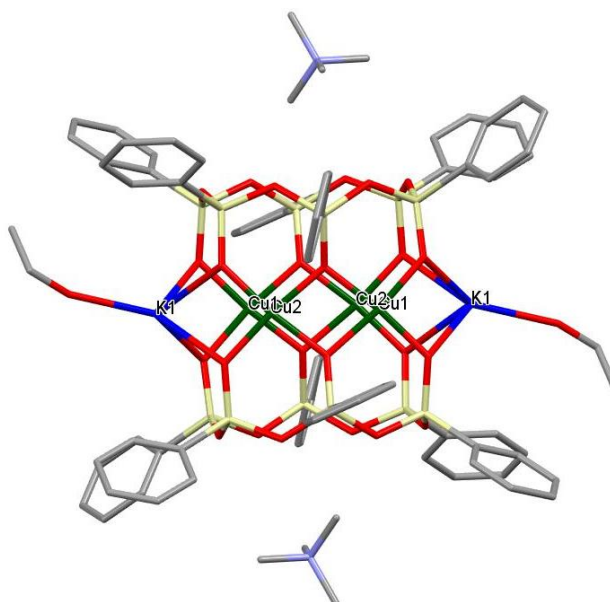


Рисунок 18. Молекулярная структура комплексов

$[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Rb}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_{2.5}] \cdot 2\text{EtOH}$ **21**, $[(\text{Et}_4\text{N})_2\text{Rb}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_{2.5}] \cdot 2\text{EtOH}$ **22** и $[(\text{Me}_4\text{N})_2\text{K}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_4] \cdot [(\text{Me}_4\text{N})_2\text{K}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_{1.5}]$ **23**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, M (M = Rb для **21**, **22**; M = K для **23**); серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Далее, для демонстрации воспроизводимости этого подхода к островным (OD) медьфенилсилсесквиоксанам была предложена серия обменных взаимодействий медьнатрийсилсесквиоксана с различными источниками аммонийных катионов: Et_4NBr , PhMe_3NCl , BzMe_3NCl и BzEt_3NCl (схема 8).

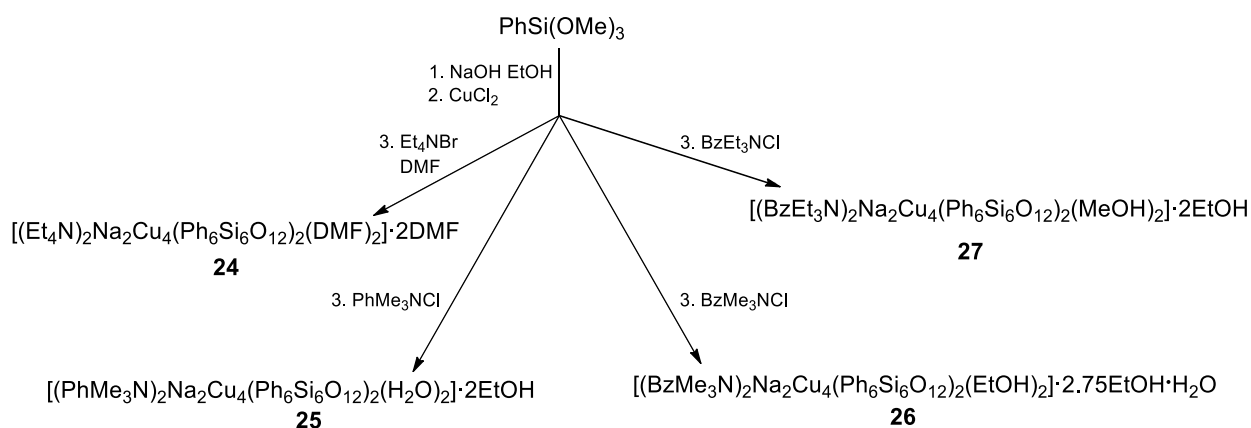


Схема 8. Общий метод синтеза Na_2Cu_4 -фенилсилсесквиоксанов **24-27** с Et_4NBr , PhMe_3NCl , BzMe_3NCl и BzEt_3NCl соответственно.

В результате были успешно выделены комплексы Cu_4Na_2 -силсесквиоксанов:

$[(\text{Et}_4\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{DMF}$	24	(выход	27%),
$[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$	25	(выход	40%),

$[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2.75\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ **26** (выход 39%),
 $[(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ **27** (выход 31%). Характерно, что все соединения формируют дискретные структуры (рисунок 19), несмотря на варьирование природы аммонийных катионов и растворителей. Расстояния между противоположными ионами натрия равны 7.657(2) Å в **24**, 7.833(3) Å в **25**, 7.768(4) Å в **26**, 7.639(4) Å в **27**.

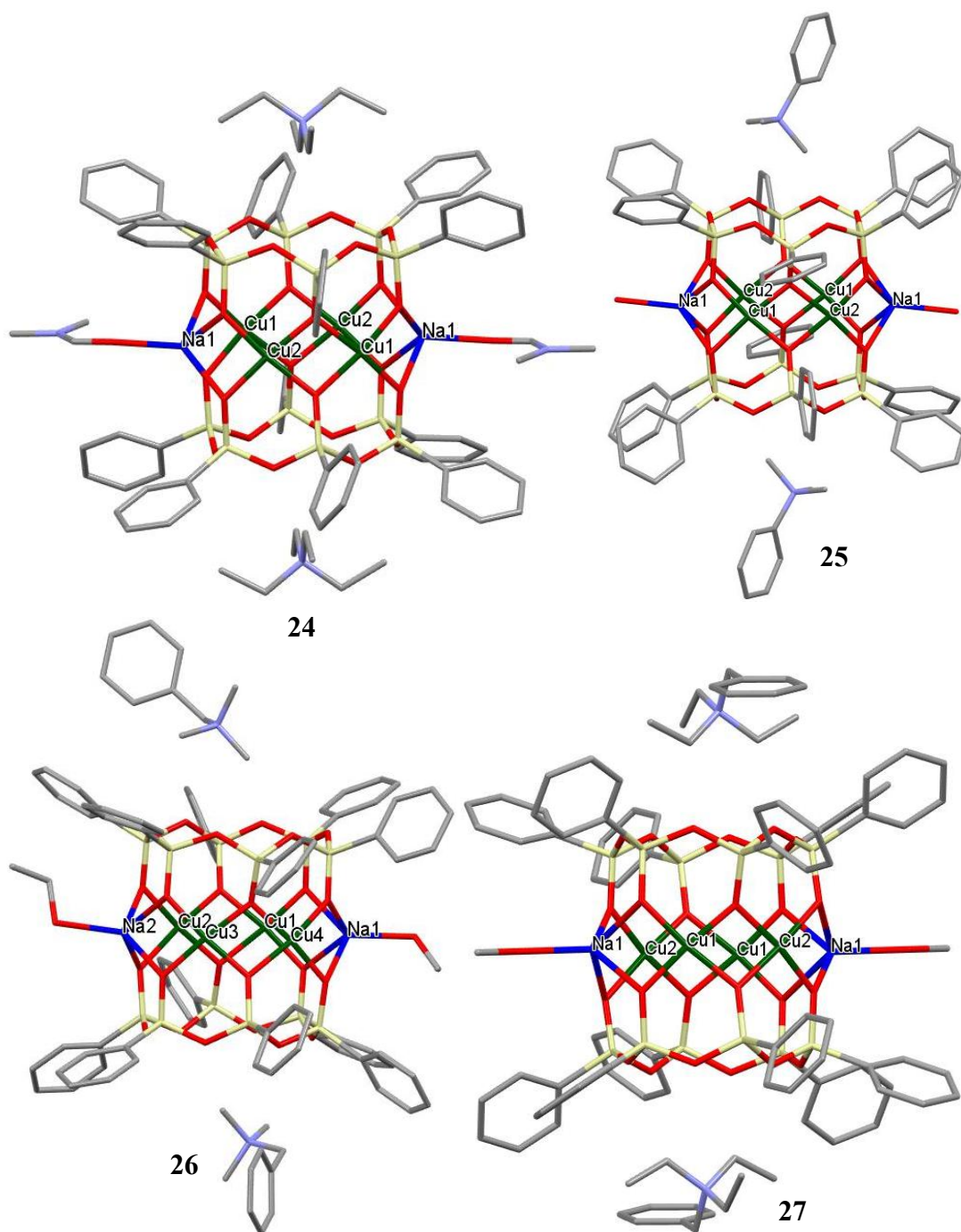


Рисунок 19. Молекулярная структура комплексов

$[(\text{Et}_4\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{DMF}$ **24**, $[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ **25**,
 $[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2.75\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ **26**,
 $[(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ **27**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si;

красный, O; синий, Na; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Суммируя вышеприведенные результаты, можно отметить, что в структурах рубидийсодержащих соединений **20-22** максимальная эллипсоидная деформация каркаса характерна для комплекса **21**, что подтверждается максимальным внутримолекулярным расстоянием Rb...Rb, составляющим 9.3881(5) Å. Соответственно, этот комплекс характеризуется минимальным поперечным расстоянием 4.7848(6) Å (кратчайшим межатомным расстоянием между противоположными атомами кремния в силсесквиоксановых фрагментах). Минимальное расстояние Rb...Rb зафиксировано в структуре **22** 9.0562(6) Å, тогда как максимальное расстояние Si...Si наблюдается в соединении **20** 5.0277(3) Å.

В группе натрийсодержащих комплексов **24-27** соединение **27** характеризуется следующими параметрами: расстоянием Na...Na 7.6388(3) Å при расстоянии Si...Si составляющем 5.5090(2) Å. Максимальное расстояние Na...Na 7.8333(3) Å обнаружено в соединении **25**, а комплекс **26** имеет минимальное расстояние Si...Si 5.0986(2) Å. Калийсодержащий каркас **23** занимает промежуточное положение с расстояниями K...K 8.9457(3) Å и Si...Si 5.2440(3) Å.

В качестве промежуточного вывода к этому разделу можно отметить, что внедрение объёмных четвертичных аммониевых катионов эффективно стабилизирует дискретный тип каркасов. Характерной особенностью соединений **20-27** является локализация аммониевых катионов по краун-эфирным положениям циклических силсесквиоксановых лигандов за счёт образования межмолекулярных водородных связей C–H...O.

Глава 3.2 Комплексообразование медьфенилсилсесквиоксанов с донорными N,O- и N,N-лигандами.

3.2.1 Комплексообразование медьфенилсилсесквиоксанов с донорными N,O-лигандами

Ранее на широком круге примеров (Глава 2.2.7.1.2) было показано, что медьсилсесквиоксаны способны к комплексообразованию с различными органическими лигандами. При этом, комплексообразование с N,O-лигандом было отмечено на единственном примере [143] – при самопроизвольном окислении одной из двух метильных групп 2,9-диметил-1,10-фенантролина (неокупроина) до геминального диола и координации такого модифицированного лиганда к каркасу.

При этом, на наш взгляд, важным преимуществом медьсилсесквиоксанов, содержащих ионы щелочных металлов, является потенциальная возможность координации ионов меди и щелочного металла различными сайтами N,O-лиганда, например, 8-оксихинолина и его производных.

В полном соответствии с этим предположением, при синтезе литиймедьсодержащего каркаса $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Li}_2\text{hq}_2(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH}$ **28** (выход 33%) с 8-оксихинолином по схеме 9 образовался ожидаемый фрагмент с гидроксилом, металлизированным литием, и азотом, координирующим медь (рисунок 20). Несмотря на очевидную возможность такой двойной координации для соединений и других типов, в CCDC был обнаружен лишь один предшествующий пример, для $\text{Cu}^{\text{I}}\text{K}$ -комплекса [144].

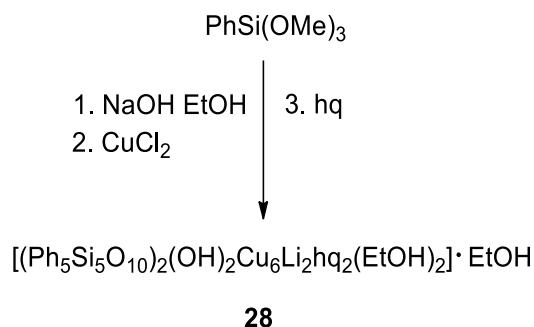


Схема 9. Метод синтеза литиймедьсодержащего комплекса

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Li}_2\text{hq}_2(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH}$ **28** с 8-оксихинолином (hq = 8-оксихинолин).

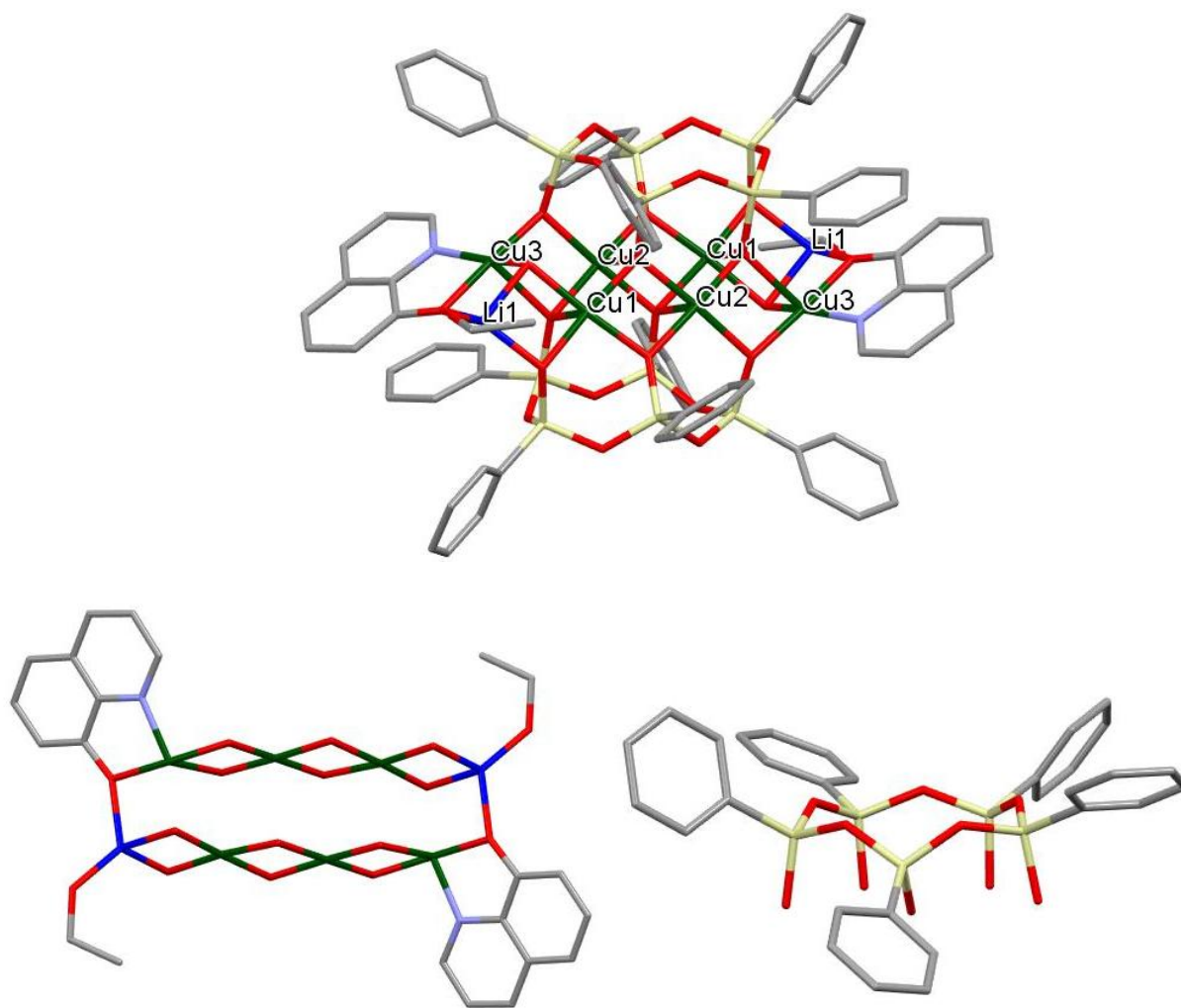


Рисунок 20. Молекулярная структура комплекса

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Li}_2\text{hq}_2(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH}$ **28** (сверху). Центральный медьоксидный фрагмент Cu–Cu–Cu–Li в **28** (снизу, слева). Силсесквиоксанный лиганд $[\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10}]$ в **28** (снизу, справа). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Li; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Соединение **28** кристаллизуется в виде каркаса с геометрией скошенного сэндвича. Молекулярная структура комплекса **28** образована центральным металлооксидным ядром, содержащим два практически линейных фрагмента Cu...Cu...Cu...Li (рисунок 20, снизу, слева), которые координированы двумя циклическими силсесквиоксанными лигандами $[\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10}]$ (рисунок 20, снизу, справа). Для обеспечения электронейтральности структуры, учитывая, что шесть ионов Cu^{2+} вносят 12 положительных зарядов, а два пентамерных силсесквиоксанных лиганда компенсируют лишь 10 отрицательных зарядов, в состав комплекса входят две гидроксильные группы. Дополнительно, два противоположно расположенных иона меди координированы 8-гидроксихинолиновыми лигандами.

По аналогичной схеме синтезировали комплекс $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Li}_2(\text{Br}_2\text{-hq})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 4\text{EtOH}$ **29**, где на третьем этапе использовали 5,7-дибромидо-8-оксихинолин. Характерная особенность литийсодержащих медьсилесквиоксанов, а именно их дискретность (рисунок 21), сохраняется и с бромид-содержащим лигандом, несмотря на известную способность бромидов к участию в нековалентных взаимодействиях [145].

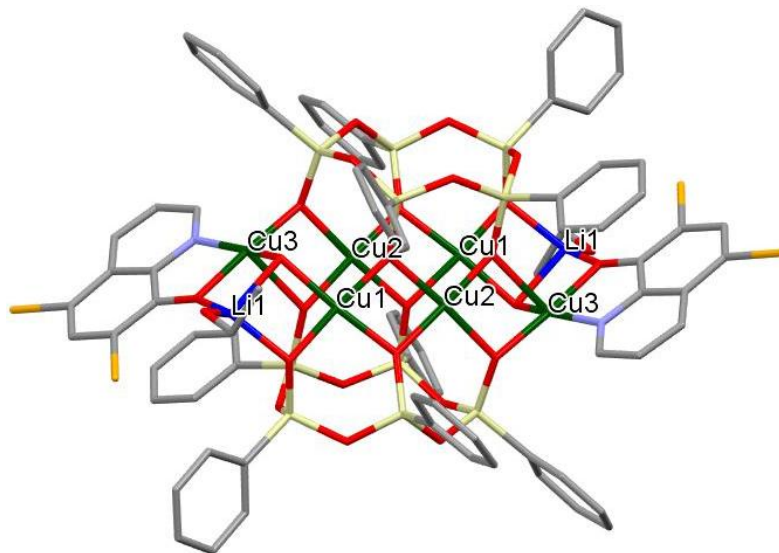


Рисунок 21. Молекулярная структура комплекса $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Li}_2(\text{Br}_2\text{-hq})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 4\text{EtOH}$ **29**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Li; серый, C; сиреневый, N; песочный, Br. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Переход к натрийсодержащим комплексам (схема 10) позволил выделить серию каркасных соединений $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2\text{hq}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{EtOH}$ **30** (выход 32%), $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2(\text{Cl-hq})_2(\text{n-BuOH})_4]$ **31** (выход 20%), $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2(\text{Br}_2\text{-hq})_2(\text{EtOH})_2(\text{Me}_2\text{CO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{EtOH}$ **32** (выход 44%) и $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2(\text{Br}_2\text{-hq})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 4\text{EtOH}$ **33** (выход 27%).

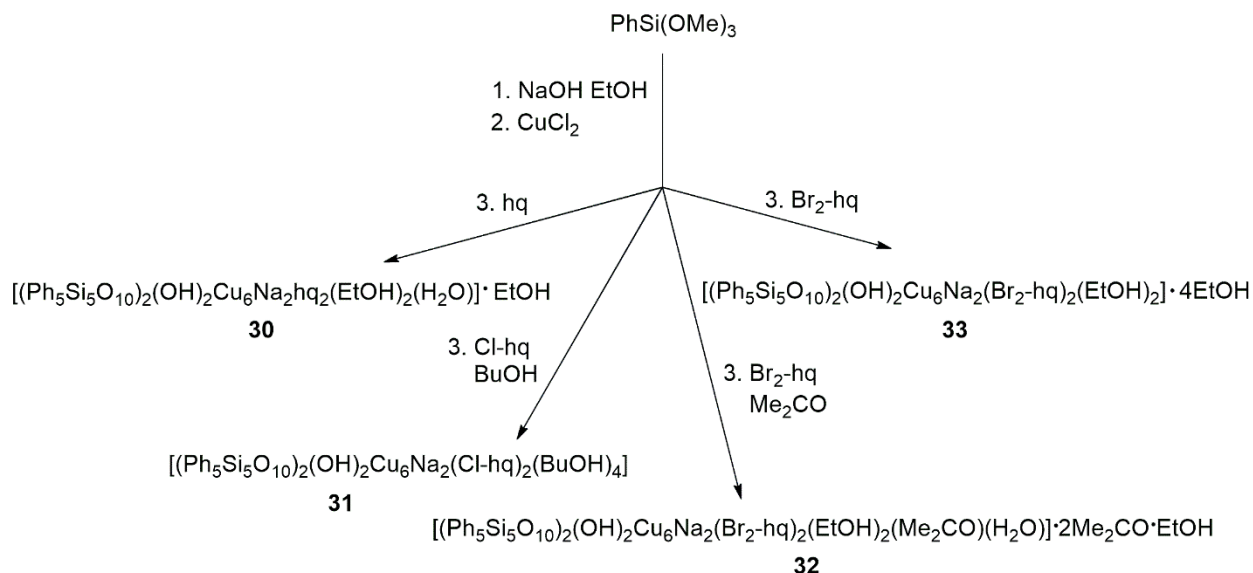


Схема 10. Общий метод синтеза Na_2Cu_6 -фенилсилсесквиоксанов **30-33** (hq = 8-оксихинолин, Cl-hq = 5-хлоридо-8-оксихинолин, $\text{Br}_2\text{-hq}$ = 7-дибромидо-8-оксихинолин).

С одной стороны, натрийсодержащие комплексы **30-32** формируют каркасы с 0D молекулярной архитектурой (рисунок 22), идентичной вышеуказанным литиевым аналогам, с 8-оксихинолином, 5-хлоридо-8-оксихинолином и 5,7-дибромидо-8-оксихинолином, соответственно. С другой стороны, натрийсодержащие соединения, в отличие от литийсодержащих, проявляют способность к образованию координационных полимеров при выполнении определённых условий. Важным примером этого являются изоструктурные комплексы **32-33**, содержащие дибромзамещённые 8-оксихинолиновые лиганды. Как было сказано выше, ацетонсодержащий комплекс **32** формирует дискретную молекулярную архитектуру. В то же время его этанолсодержащий аналог **33** образует одномерный координационный полимер (рисунок 23) за счёт образования дополнительных мостиковых связей $\text{Na} \cdots \text{Br}$. Таким образом, надмолекулярная организация натрийсодержащих медьсилсесквиоксанов контролируется и выбором растворителя, и типом 8-оксихинолина.

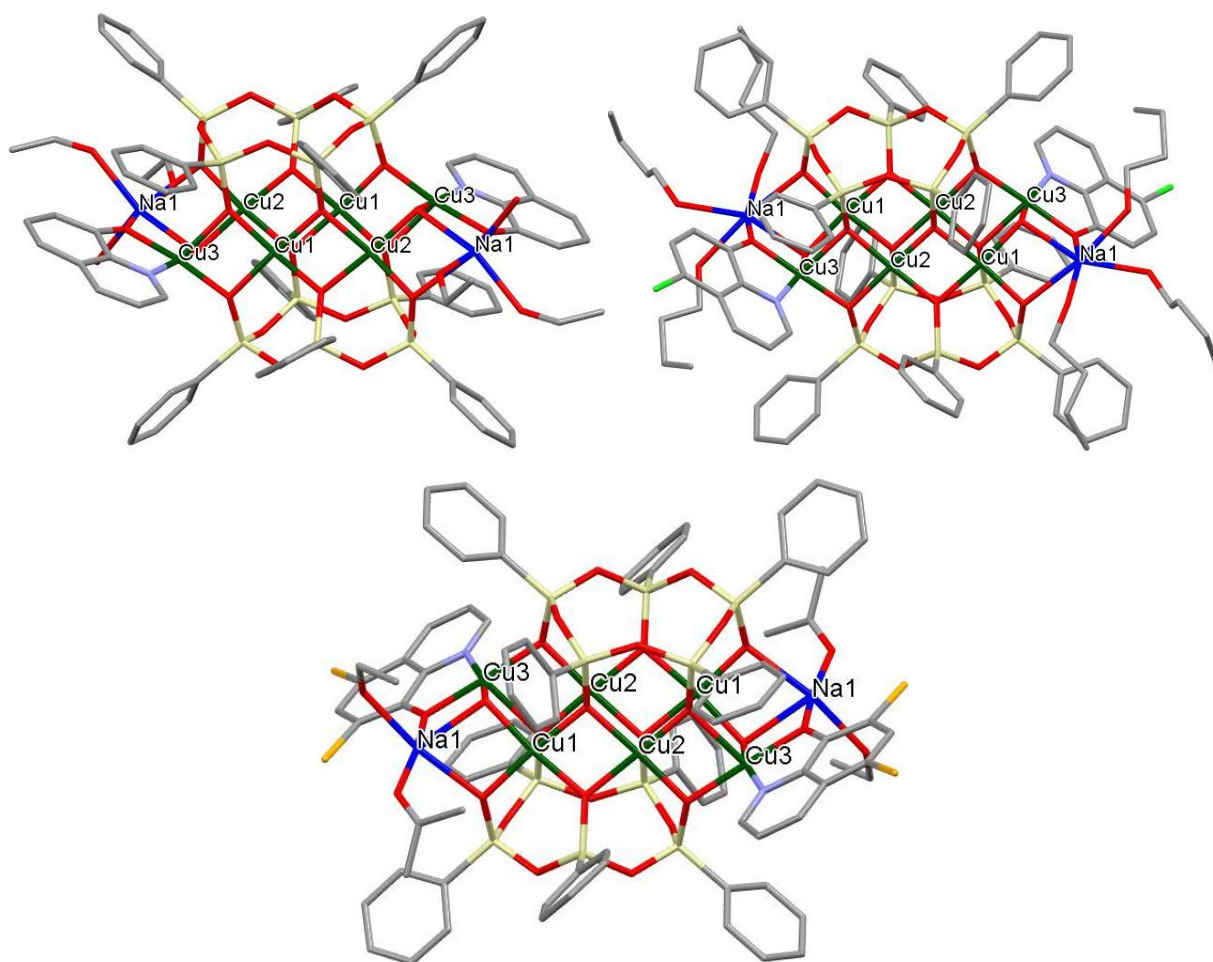


Рисунок 22. Молекулярная структура комплексов

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2\text{hq}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{EtOH}$ **30**, $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2(\text{Cl-hq})_2(\text{n-BuOH})_4]$ **31**, $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2(\text{Br}_2\text{-hq})_2(\text{EtOH})_2(\text{Me}_2\text{CO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{EtOH}$ **32**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Na; серый, C; сиреневый, N; песочный, Br; салатовый Cl. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

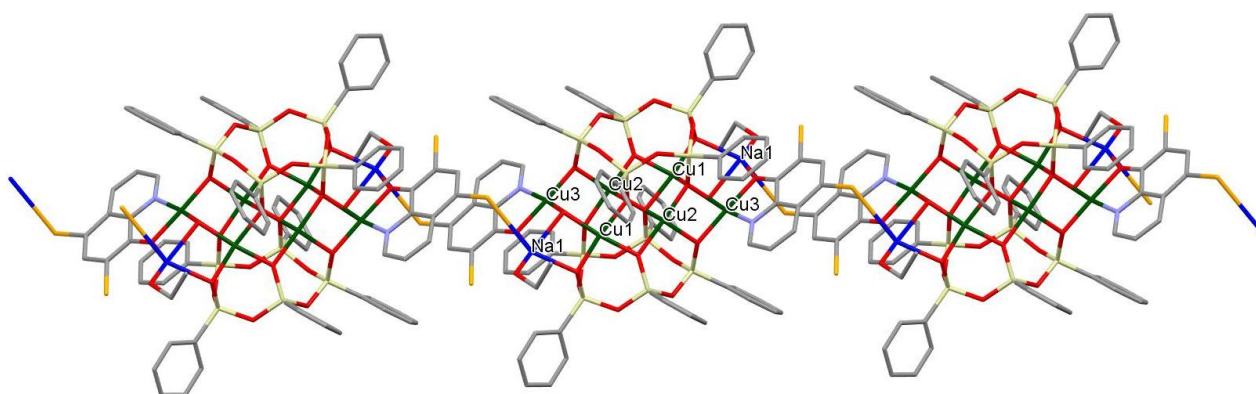


Рисунок 23. Супрамолекулярная структура 1D полимера $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2(\text{Br}_2\text{-hq})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 4\text{EtOH}$ **33**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Na; серый, C; сиреневый, N; песочный, Br. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

На примере калийсодержащих медьфенилсилсесквиоксанов **34** $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{K}_2(\text{hq})_2(\text{EtOH})_2]$ (выход 37%), **35** $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{K}_2(\text{Br}_2\text{-hq})_2(\text{Me}_2\text{CO})_4] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ (выход 39%) и **36** $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{K}_2(\text{I}_2\text{-hq})_2] \cdot 1/6\text{MeOH}$ (выход 33%) также было исследовано влияние двух параметров: стерического объема заместителя в лиганде 8-оксихинолинового ряда и природы растворителей (схема 11). Во всех трёх случаях образуются координационные полимеры.

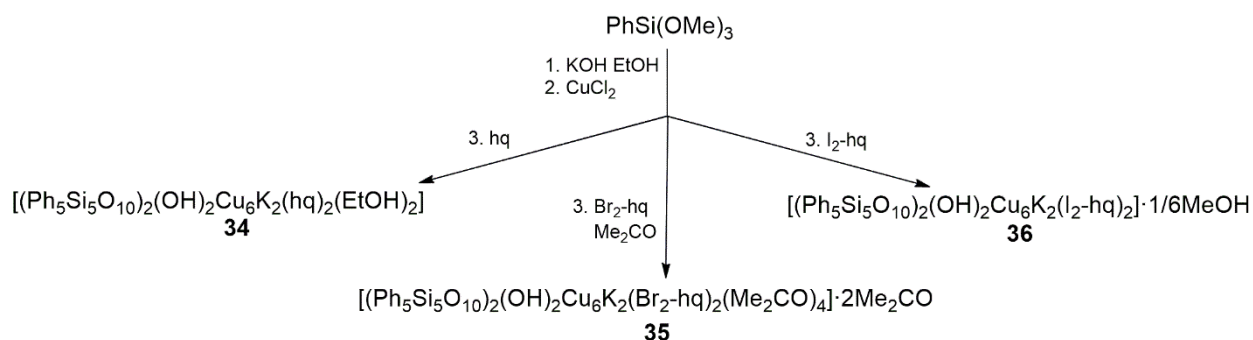


Схема 11. Общий метод синтеза K_2Cu_6 -фенилсилсесквиоксанов **34-36** (hq = 8-оксихинолин, $\text{Br}_2\text{-hq}$ = 7-дибромидо-8-оксихинолин, $\text{I}_2\text{-hq}$ = 7-дийодидо-8-оксихинолин).

В соединении **34**, содержащем незамещенные 8-оксихинолиновые лиганды и этанол, формирование надмолекулярной структуры происходит за счёт полусэндвичевых контактов катиона калия с фенильным кольцом соседнего каркаса (см. соединения **10** и **12**), что приводит к образованию сетчатого 2D полимера (рисунок 24).

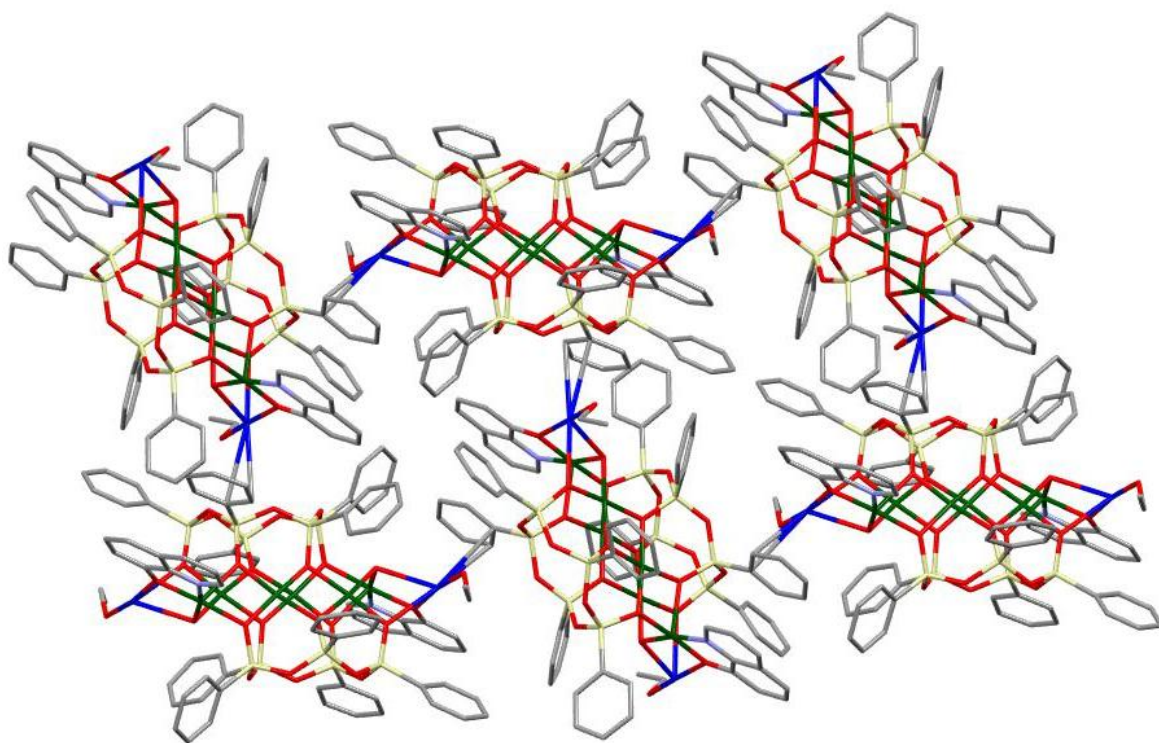


Рисунок 24. Структура 2D координационного полимера в соединении $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{K}_2(\text{hq})_2(\text{EtOH})_2]$ **34**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, K; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

В состав комплекса **35** входят 5,7-дибром-8-оксихинолины и ацетон. В этих условиях вместо слоистой структуры (как в случае **34**) наблюдается образование межмолекулярных контактов $\text{K} \cdots \text{Br}$, приводящих к сборке 1D протяженной структуры (рисунок 25). Геометрия этого координационного полимера совпадает с обсуждавшейся ранее для Na-содержащего соединения **33**. Большой размер щелочного металла в **35** приводит к реализации дополнительных внутримолекулярных $\text{K} \cdots \text{Br}$ контактов.

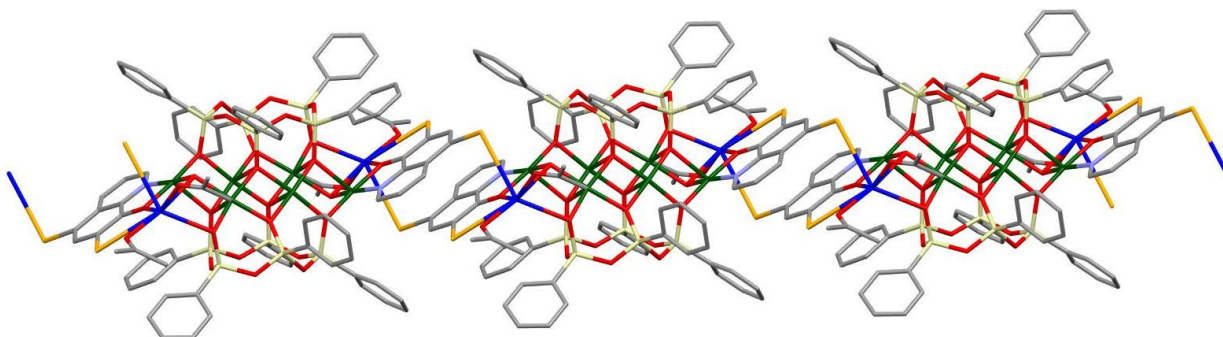


Рисунок 25. Структура 1D координационного полимера в соединении $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{K}_2(\text{Br}_2\text{-hq})_2(\text{Me}_2\text{CO})_4] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ **35**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, K; серый, C; сиреневый, N; песочный, Br. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Наконец, комплекс **36** содержит наиболее «супрамолекулярно перспективные» 5,7-дийодо-8-оксихинолиновые лиганды. Неожиданно, что несмотря на крупный размер, йодидные центры не участвуют в межкаркасном связывании (наблюдаются только внутримолекулярные контакты $K \cdots I$). Тем не менее, это соединение реализует беспрецедентную для CLMS пористую 3D геометрию (MOF, рисунок 26), за счёт краун-эфирных взаимодействий ионов калия циклических силсесквиоксановых фрагментов. Отметим, что присутствующие в составе комплекса **36** молекулы метанола не координированы к ионам металлов и не вовлечены в формирование 3D упаковки.

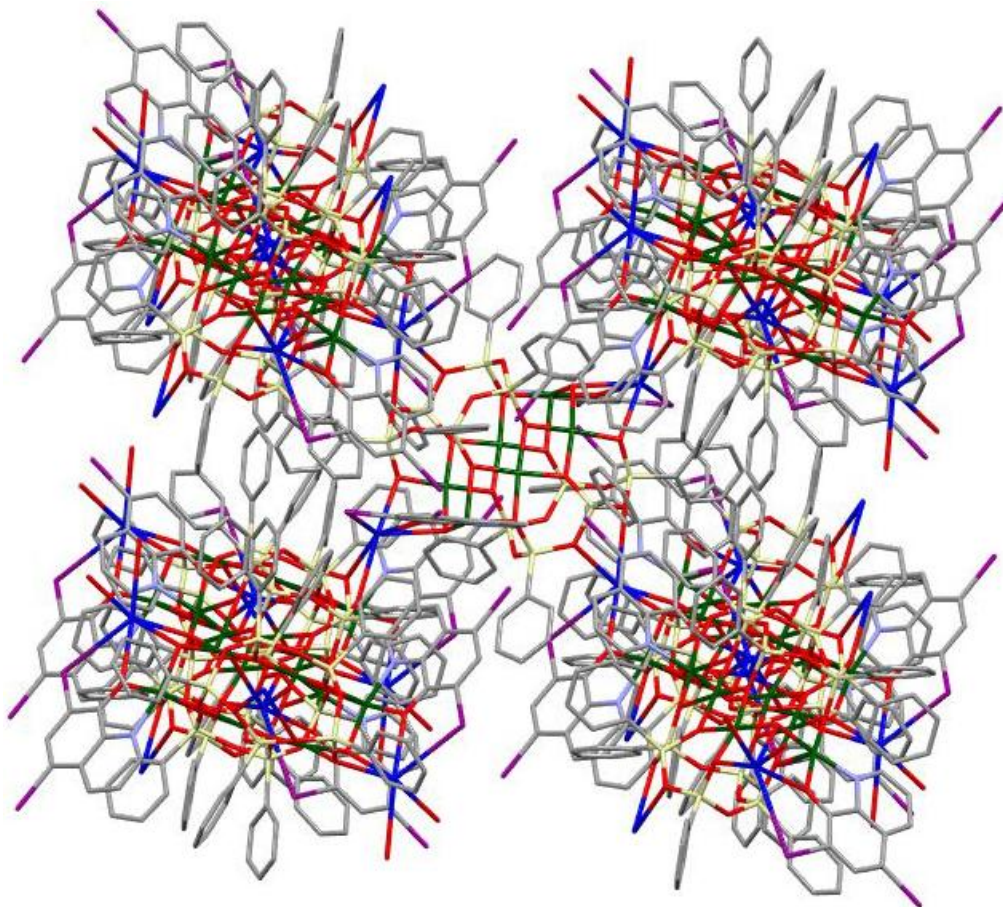


Рисунок 26. Структура 3D координационного полимера в соединении $[(Ph_5Si_5O_{10})_2(OH)_2Cu_6K_2(I_2-hq)_2] \cdot 1/6 MeOH$ **36**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, K; серый, C; сиреневый, N; фиолетовый, I. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Суммируя результаты этого раздела, можно отметить, что полученные комплексы, включающие одновременно силсесквиоксановые и оксихинолиновые лиганды, образуют серию аналогичных сэндвич-подобных соединений. Каждая структура включает две пары лигандов: $(Ph_5Si_5O_{10})_2$ и два N,O-лиганда 8-оксихинолинового ряда. Гидроксильные группы 8-оксихинолина, 7-дибромидо-8-оксихинолина и 7-дийодидо-8-оксихинолина металлируются

соответствующими ионами лития, натрия или калия. Ионный радиус щелочных металлов отвечает за надмолекулярную архитектуру каркасных медьфенилсилсесквиоксанных комплексов, соединения лития формируют дискретные островные структуры, соединения калия – протяженные координационные полимеры, тогда как натрийсодержащие комплексы занимают промежуточное положение и способны к образованию обоих типов структур в зависимости от природы 8-оксихинолиновых лигандов и растворителей. Таким образом, использование единственного типа органического лиганда семейства 8-оксихинолина позволило разработать эффективный подход к созданию идентичных (с точки зрения структуры молекулярного каркаса) комплексов, обладающих принципиально различными свойствами супрамолекулярной упаковки (от дискретной 0D до MOF-подобной 3D геометрии).

3.2.2 Комплексообразование медьфенилсилсесквиоксанов с донорными N,N-лигандами

В рамках исследования, представленного в этой главе, будут обсуждаться реакции самосборки медьфенилсилсесквиоксановых каркасов в присутствии N,N-лигандов с различными стерическими эффектами, в ряду этилендиамин – 2,2'-бипиридин – 1,10-фенантролин – батофенантролин (4,7-дифенил-1,10-фенантролин) – неocupроин (2,9-диметил-1,10-фенантролин). Во всех случаях при синтезе соответствующих соединений использовали ацетон, обладающий важным преимуществом - способностью выступать и как среда для синтеза, и как координирующий лиганд.

В результате по схеме 12 были получены: Cu₄-комплекс [(Ph₆Si₆O₁₁)₂Cu₄(en)₂]·(acetone)₂ **37** (выход 40%), три типа Cu₆-комплексов [(Ph₅Si₅O₁₀)₂Cu₆(OH)₂(bipy)₂]·(acetone)₆ **38** (выход 28%), [(Ph₅Si₅O₁₀)₂Cu₆(OAc)₂(phen)₂]·(acetone)₃ **39** (выход 27%), [(Ph₅Si₅O₁₀)₂Cu₆(OBu)₂(bphen)₂]·(acetone)₅ **40** (выход 14%) и ионный комплекс с суммарной нуклеарностью Cu₆Na₂ [(Ph₆Si₆O₁₂)₂Cu₄Na₂(acetone)₂][Cu(neo)₂]₂ **41** (выход 19%).

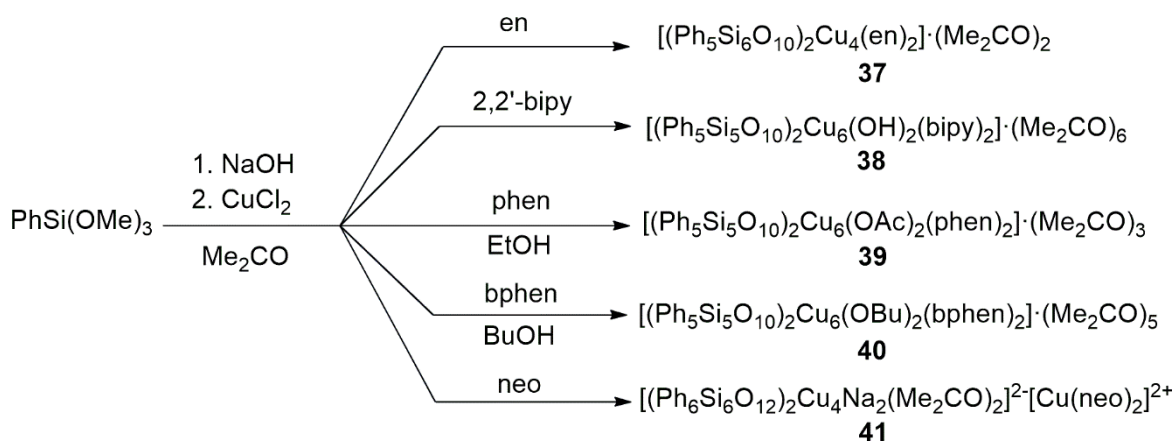


Схема 12. Общий метод синтеза Cu₄-комплекса **37**, Cu₆-комплексов **38-40** и Cu₄Na₂-комплекса **41** с N,N-лигандами (en = этилендиамин, 2,2'-bipy = 2,2'-бипиридин, phen = 1,10-фенантролин, bphen = 4,7-дифенил-1,10-фенантролин, neo = 2,9-диметил-1,10-фенантролин).

Молекулярная структура комплекса **37** (рисунок 27) принципиально отличается от ранее описанных соединений, содержащих этилендиаминовые лиганды (соединения **80-81** из обзора литературы). Ключевой особенностью является формирование каркасной архитектуры, в которой два иона меди(II) связаны только с двумя силсесквиоксановыми лигандами, а два противоположащих иона меди(II) – также дополнительно и с этилендиаминовыми лигандами. Строение силсесквиоксановых лигандов в **37** необычно – это [Ph₆Si₆O₁₁]²⁻-фрагменты, образованные двумя конденсированными тетрамерными циклами. Подобная *in situ* конденсация лигандов в процессе самосборки медьсилсесквиоксанового каркаса является необычной и

сопоставима лишь с единичными примерами формирования структур с конденсированными Si₁₀- [146, 147] и Si₈-фрагментами [86, 131]. Анализ структурных параметров образующихся при этом гексамерных силсесквиоксанных лигандов – [Ph₆Si₆O₁₁]⁴⁻ (в соединении **37**) и [Ph₆Si₆O₇(OH)₂(O⁻)₂] (в соединении **81** из обзора литературы) – выявил существенные различия. В частности, кратчайшее расстояние Si–Si в циклическом фрагменте Si₄O₄ в комплексе **37** составляет 4.411 Å, а в структуре **81** из обзора литературы – 4.227 Å.

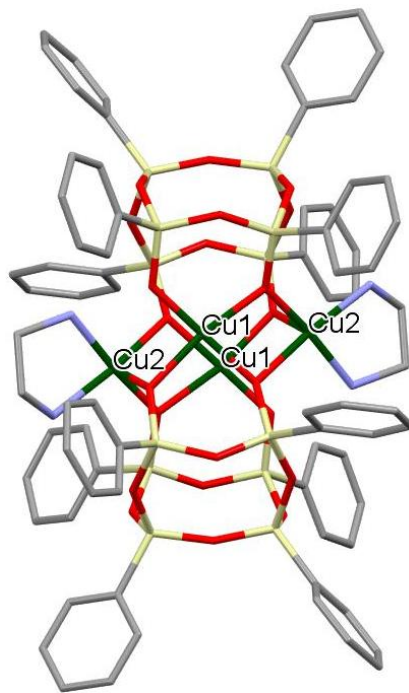


Рисунок 27. Молекулярная структура комплекса [(Ph₆Si₆O₁₁)₂Cu₄En₂]·(acetone)₂ **37**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

В свою очередь, комплексы, содержащие 2,2'-бипиридин **38**, 1,10-фенантролин **39** и батофенантролин **40**, несмотря на существенные стерические различия между N,N-лигандами, демонстрируют единый тип каркасной архитектуры (рисунок 28). Их структура образована двумя парами линейных фрагментов Cu···Cu···Cu, формирующих экваториальный гексаядерный пояс, который заключён между двумя пентамерными [Ph₅Si₅O₁₀] лигандами. Для электронейтральности комплексов необходимо наличие дополнительных анионных фрагментов. Соединения **38-40** демонстрируют три различных способа компенсации заряда каркасной структуры: (а) комплекс **38** содержит две гидроксильные группы; (б) в структуре **39** присутствуют два ацетат-иона, образовавшихся *in situ* при окислении этанола; (в) комплекс **40** включает два аниона OBu⁻, возникших в результате депротонирования 1-бутанола. Этанол и 1-бутанол использовались как дополнительные (к ацетону) растворители при синтезе и

кристаллизации. Комплекс **40** представляет собой первый пример наблюдения бутоксид-анионов в качестве зарядно-балансирующих групп в химии металлосилесквиоксанов.

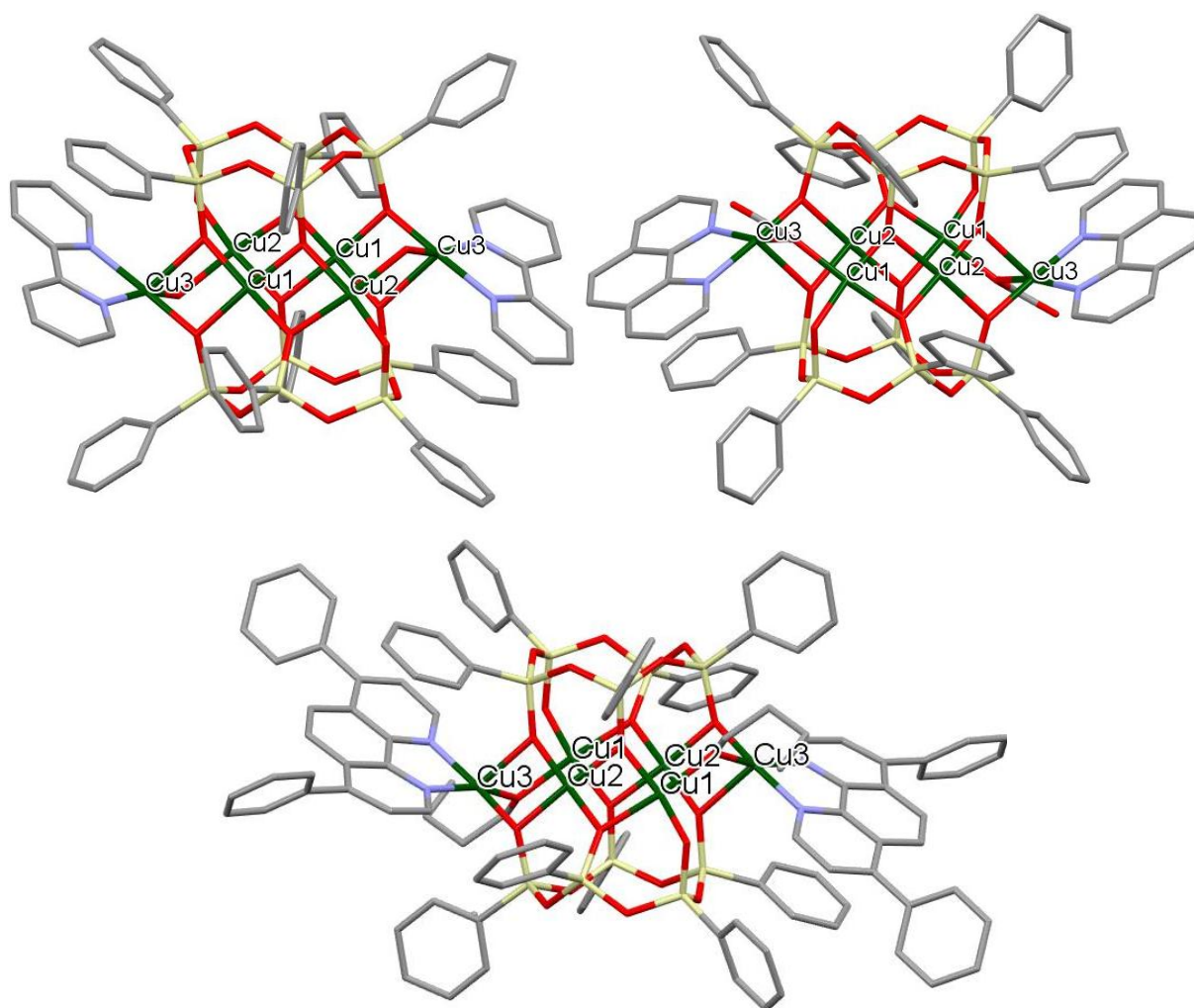


Рисунок 28. Молекулярная структура Cu_6 -фенилсилсесквиоксановых комплексов $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{bipy})_2] \cdot (\text{acetone})_6$ **38**, $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_2(\text{phen})_2] \cdot (\text{acetone})_3$ **39**, $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_6(\text{OBu})_2(\text{bphen})_2] \cdot (\text{acetone})_5$ **40**, содержащие 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, батофенантролин соответственно. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Примечательно, что соединения **38-40** отличаются по принципу супрамолекулярной ассоциации. Так, меньшая электронная плотность 2,2'-бипиридина по сравнению с 1,10-фенантролином не позволяет соединению **38** реализовать π - π стэкинговые взаимодействия за счет контактов N,N-лигандов (рисунок 29, сверху). Напротив, фенантролин-содержащий комплекс **39** успешно демонстрирует эти контакты, приводящие к протяженной лестничной структуре (рисунок 29, по центру). В свою очередь, присутствие дополнительных фенильных групп в батофенантролиновых лигандах (развернутых по отношению к фенантролиновому остову) также предотвращает реализацию π - π стэкинговых взаимодействий в соединении **40** (рисунок 29, снизу). Анализ кратчайших расстояний между атомами кремния

силсесквиоксановых лигандов $\text{Si}\cdots\text{Si}$ в комплексах **37-40** выявил следующее распределение: соединение **37** характеризуется расстоянием 5.292(2) Å, тогда как для комплекса **38** значение составляет 5.021(4) Å. Далее, в ряду наблюдается увеличение до 5.172(3) Å для соединения **39**, а комплекс **40** демонстрирует минимальное в данном ряду значение 5.0082(9) Å. Медьсодержащий пояс в **38-40** координирован двумя циклическими пентамерными силсесквиоксановыми лигандами и двумя соответствующими N,N-лигандами (2,2'-бипиридин в **38**, 1,10-фенантролин в **39**, батофенантролин в **40**). Различие в природе N,N-лигандов не приводит к геометрическим искажениям каркаса и углы Cu–Cu–Cu в тримерных фрагментах равны 174.29(5)° и 174.29(5)° для **38**, 174.29(4)° и 174.29(4)° для **39**, 173.96(2)° и 173.96(2)° для **40**.

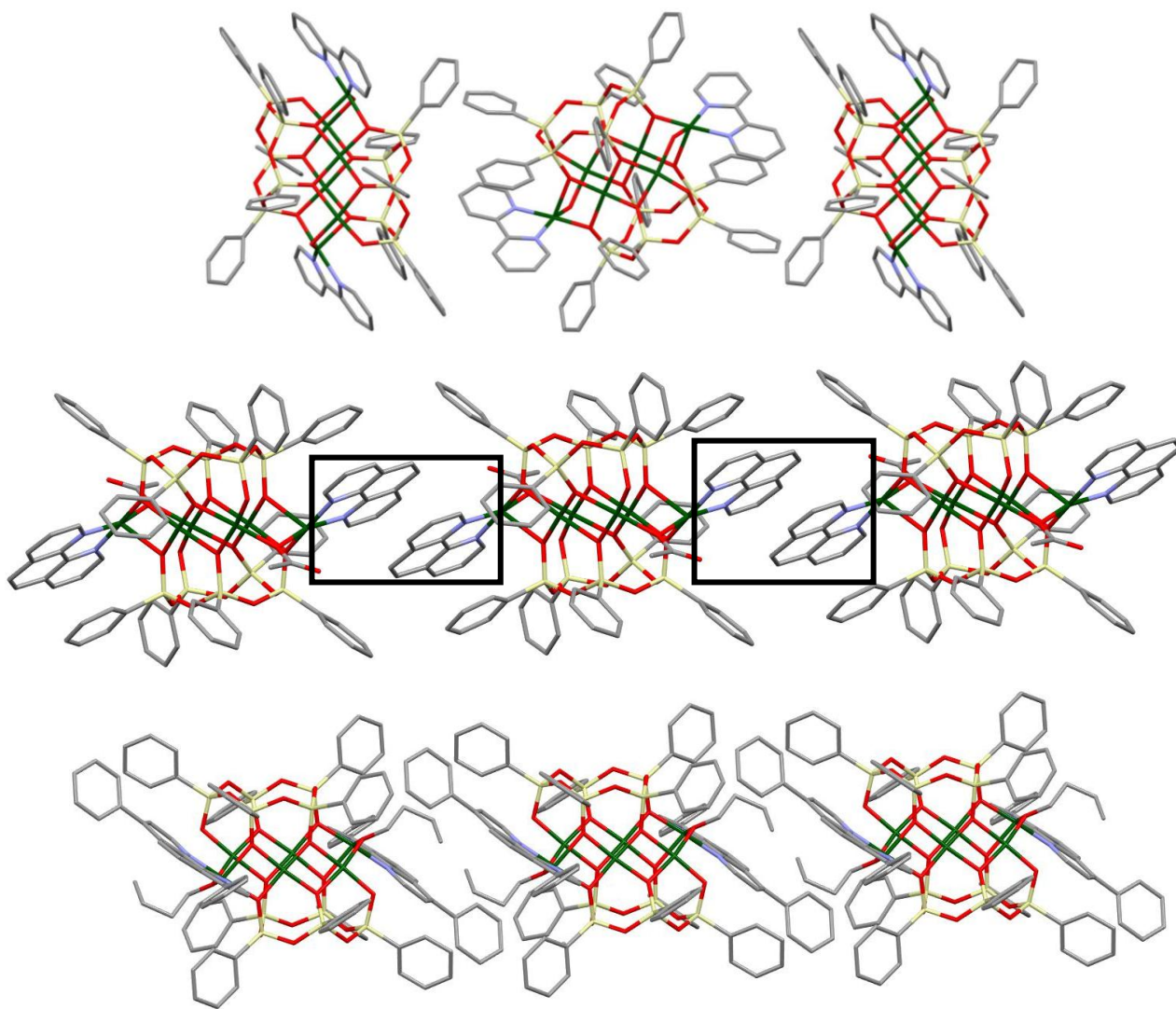


Рисунок 29. Молекулярная структура комплекса $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{bipy})_2] \cdot (\text{acetone})_6$ **38** (сверху). Супрамолекулярная структура комплекса $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_2(\text{phen})_2] \cdot (\text{acetone})_3$ **39** реализующего π - π стэкинговые взаимодействия (по центру). Молекулярная структура комплекса $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_6(\text{OBu})_2(\text{bphen})_2] \cdot (\text{acetone})_5$ **40** (снизу). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

В соединении **41** наличие дополнительных метильных групп в неocupроине (по сравнению с фенантролином) затрудняет непосредственную координацию N,N-лиганда с каркасом. Вместо этого, наблюдается образование двух катионных фрагментов состава $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{neo})_2]$, сопровождающееся восстановлением ионов меди(II) до меди(I) (рисунок 30). Каркасная компонента комплекса **41** с нуклеарностью Cu_4Na_2 выполняет роль необычного дианиона, как в случае упоминавшихся ранее соединений **20-27**. В соединении **41**, в свою очередь, межатомные расстояния $\text{Na}\cdots\text{Na}$ равны 7.414(4) Å при расстоянии $\text{Si}\cdots\text{Si}$ 5.777(3) Å.

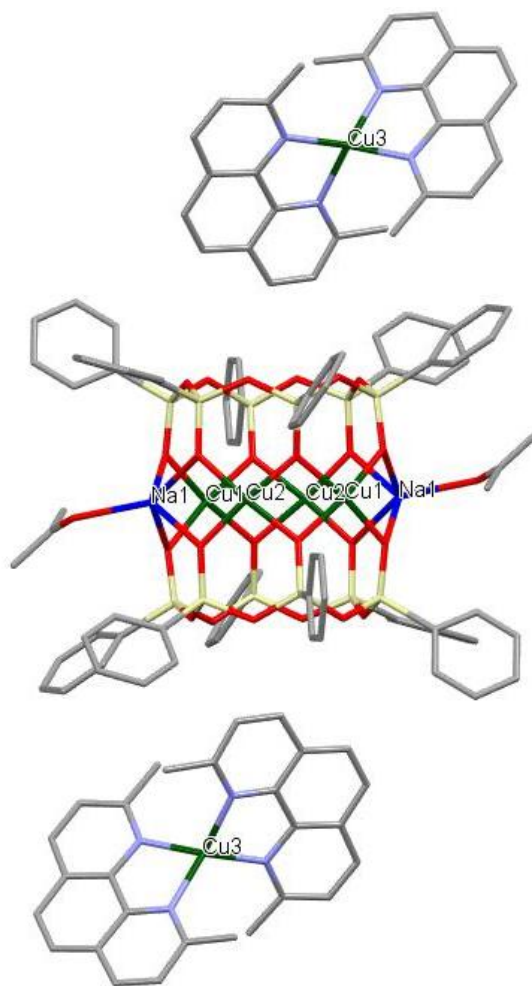


Рисунок 30. Молекулярная структура комплекса $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Cu}_4\text{Na}_2(\text{acetone})_2][\text{Cu}(\text{neo})_2]_2$ **41**. Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Na; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Глава 3.3 Карбоксилатные производные медьфенилсилсесквиоксанов

В продолжение исследований, представленных в предыдущей главе (применение различных типов растворителей для получения каркасных комплексов), был проведен синтез с использованием толуола (схема 13). При этом добиться выделения монокристаллов целевого продукта в исходной (этанол/толуольной) системе не удалось. Для преодоления этого затруднения, была использована комбинация дополнительных агентов с высокой координирующей способностью – пиридина и диметилформамида. В этих условиях был успешно выделен комплекс **42** состава $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2][\text{PhCOO}]_4\text{Cu}_7(\text{PhCH}_2\text{OH})(\text{Py})(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{DMF}$ с выходом 10% (рисунок 31). Комплекс **42** характеризуется рядом необычных структурных особенностей. Во-первых, формирование каркаса сопровождается самопроизвольным окислением толуола. Примечательно, что реализуются одновременно механизмы более мягкого окисления (до бензилового спирта) и более глубокого – до бензойной кислоты. Соответственно, и бензиловый спирт, и бензоатные группы координируют ионы меди в структуре **42**, выступая в роли дополнительных лигандов. Примеры металлосилсесквиоксановых каркасов, содержащих подобные лиганды, ранее не отмечались в литературе. Кроме того, структура **42** демонстрирует рекордно высокое лигандное «наполнение». Соединение характеризуется присутствием лигандов шести различных типов: силсесквиоксаны, бензоаты, бензиловый спирт, пиридин, диметилформамид и воду.

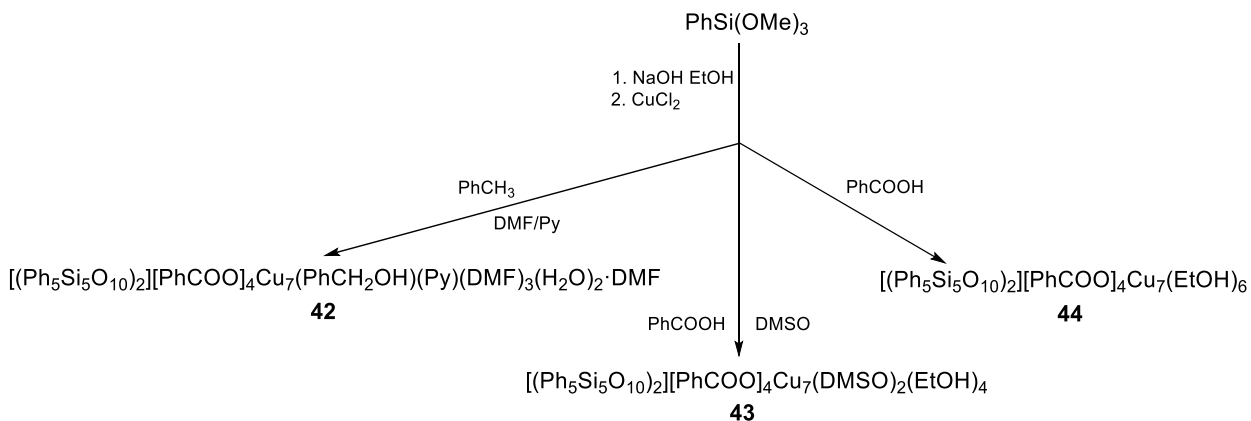


Схема 13. Общий метод синтеза карбоксилатных производных медьфенилсилсесквиоксанов **42-43**.

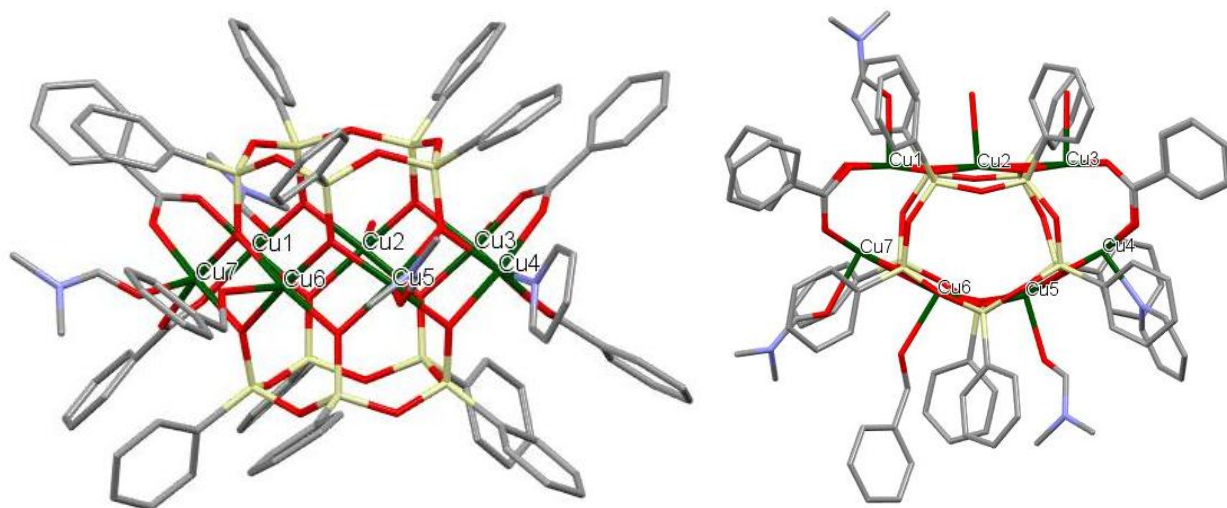


Рисунок 31. Молекулярная структура комплекса

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2][\text{PhCOO}]_4\text{Cu}_7(\text{PhCH}_2\text{OH})(\text{Py})(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{DMF}$ **42** вид сбоку (слева), вид сверху (справа). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Кроме того, в соединении **42** реализуется необычная нуклеарность – Cu₇, ранее отмеченная в единственной работе [132]. В отличие от этой работы, описывающей призматическую структуру с циклическим медьсодержащим поясом и двумя циклическими лигандами состава Si₇, в случае комплекса **42** наблюдается нестандартное расположение ионов меди. Медьсодержащий пояс представлен двумя фрагментами: линейным, включающем три атома меди, где угол Cu–Cu–Cu равен 178.04(2)° и дугообразным тетраядерным (рисунок 32, слева). Во-вторых, пентамерные силсесквиоксанные лиганды $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2]$ в структуре **42** реализуют ранее не отмечавшуюся вогнутую «сердцевидную» геометрию (рисунок 32, справа).

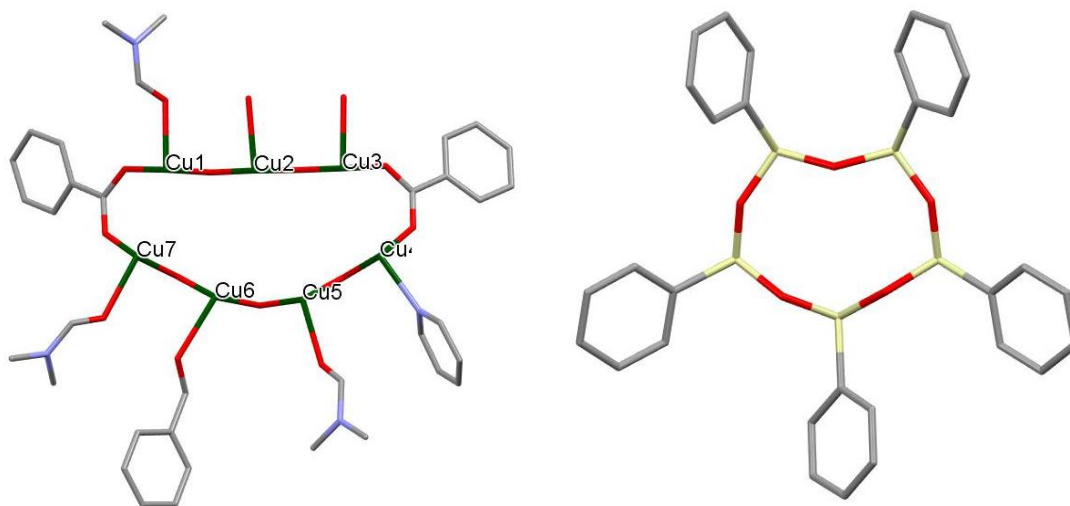


Рисунок 32. Расположение ионов меди и их лигандное обрамление в

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2][\text{PhCOO}]_4\text{Cu}_7(\text{PhCH}_2\text{OH})(\text{Py})(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{DMF}$ **42** (слева). Si₅-лиганд в **42** (справа). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Необходимо отметить, что сложный лигандный состав, а также процесс предварительного окисления толуола, снижают выход целевого комплекса **42**. Для решения данной проблемы был применён синтез с целенаправленным использованием бензойной кислоты и точного стехиометрического соотношения ключевых компонентов, соответствующих составу **42** ($10\text{Si} : 7\text{Cu} : 4\text{PhCOO}^-$) (схема 13). В результате были успешно синтезированы два структурных аналога комплекса **42** – соединение $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2][\text{PhCOO}]_4\text{Cu}_7(\text{DMSO})_2(\text{EtOH})_4$ **43** с выходом 36% (в системе этанол/ДМСО), и этанольный комплекс $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2][\text{PhCOO}]_4\text{Cu}_7(\text{EtOH})_6$ **44** с выходом 54% (рисунок 33).

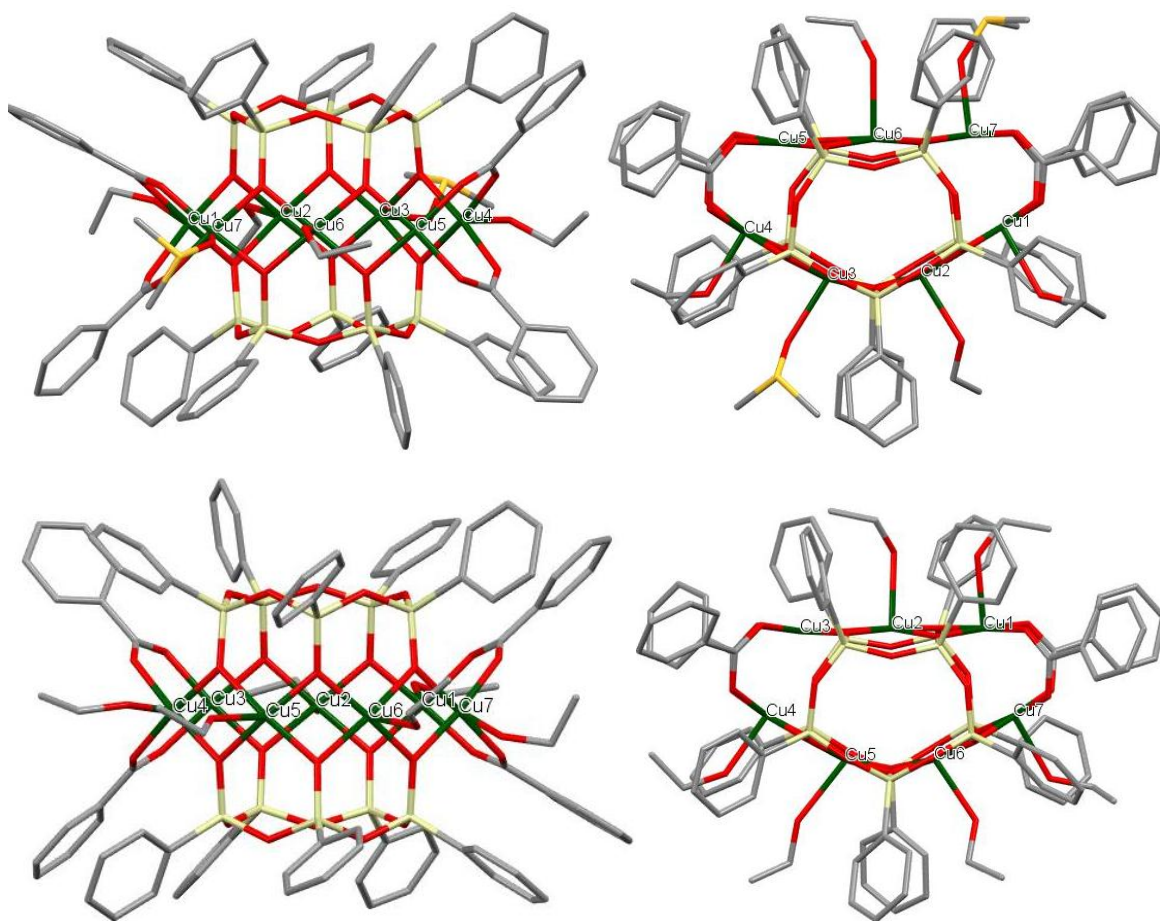


Рисунок 33. Молекулярная структура комплексов $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2][\text{PhCOO}]_4\text{Cu}_7(\text{DMSO})_2(\text{EtOH})_4$ **43** (сверху) и $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2][\text{PhCOO}]_4\text{Cu}_7(\text{EtOH})_6$ **44** (снизу). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N; ярко-жёлтый, S. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Несмотря на различие в лигандах, координирующих атомы меди, соединения **43** и **44** оказались изоструктурными (см. структурные параметры, таблица 4.9). Замена сольватирующего окружения в ряду **42-44** не приводит к изменению общего структурного мотива, который сохраняет каркасный фрагмент на основе центрального пояса Cu_7 , заключённого двумя циклическими $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2]$ лигандами и четырьмя бензоатными фрагментами. Однако между

структурами наблюдаются определённые различия. Во-первых, стерические ограничения допускают координацию лишь двух объёмных лигандов на трёх линейно расположенных атомах меди. В связи с этим, в структуре **43** эти центры координированы молекулами диметилсульфоксида и этанола, а в структуре **44** – двумя молекулами этанола. Также в обоих комплексах один из атомов меди реализует внутримолекулярное нековалентное взаимодействие $\text{Cu} \cdots \text{H}-\text{C}$ с атомом водорода метильной группы соседней молекулы этанола с расстоянием 2.987 Å для **43** и 3.044/3.090 Å для **44**. Кроме того, межатомные расстояния между противоположными атомами углерода в карбоксилатных звеньях также варьируют в следующем диапазоне: в соединении **42** 10.291(6) и 10.313(5) Å, в **43** 10.1291(14) и 10.3211(13) Å, в **44** 10.1292(19) и 10.3447(15) Å.

Таким образом, на примерах соединений **43-44** была выявлена удобная возможность использования карбоксилат-содержащих реагентов для дизайна медьфенилсилескквиоксанов. На следующем этапе были исследованы особенности реакций самосборки медьфенилсилескквиоксан/ацетатных комплексов при использовании ацетата меди(II). На начальном этапе (схема 14) нам не удалось выделить монокристаллы каркасного продукта форме и для кристаллизации были привлечены дополнительные растворители с высокой координирующей способностью - ацетонитрил и ацетон. Это привело к образованию комплекса $[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{EtOH})_4(\text{MeCN})_{0.25}] \cdot 0.5(\text{Me}_2\text{CO})$ **45** с выходом 21% (рисунок 34). Соединение **45** обладает каркасной структурой с центральным Cu_6 -поясом, включающим два линейных $\text{Cu} \cdots \text{Cu} \cdots \text{Cu}$ фрагмента. Медьсодержащий пояс координирован двумя циклическими тетрамерными силескквиоксановыми лигандами, суммарный заряд которых составляет 8-. Электронейтральность комплекса реализуется за счет присутствия четыре ацетат-анионов, координированных по мостиковому принципу по противоположащим парам ионов меди. Различие в природе дополнительных лигандов (этанол, ацетонитрил, ацетон) приводит к заметным геометрическим искажениям каркаса. В частности, углы $\text{Cu}-\text{Cu}-\text{Cu}$ в тримерных фрагментах достаточно заметно различаются и составляют 160° и 165° соответственно, чего не наблюдалось для соединений **38-40**, также включающих тримерные фрагменты.

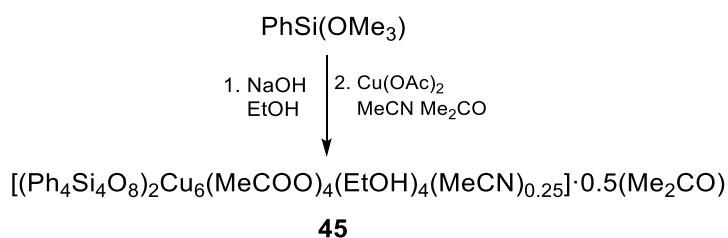


Схема 14. Метод синтеза медьфенилсилескквиоксана **45** с ацетатом меди(II).

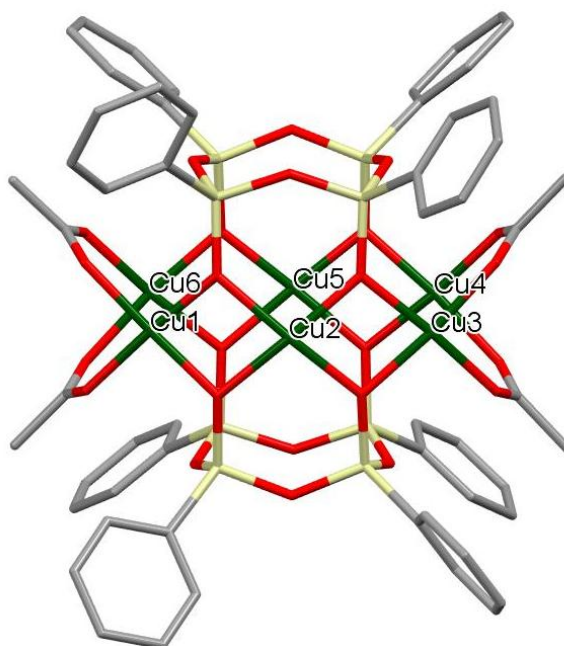


Рисунок 34. Молекулярная структура комплекса

$[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{EtOH})_4(\text{MeCN})_{0.25}] \cdot 0.5(\text{Me}_2\text{CO})$ **45**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода и сольваты были опущены для ясности.

На следующем этапе была исследована возможность получения ацетат-содержащих каркасов в менее сложной комбинации сольватов. Так, проведение синтеза в системе ацетонитрил/ацетон (схема 15) привело к образованию комплекса $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{MeCN})_2(\text{Me}_2\text{CO})_2] \cdot 0.5(\text{Me}_2\text{CO})$ **46** с выходом 38% (рисунок 35, слева).

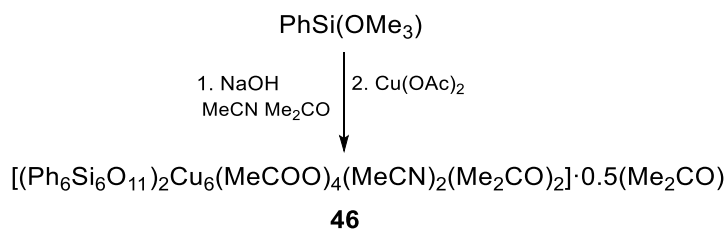


Схема 15. Синтез медьфенилсилсесквиоксана **46**.

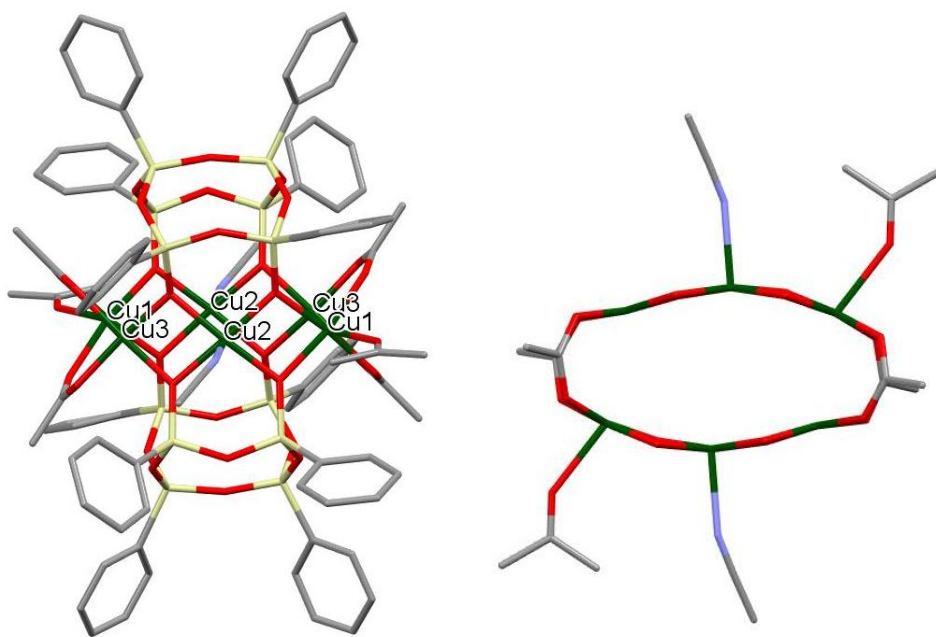


Рисунок 35. Молекулярная структура комплексов

$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{MeCN})_2(\text{Me}_2\text{CO})_2] \cdot 0.5(\text{Me}_2\text{CO})$ **46** (слева) и металлоксидный фрагмент в **46**, координирующий молекулы ацетонитрила и ацетона (справа). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Несмотря на сохранение ключевых параметров строения, описанных для соединения **45** – сэндвичевого типа структуры, нуклеарности Cu_6 и числа ацетатных лигандов, структура **46** принципиально отличается топологией силсесквиоксановых лигандов. Комплекс содержит два конденсированных Si_6 -лиганда, каждый из которых содержит два циклических тетрамерных фрагмента. Конденсированные Si_6 -лиганды довольно редки для структур CLMSs и требуют использования либо готовых Si_6 -синтонов [148, 149], либо вспомогательных этилендиаминовых лигандов [87]. Симметричное расположение молекул ацетонитрила и ацетона (рисунок 35, справа), координирующих ионы меди, способствует формированию более регулярной структуры по сравнению с соединением **45**. Это проявляется в идентичном значении углов $\text{Cu}-\text{Cu}-\text{Cu}$ 153° в обоих тримерных фрагментах в каркасе **46**. Примечательно, что проведение синтеза при использовании ацетонитрила в качестве единственного растворителя по схеме 16 позволило получить аналог соединения **46** – комплекс $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ **47** с выходом 31% (рисунок 36). Углы $\text{Cu}-\text{Cu}-\text{Cu}$ в тримерных фрагментах соединения **47** также идентичны и составляют 158° .

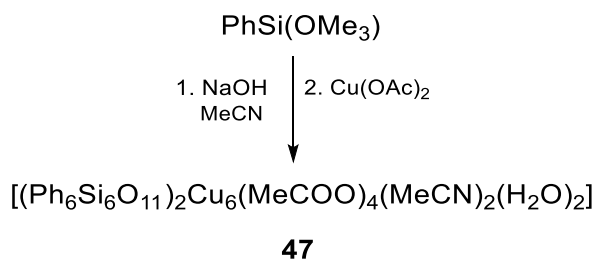


Схема 16. Синтез медьфенилсилсесквиоксана **47**.

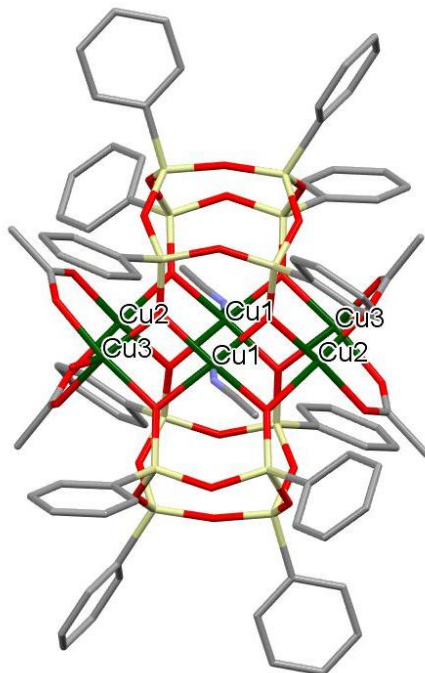


Рисунок 36. Молекулярная структура комплекса $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ **47**.

Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

В свою очередь, использование этанола в качестве реакционной среды (схема 17) привело к образованию комплекса $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{EtOH})_4] \cdot [(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})]$ **48** с выходом 39% (рисунок 37). Кристаллическая структура **48** содержит две независимые компоненты с незначительными различиями в наборе координированных растворителей. Особый интерес представляет гибридный характер каркасов **48**, одновременно содержащих и Si_4 -циклический и Si_6 -конденсированный лиганды. Углы Cu–Cu–Cu в независимых компонентах комплекса **48** составляют $154^\circ/160^\circ$ и $154^\circ/166^\circ$ соответственно.

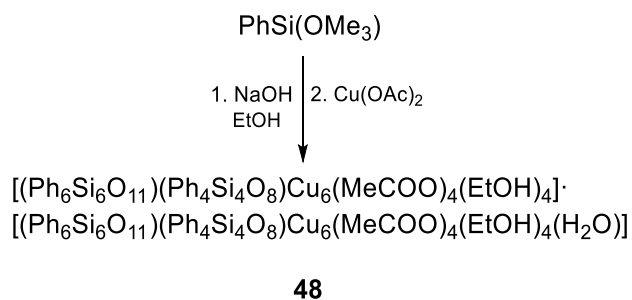


Схема 17. Метод синтеза медьфенилсилсесквиоксана **48** с ацетатом меди(II).

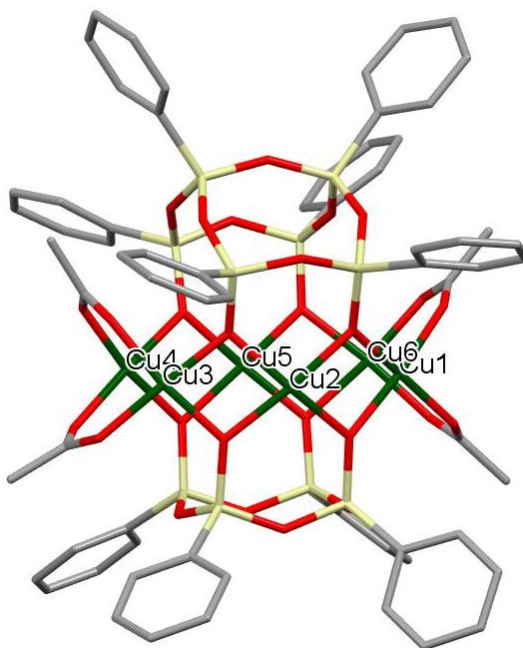
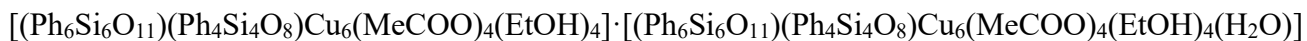


Рисунок 37. Молекулярная структура комплекса



48. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C. Атомы водорода и сольваты были опущены для ясности.

Проведенные исследования демонстрируют значительное влияние природы сольватирующих лигандов на структуру образующихся комплексов **45-48**. Однако варьирование состава реакционной среды не позволило получить аналог комплекса **45**. В связи с этим была опробована альтернативная стратегия, основанная на оптимизации стехиометрического соотношения реагентов ($\text{Si}:\text{Na}:\text{Cu} = 8:12:6$). Проведение синтеза в ДМФА по схеме 18 позволило получить комплекс $[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF}$ **49** с выходом 59%. Структура **49** полностью аналогична комплексу **45**, но отличается большей геометрической регулярностью (рисунок 38). Углы Cu–Cu–Cu в комплексе **49** одинаковы и составляют 172° , что обусловлено присутствием только одного типа координированного растворителя, в отличие от сложной комбинации в случае **45**.

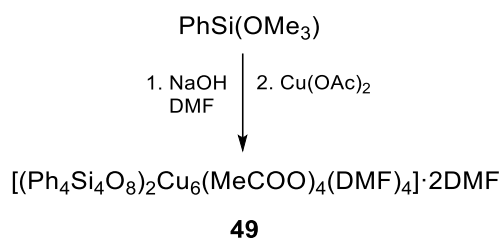


Схема 18. Метод синтеза медьфенилсилсесквиоксана **49** с ацетатом меди(II).

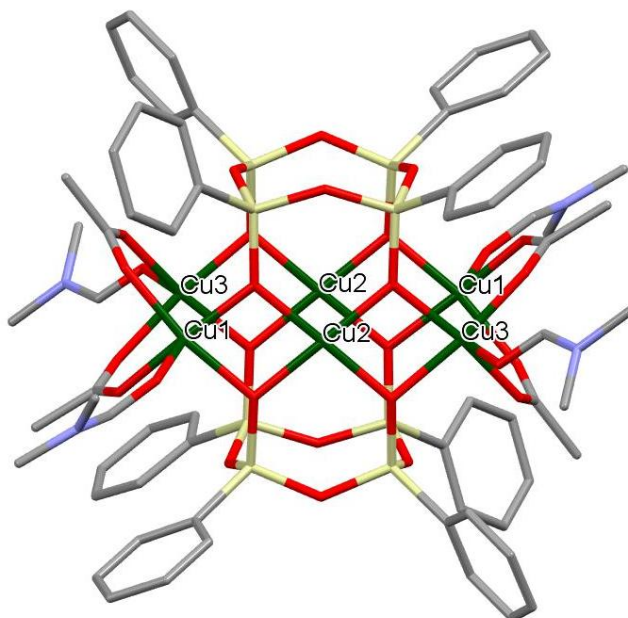


Рисунок 38. Молекулярная структура комплекса $[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF}$ **49**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N. Атомы водорода и некоординированные сольваты были опущены для ясности.

Общие структурные черты для всего семейства медьфенилсилсесквиоксанов с ацетатными лигандами идентичны, это: (а) сэндвич-подобная архитектура, (б) гексаядерное ядро Cu_6 и (в) наличие четырёх ацетатных мостиков. Варьируемым структурным параметром является строение пары силсесквиоксановых лигандов, которая определяется выбором растворителей для синтеза/кристаллизации. Так, в средах EtOH/MeCN/ацетон для **45** или DMF для **49** формируются структуры с двумя циклическими тетрамерными $[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)]_2$ лигандами. В системах MeCN/ацетон для **46** или MeCN_{aq} для **47** образуются комплексы с двумя конденсированными гексамерными $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})]_2$ лигандами. Наиболее примечательной является уникальная комбинация циклического тетрамерного и конденсированного гексамерного лигандов в этанолсодержащем комплексе **48**.

Полученные результаты демонстрируют, что совместное влияние природы растворителя и присутствия вспомогательных карбоксилатных лигандов позволяет выйти за рамки классической парадигмы призматических медьсилсесквиоксанов. Ранее считалось, что ядерность каркаса строго соответствует цикличности силсесквиоксанового лиганда (например, $\text{Cu}_6 - \text{Si}_6$ [150], $\text{Cu}_5 - \text{Si}_5$ [151]). Полученные результаты указывают на значительный потенциал

использования карбоксилатных лигандов для направленного дизайна каркасных архитектур, а также подчёркивает ключевую роль конкретных условий синтеза и кристаллизации в реализации того или иного структурного типа.

Глава. 3.4 Каталитические свойства медьфенилсилсесквиоксанов

3.4.1 Окисление алканов и циклоалканов

Эффективность медьфенилсилсесквиоксанов **25-27**, **37** изучали в реакциях модификации газовых алканов (этана, пропана, *n*-бутана, изобутана) в среде ацетонитрила при 50°C под воздействием пероксида водорода. Также исследовали влияние кислотного промотора на ход реакции, с этой целью использовали трифторуксусную кислоту (ТФУ) в силу её известной сокаталитической активности в аналогичных процессах [135, 152].

Среди исследованных углеводородов этан проявил наименьшую реакционную способность, что объясняется его высокой химической инертностью и наличием исключительно первичных С–Н связей. Каталитическое окисление этана (таблица 3.1) приводит к образованию смеси, содержащей этанол, ацетальдегид и уксусную кислоту, с суммарным выходом продуктов до 2,5% (TON = 35). Наибольшая каталитическая активность в данной реакции зафиксирована для комплексов **25** и **37**. При этом в случае использования соединения **25** каталитическая эффективность проявляется и в отсутствии кислотного промотора. Увеличение времени реакции до 20 часов инициирует процессы глубокого окисления, что приводит к разложению первичных кислородсодержащих продуктов и снижению их суммарного выхода.

Таблица 3.1.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{MeCN/H}_2\text{O}, 50^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{H} + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$		
Катализатор, кислота-промотор	Время (ч)	Выход (общий), TON
$[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 25 , –	20	1.4%, 20
$[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 25 , –	4	2.0%, 28
$[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2.75\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 26 , ТФУ	20	1.2%, 17
$[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2.75\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 26 , ТФУ	4	1.6%, 22
$[(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 27 , ТФУ	20	1.1%, 15
$[(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 27 , ТФУ	4	1.4%, 20
$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_4\text{En}_2] \cdot (\text{acetone})_2$ 37 , ТФУ	4	2.5%, 35
$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_4\text{En}_2] \cdot (\text{acetone})_2$ 37 , ТФУ	20	1.5%, 21

Каталитическое окисление пропана пероксидом водорода приводит к образованию смеси, в которой преобладают изопропанол и ацетон, что согласуется с селективным окисгенированием более реакционноспособных вторичных атомов углерода (Таблица 3.2). Побочные продукты реакции – 1-пропанол и пропаналь – образуются в значительно меньших количествах. Комплекс **25** демонстрирует несколько более высокую активность в отсутствие кислотного промотора, обеспечивая суммарный выход продуктов до 12%, тогда как в присутствии трифторуксусной кислоты этот показатель составляет 9%. Каталитическая система на основе комплекса **26** в сочетании с ТФУ проявляет значительно более высокую активность: выход продуктов достигает 10% всего за 4 часа. Для сравнения, в отсутствие кислотного промотора реакция протекает существенно медленнее, достигая всего 2% выхода за 20 часов. Катализ с использованием комплекса **27** характеризуется выраженным индукционным периодом: через 4 часа наблюдались лишь следовые количества продуктов, тогда как за 20 часов был достигнут выход 10%. Важно отметить, что добавление ТФУ полностью устраняет индукционный период, позволяя достичь 10% выхода в течение 4 часов. Катализируемое комплексом **37** окисление пропана приводит к образованию смеси изопропанола, ацетона, *n*-пропанола и пропаналь с суммарным выходом 6.2% в течение 20 ч (таблица 3.2). При этом через 4 ч реакции регистрировались лишь следовые количества изопропанола. Введение в реакциюную систему небольшого количества трифторуксусной кислоты существенно улучшает эффективность катализа, увеличивая суммарный выход продуктов до 11.3% уже через 4 часа, что соответствует высокому значению числа оборотов каталитического цикла (TON = 236). Основными продуктами реакции являются изопропанол (4.9%) и ацетон (3.6%), образующиеся в результате атаки вторичного атома углерода пропана, тогда как 1-пропанол (1.9%) и пропаналь (0.9%) формируются при окислении первичных атомов углерода и обнаруживаются в меньших количествах.

Таблица 3.2.

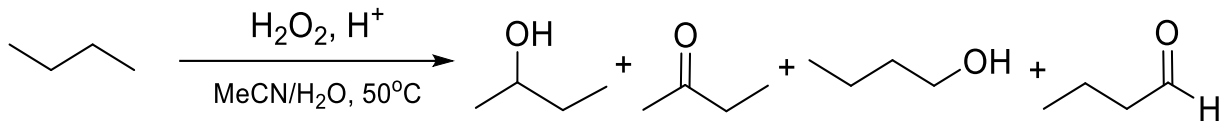
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{MeCN/H}_2\text{O}, 50^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHO} + \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$		
Катализатор, кислота-промотор	Время (ч)	Выход (общий), TON
$[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 25 , –	4	11.6%, 244
$[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 25 , ТФУ	4	9.0%, 189
$[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2.75\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 26 , –	20	2.0%, 42

$[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2.75\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 26 , ТФУ	4	9.9%, 208
$[(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 27 , –	4	0.1%, –
$[(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 27 , –	20	10.0%, 209
$[(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 27 , ТФУ	4	10.4%, 218
$[(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 27 , ТФУ	20	9.8%, 206
$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_4\text{En}_2] \cdot (\text{acetone})_2$ 37 , –	20	6.2%, 130
$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_4\text{En}_2] \cdot (\text{acetone})_2$ 37 , ТФУ	4	11.3%, 236

Каталитическое окисление *n*-бутана в присутствии комплексов **25-27** приводит к образованию смеси кислородсодержащих продуктов с суммарным выходом до 12% (TON = 168) (таблица 3.3). Основными продуктами реакции являются 2-бутанол и 2-бутанон, тогда как 1-бутанол и бутаналь образуются в качестве побочных соединений. Наибольшая каталитическая активность в данном ряду наблюдается для комплекса **27**. Следует отметить, что комплекс **25**, как и в случае с пропаном, проявляет активность в отсутствие кислотного промотора. При использовании катализатора **37** также образуются 2-бутанол и 2-бутанон в качестве основных продуктов, наряду с 1-бутанолом и бутаналем. Суммарный выход продуктов достигает 7.9% (TON = 111) и 10.0% (TON = 140) через 4 и 20 часов соответственно.

Окисление *n*-бутана по сравнению с пропаном протекает медленнее, и наблюдаемый суммарный выход продуктов после 20 часов реакции значительно выше, чем после 4 часов.

Таблица 3.3.

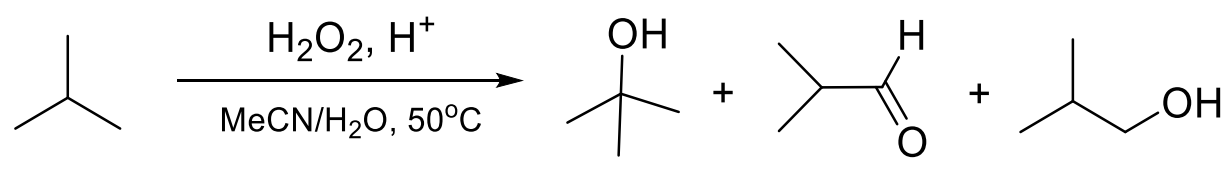
		
Катализатор, кислота-промотор	Время (ч)	Выход (общий), TON
$[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 25 , –	4	0.7%, 10
$[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 25 , –	20	10.4%, 146
$[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2.75\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 26 , ТФУ	4	6.2%, 87

$[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2.75\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 26 , ТФУ	20	9.5%, 133
$[(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 27 , ТФУ	4	7.3%, 102
$[(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 27 , ТФУ	20	12.0%, 168
$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_4\text{En}_2] \cdot (\text{acetone})_2$ 37 , ТФУ	4	7.9%, 111
$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_4\text{En}_2] \cdot (\text{acetone})_2$ 37 , ТФУ	20	10.0%, 140

Каталитическое окисление изобутана комплексами **25-27** и **37** демонстрирует наивысшую эффективность среди исследованных газообразных алканов, достигая суммарного выхода продуктов 16% (TON = 227) за 4 ч для комплекса **26** и 15.5% (TON = 217) за 20 ч для комплекса **37**. Данный факт объясняется наличием в субстрате третичного атома углерода, что определяет и состав продуктов: основным из них является *трет*-бутанол, тогда как изобутанол и изобутаналь образуются в меньших количествах (таблица 3.4). Методом ГЖХ-МС в реакционной смеси до добавления трифенилфосфина (PPh_3) был идентифицирован стабильный промежуточный продукт – *трет*-бутилгидропероксид (*трет*-BuOOH). Последующее введение PPh_3 приводит к его количественному восстановлению до соответствующего спирта, *трет*-бутанола.

Соединение **37** также проявляет высокую эффективность в окислении изобутана, подтверждая общую тенденцию повышенной реакционной способности алканов с третичным атомом углерода. Суммарный выход кислородсодержащих продуктов в этом случае составляет 8.7% (TON = 122) за 4 часа и 15.5% (TON = 217) за 20 часов, основным продуктом является *трет*-бутанол с выходом до 11.2%.

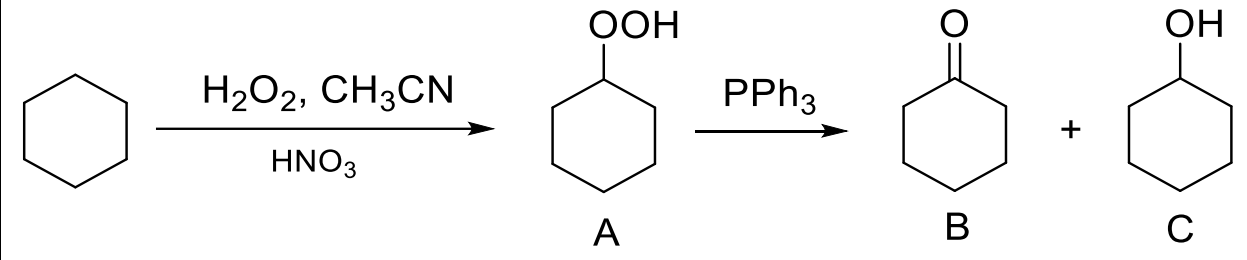
Таблица 3.4.

		
Катализатор, кислота-промотер	Время (ч)	Выход (общий), TON
$[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 25 , –	4	13.2%, 185
$[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 25 , ТФУ	4	9.5%, 133
$[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 25 , ТФУ	20	16.2%, 227
$[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2.75\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 26 , ТФУ	4	15.7%, 220

$[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2.75\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 26 , ТФУ	20	13.1%, 183
$[(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 27 , ТФУ	4	12.7%, 178
$[(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 27 , ТФУ	20	14.5%, 203
$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_4\text{En}_2] \cdot (\text{acetone})_2$ 37 , ТФУ	4	8.7%, 122
$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_4\text{En}_2] \cdot (\text{acetone})_2$ 37 , ТФУ	20	15.5%, 217

Исследования каталитического окисления циклогексана (0.46 М) пероксидом водорода (50% водн., 2 М) в присутствии медьсодержащих катализаторов **13**, **25-27**, **30**, **37**, **44**, **49** показали, что процесс эффективно протекает только в присутствии азотной кислоты в качестве промотора, тогда как в её отсутствие наблюдается преимущественно каталазное разложение H_2O_2 с выходом продуктов окисления не более 1.4%. В то же время добавление трифенилфосфина в реакционную смесь по методу, предложенному Г.Б. Шульпиным [153, 154], приводит к значительно более высокой концентрации циклогексанола и резкому уменьшению количества циклогексанона. Эффект от добавления трифенилфосфина в реакционную смесь можно объяснить тем, что основным продуктом реакции окисления является циклогексилгидропероксид. В отсутствие трифенилфосфина он разлагается с образованием соответствующего кетона и спирта в приблизительно равных количествах. Трифенилфосфин восстанавливает весь алкилгидропероксид до спирта, поэтому наблюдается резкое увеличение его количества. Сравнительный анализ каталитической активности исследованных комплексов в окислении циклогексана пероксидом водорода в среде ацетонитрила при 50-60°C в течение 1-3 часов выявил наиболее высокую эффективность для катализатора **25**, суммарный выход циклогексанола и циклогексанона составил 35% (TON = 320) (таблица 3.5). Также высокую активность продемонстрировали системы на основе комплексов **44** (32%, TON = 290), **27** (30%, TON = 280) и **26** (27%, TON = 250), тогда как катализаторы **37** (24%, TON = 220), **30** (22%, TON = 200) и **49** (30%, TON = 150) оказались несколько менее эффективными.

Таблица 3.5.

 A B C		
Катализатор, концентрация	Температура, время	Выход (B+C*), TON
$[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{acetone})_8] \cdot 2(\text{acetone})$ 13 , $1 \cdot 10^{-3}$ M	60°C, 60 мин	28%, 129
$[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 25 , $5 \cdot 10^{-4}$ M	50°C, 120 мин	35%, 320
$[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2.75\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 26 , $5 \cdot 10^{-4}$ M	50°C, 120 мин	27%, 250
$[(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 27 , $5 \cdot 10^{-4}$ M	50°C, 120 мин	30%, 280
$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2\text{hq}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{EtOH}$ 30 , $5 \cdot 10^{-4}$ M	50°C, 180 мин	22%, 200
$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_4\text{En}_2] \cdot (\text{acetone})_2$ 37 , $5 \cdot 10^{-4}$ M	50°C, 120 мин	24%, 220
$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2][\text{PhCOO}]_4\text{Cu}_7(\text{EtOH})_6$ 44 , $5 \cdot 10^{-4}$ M	50°C, 60 мин	32%, 290
$[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF}$ 49 , $5 \cdot 10^{-4}$ M	50°C, 180 мин	30%, 150

*A = циклогексилгидропероксид, B = циклогексанон, C = циклогексанол

3.4.2 Окисление спиртов

Каталитическая активность медьсодержащих комплексов **13**, **25**, **26**, **27**, **30**, **37**, **44**, **49** была исследована в реакциях окисления спиртов до соответствующих кетонов с помощью *tert*-BuOOH в ацетонитриле (таблица 3.6). Для прекращения реакции окисления пробы восстанавливали твёрдым PPh_3 с последующим анализом реакционной смеси методом газовой хроматографии (ГХ). Каталитическая активность комплексов **13** и **49** была исследована в реакциях окисления в присутствии азотной кислоты (0.02 М для **13**, 0.05 М для **49**). Наивысшая эффективность обоих катализаторов была отмечена в реакции окисления 1-фенилэтанола, где выход ацетофенона достиг 96% после 5 часов для **13** и после 8 часов для **49** (таблица 3.6). Лучший результат продемонстрировали комплексы **25**, **26**, **27** – выход ацетофенона составил 98% после 5 часов протекания реакции.

Реакции окисления алифатических спиртов: циклогексанола, 2-гексанола и 2-гептанола протекают с меньшими выходами (40-76%) соответствующих продуктов.

Таблица 3.6.

Субстрат	Катализатор, концентрация	Температура	Выход, TON
1-фенилэтанол	$[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{acetone})_8] \cdot 2(\text{acetone})$ 13 , $1 \cdot 10^{-3}$ М	60°C	96%, 960
циклогексанола	$[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{acetone})_8] \cdot 2(\text{acetone})$ 13 , $1 \cdot 10^{-3}$ М	60°C	57%, 290
2-гептанола	$[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{acetone})_8] \cdot 2(\text{acetone})$ 13 , $1 \cdot 10^{-3}$ М	60°C	50%, 250
2-гексанола	$[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{acetone})_8] \cdot 2(\text{acetone})$ 13 , $1 \cdot 10^{-3}$ М	60°C	47%, 240
циклогексанола (без HNO_3)	$[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 25 , $5 \cdot 10^{-4}$ М	50°C	50%, 500
циклогексанола (без HNO_3)	$[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2.75\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 26 , $5 \cdot 10^{-4}$ М	50°C	50%, 500

циклогексанол (без HNO ₃)	[(BzEt ₃ N) ₂ Na ₂ Cu ₄ (Ph ₆ Si ₆ O ₁₂) ₂ (MeOH) ₂]·2EtOH 27 , 5·10 ⁻⁴ M	50°C	50%, 500
1-фенилэтанол (без HNO ₃)	[(PhMe ₃ N) ₂ Na ₂ Cu ₄ (Ph ₆ Si ₆ O ₁₂) ₂ (H ₂ O) ₂]·2EtOH 25 , 5·10 ⁻⁴ M	50°C	98%, 980
1-фенилэтанол (без HNO ₃)	[(BzMe ₃ N) ₂ Na ₂ Cu ₄ (Ph ₆ Si ₆ O ₁₂) ₂ (EtOH) ₂]·2.75EtOH ·H ₂ O 26 , 5·10 ⁻⁴ M	50°C	98%, 980
1-фенилэтанол (без HNO ₃)	[(BzEt ₃ N) ₂ Na ₂ Cu ₄ (Ph ₆ Si ₆ O ₁₂) ₂ (MeOH) ₂]·2EtOH 27 , 5·10 ⁻⁴ M	50°C	98%, 980
2-гептанол (без HNO ₃)	[(Ph ₅ Si ₅ O ₁₀) ₂ (OH) ₂ Cu ₆ Na ₂ hq ₂ (EtOH) ₂ (H ₂ O)]·EtOH 30 , 5·10 ⁻⁴ M	50°C	76%, 640
циклогексанол (без HNO ₃)	[(Ph ₅ Si ₅ O ₁₀) ₂ (OH) ₂ Cu ₆ Na ₂ hq ₂ (EtOH) ₂ (H ₂ O)]·EtOH 30 , 5·10 ⁻⁴ M	50°C	62%, 620
1-фенилэтанол (без HNO ₃)	[(Ph ₅ Si ₅ O ₁₀) ₂ (OH) ₂ Cu ₆ Na ₂ hq ₂ (EtOH) ₂ (H ₂ O)]·EtOH 30 , 5·10 ⁻⁴ M	50°C	96%, 960
1-фенилэтанол (без HNO ₃)	[(Ph ₆ Si ₆ O ₁₁) ₂ Cu ₄ En ₂]·(acetone) ₂ 37 , 5·10 ⁻⁴ M	50°C	94%, 940
циклогексанол (без HNO ₃)	[(Ph ₆ Si ₆ O ₁₁) ₂ Cu ₄ En ₂]·(acetone) ₂ 37 , 5·10 ⁻⁴ M	50°C	48%, 480
2-гептанол (без HNO ₃)	[(Ph ₆ Si ₆ O ₁₁) ₂ Cu ₄ En ₂]·(acetone) ₂ 37 , 5·10 ⁻⁴ M	50°C	50%, 500
2-гексанол (без HNO ₃)	[(Ph ₆ Si ₆ O ₁₁) ₂ Cu ₄ En ₂]·(acetone) ₂ 37 , 5·10 ⁻⁴ M	50°C	52%, 520
1-фенилэтанол (без HNO ₃)	[(Ph ₅ Si ₅ O ₁₀) ₂][PhCOO] ₄ Cu ₇ (EtOH) ₆ 44 , 5·10 ⁻⁴ M	50°C	90%, 900
циклогексанол (без HNO ₃)	[(Ph ₅ Si ₅ O ₁₀) ₂][PhCOO] ₄ Cu ₇ (EtOH) ₆ 44 , 5·10 ⁻⁴ M	50°C	40%, 400
2-гептанол (без HNO ₃)	[(Ph ₅ Si ₅ O ₁₀) ₂][PhCOO] ₄ Cu ₇ (EtOH) ₆ 44 , 5·10 ⁻⁴ M	50°C	40%, 400
2-гексанол (без HNO ₃)	[(Ph ₅ Si ₅ O ₁₀) ₂][PhCOO] ₄ Cu ₇ (EtOH) ₆ 44 , 5·10 ⁻⁴ M	50°C	40%, 400
1-фенилэтанол	[(Ph ₄ Si ₄ O ₈) ₂ Cu ₆ (MeCOO) ₄ (DMF) ₄]·2DMF 49 , 5·10 ⁻⁴ M	50°C	96%, 960
2-гептанол	[(Ph ₄ Si ₄ O ₈) ₂ Cu ₆ (MeCOO) ₄ (DMF) ₄]·2DMF 49 , 5·10 ⁻⁴ M	50°C	56%, 560

3.4.3 Карбоксилирование алканов

Соединения **25-27** и **37** были исследованы в качестве гомогенных катализаторов карбоксилирования газообразных алканов (этана, пропана, *n*-бутана и изобутана) в мягких условиях. Реакции проводили в среде CH₃CN при 60°C в трёхкомпонентной системе CO–H₂O–K₂S₂O₈, что приводило к образованию карбоновых кислот C_{n+1} (основные продукты) и окисленными производными состава C_n.

Гидрокарбоксилирование C₂H₆, содержащего два эквивалентных углеродных центра, приводит к образованию пропановой кислоты C₂H₅COOH с выходом до 13.7% (TON = 75). Наибольшая активность в этой реакции отмечена для катализатора **26** (таблица 3.7).

Таблица 3.7.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{MeCN/H}_2\text{O}, 60^\circ\text{C}]{\text{CO, H}_2\text{O, S}_2\text{O}_8^{2-}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$		
Катализатор	Время (ч)	Выход (пропионовая кислота), TON
[(PhMe ₃ N) ₂ Na ₂ Cu ₄ (Ph ₆ Si ₆ O ₁₂) ₂ (H ₂ O) ₂]·2EtOH 25	4	4.5%, 25
[(BzMe ₃ N) ₂ Na ₂ Cu ₄ (Ph ₆ Si ₆ O ₁₂) ₂ (EtOH) ₂]·2.75EtOH·H ₂ O 26	4	13.7%, 75
[(BzEt ₃ N) ₂ Na ₂ Cu ₄ (Ph ₆ Si ₆ O ₁₂) ₂ (MeOH) ₂]·2EtOH 27	4	10.2%, 56
[(Ph ₆ Si ₆ O ₁₁) ₂ Cu ₄ En ₂]·(acetone) ₂ 37	4	8.8%, 48

При переходе к пропану реакция приводила к образованию двух карбоновых кислот: изомасляной (основной продукт) и *n*-масляной (вторичный продукт). Наибольшая каталитическая активность в реакции карбоксилирования пропана зафиксирована для комплексов **27** и **25**. Селективность образования изомасляной кислоты достигла 83.0% и 82.8% соответственно, при этом её выход составил 22.4% (для **27**) и 23.6% (для **25**) (таблица 3.8).

Таблица 3.8.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{MeCN/H}_2\text{O}, 60^\circ\text{C}]{\text{CO, H}_2\text{O, S}_2\text{O}_8^{2-}} \text{CH}_3-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_3 + \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$			
Катализатор	Выход (изомасляная кислота)	Выход (<i>n</i> - масляная кислота)	Общий выход, TON
$[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 25	23.6%	4.9%	28.5%, 157
$[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2.75\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 26	19.4%	5.2%	24.6%, 135
$[(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 27	22.4%	4.6%	27.0%, 149
$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_4\text{En}_2] \cdot (\text{acetone})_2$ 37	33.5%	6.9%	45.9%, 252

Катализатор **25** обеспечил наилучшие результаты в карбоксилировании *n*-бутана: суммарный выход 2-метилбутановой и пентановой кислот достиг 50.4% (TON = 277), селективность по основному продукту (2-метилбутановой кислоте) составила 71%, а выход – 36%. Катализаторы **26**, **27** и **37** показали более низкие общие выходы (34-43%) (таблица 3.9). Различия в активности коррелируют со стерическими эффектами аммониевых катионов: наиболее активный комплекс **25** содержит менее объёмные PhMe_3N^+ фрагменты, тогда как **26** и **27** включают более объёмные BzMe_3N^+ и BzEt_3N^+ группы.

Таблица 3.9.

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{MeCN/H}_2\text{O}, 60^\circ\text{C}]{\text{CO, H}_2\text{O, S}_2\text{O}_8^{2-}} \text{CH}_3-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$			
Катализатор	Выход (2- метилбутановая кислота)	Выход (<i>n</i> - пентановая кислота)	Общий выход, TON
$[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 25	35.9%	3.2%	50.4%, 277

$[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2.75\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 26	27.2%	2.4%	42.2%, 232
$[(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 27	19.8%	2.2%	34.4%, 189
$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_4\text{En}_2] \cdot (\text{acetone})_2$ 37	30.5%	2.8%	43.2%, 238

Карбоксилирование изобутана протекало с наименьшей эффективностью и селективностью (25-27%), например, для катализатора **37** выход пивалевой кислоты составил 16.5%, а изовалериановой - 4.2% (таблица 3.10). Это объясняется конкуренцией с реакцией окисления с преимущественным образованием *трет*-бутанола. Данный факт свидетельствует о преобладании пути окисления над карбоксилированием для субстратов, образующих стабильные третичные радикалы, что ранее наблюдалось и для циклогексана.

Таблица 3.10.

Катализатор	Выход (пивалевая кислота)	Выход (изовалериановая кислота)	Общий выход, TON
$[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 25	9.8%	2.5%	39.0%, 215
$[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2.75\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 26	10.1%	2.5%	40.1%, 221
$[(\text{BzEt}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ 27	11.8%	4.0%	47.1%, 259
$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_4\text{En}_2] \cdot (\text{acetone})_2$ 37	16.5%	4.2%	60.7%, 334

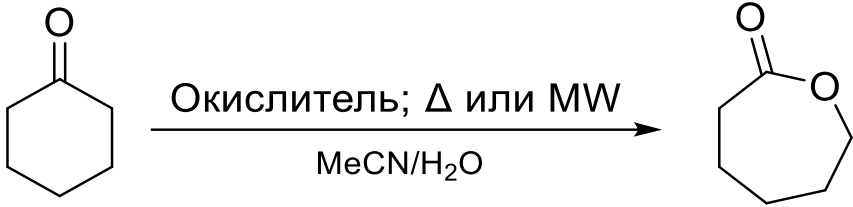
3.4.4 Окисление циклогексанона по Байеру-Виллигеру и tandemная реакция окисления циклогексана/окисления циклогексанона по Байеру-Виллигеру

Для окисления циклогексана и циклогексанона в ϵ -капролактон с применением комплекса **49** в качестве катализатора исследовали два способа проведения каталитического процесса. Первый метод включал сверхвысокочастотное облучение (СВЧ-облучение), 50°C, 70°C или 80°C, 30 мин с использованием H_2O_2 , *трет*-BuOOH (ТВНР) или *м*-хлорпероксибензойной кислоты (*м*-CPBA) в качестве окислителей. Второй способ предполагал традиционный нагрев при 50°C в течение 4 часов с применением *м*-CPBA. Во всех экспериментах в качестве промотора использовали азотную кислоту.

Результаты окисления циклогексанона по реакции Байера-Виллигера обобщены в таблице 3.11. Сравнительные данные для tandemного процесса окисления циклогексана с последующей реакцией Байера-Виллигера представлены в таблице 3.12.

В ходе исследования не было зафиксировано образования ϵ -капролактона при использовании пероксида водорода (2 ммоль) в условиях СВЧ-облучения при 70°C в течение 30 мин (таблица 3.11, опыт 1). Применение *трет*-бутилгидропероксида (5 ммоль) в аналогичных условиях позволило достичь лишь 1% выхода продукта, при этом увеличение температуры до 80°C не привело к повышению эффективности реакции (опыты 2, 3). В свою очередь, использование *м*-хлорпероксибензойной кислоты в качестве окислителя позволило достичь высоких выходов целевого продукта (опыты 4-8). В условиях обычного нагрева (50°C, 4 ч) с использованием 1 ммоль окислителя выход ϵ -капролактона составил 86-88% (опыты 4, 5). Применение СВЧ-облучения (50-80 °C, 30 мин) с увеличенным количеством *м*-CPBA (2 ммоль) обеспечило количественное образование продукта с выходами 98-100% (опыты 6, 7, 8).

Таблица 3.11.

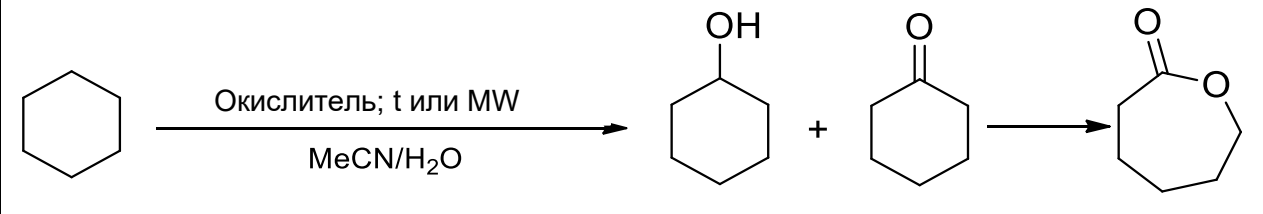
			
Условия	Окислитель	Температура, время	Выход, TON
СВЧ-облучение	H_2O_2	70°C, 30 мин	—
СВЧ-облучение	<i>t</i> -BuOOH	70°C, 30 мин	1%, 5
СВЧ-облучение	<i>t</i> -BuOOH	80°C, 30 мин	1%, 5
нагрев	<i>м</i> -CPBA + O_2	50°C, 240 мин	88%, 220
нагрев	<i>м</i> -CPBA + O_2	50°C, 240 мин	86%, 215

СВЧ-облучение	<i>м</i> -СРВА	50°C, 30 мин	98%, 245
СВЧ-облучение	<i>м</i> -СРВА	70°C, 30 мин	100%, 250
СВЧ-облучение	<i>м</i> -СРВА	80°C, 30 мин	100%, 250

Тандемная реакция с использованием H_2O_2 (2 ммоль) в условиях СВЧ-облучения (70°C, 30 мин) не привела к образованию ϵ -капролактона (таблица 3.12, опыт 1). Применение *трет*-бутилгидропероксида (5 ммоль) в аналогичных условиях позволило достичь 4% выхода продукта (опыт 2), однако повышение температуры до 80°C полностью подавило образование лактона (опыт 3). Наибольшая эффективность в данном процессе наблюдалась при использовании *м*-СРВА в сочетании с СВЧ-облучением при 80°C (30 мин), в этом случае выход ϵ -капролактона достиг 16% (опыт 7). Снижение температуры до 50°C приводило к полному отсутствию целевого продукта (опыт 5).

Контрольные эксперименты, проведенные в отсутствие катализатора **49**, показали образование смеси циклогексанола и циклогексанона с выходом 1-2% и ϵ -капролактона с выходом 1% как для обычного нагрева, так и для СВЧ-активации (опыты 8, 9). Полученные значения существенно ниже результатов, достигнутых с использованием **49**.

Таблица 3.12.

			
Условия	Окислитель	Температура, время	Выход, TON
СВЧ-облучение	H_2O_2	70°C, 30 мин	—
СВЧ-облучение	<i>t</i> -BuOOH	70°C, 30 мин	4%, 20
СВЧ-облучение	<i>t</i> -BuOOH	80°C, 30 мин	—
нагрев	<i>мета</i> -хлорнадбензойная кислота + O_2	50°C, 240 мин	4%, 10
СВЧ-облучение	<i>мета</i> -хлорнадбензойная кислота	50°C, 30 мин	—
СВЧ-облучение	<i>мета</i> -хлорнадбензойная кислота	70°C, 30 мин	10%, 25
СВЧ-облучение	<i>мета</i> -хлорнадбензойная кислота	80°C, 30 мин	16%, 40

нагрев	<i>мета</i> -хлорнадбензойная кислота + O ₂	50°C, 240 мин	1%, 3
СВЧ-облучение	<i>мета</i> -хлорнадбензойная кислота	70°C, 30 мин	1%, 3

Суммируя результаты этого раздела, можно сказать следующее. Ряд полученных каркасных медьфенилсилсесквиоксанов были исследованы в качестве прекатализаторов в ряде модельных процессов окислительной функционализации. Изучены следующие реакции: (а) окисление газообразных алканов C₂-C₄ в системе H₂O₂/H⁺, (б) окисление жидких циклоалканов в системе H₂O₂/H⁺, (в) окисление спиртов *трет*-бутилгидропероксидом (*t*-BuOOH), (г) карбоксилирование газообразных алканов в трёхкомпонентной системе CO/S₂O₈²⁻/H₂O. Наибольшая каталитическая активность в окислении циклогексана до соответствующего спирта и кетона зафиксирована для комплекса **25**, с суммарным выходом продуктов до 35% (TON = 320). Этот катализатор также демонстрирует высокую селективность (до 83%) в процессах карбоксилирования алканов. Полученные результаты демонстрируют значительный потенциал применения медьсилсесквиоксановых прекатализаторов для окислительной функционализации углеводородов.

Впервые металлосилсесквиоксан (на примере медьфенилсилсесквиоксана **49** в сочетании с *м*-хлорпероксибензойной кислотой) проявил высокую эффективность в качестве катализатора реакции окисления циклогексанона по Байеру-Виллигеру. Проведенное исследование указывает на перспективы применения медьсилсесквиоксанов в катализе реакции Байера-Виллигера, а также демонстрирует возможность их применения в tandemном процессе окисления. Этот подход предусматривает последовательное окисление циклогексана до промежуточной КА-смеси с последующим превращением циклогексанона в целевой ε-капролактон, что обеспечивает более простую методику синтеза на основе доступного углеводородного сырья.

4. Экспериментальная часть

Все растворители и исходные реагенты коммерческого производства использовали без дополнительной очистки. Синтез всех описанных соединений осуществляли в стандартных условиях без использования инертной атмосферы. Элементный анализ синтезированных соединений проводился с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра VRA-30 и анализатора Eurovector EA-3000. ИК-спектры (KBr-гранулы) соединений **1-44** были измерены на спектрофотометре Shimadzu IRPrestige 21 FT-IR, оснащённом детектором МСТ с использованием устройства Miracle single reflection ATR фирмы Pike. ИК-спектры комплексов **45-49** записаны на ИК-Фурье спектрометре IR Spirit Shimadzu. Для синтезированных комплексов получены схожие наборы полос в ИК-спектрах $1600-1400\text{ см}^{-1}$ ($\nu\text{C}=\text{C}$, $\nu\text{C}=\text{N}$), $1130-1120\text{ см}^{-1}$ ($\nu\text{Ph-Si}$), $1100-940\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$), $940-900\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}\text{Si-O}$ во фрагменте Si-O-M), $740-680\text{ см}^{-1}$ ($\sigma\text{C-H}$ для монозамещённой группы Ph-). Рисунок 1 приводит пример ИК-спектра для соединения **30**. Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов регистрировали на спектрофотометре VARIAN CARY 50. В спектрах регистрировали широкую полосу, относимую к d-d переходам. Рисунок 2 приводит пример ЭСП для соединения **30**. Рентгеноструктурные исследования порошков проводили на Tongda TDM-20 при комнатной температуре (CuK α -излучение, Ni-фильтр, $\theta/2\theta$ развертка от 5° до 30°). Начальные характерные фрагменты экспериментальных дифрактограмм поликристаллических образцов и вычисленных дифрактограмм по данным кристаллической структуры монокристаллов, полученных при температуре 100 К, близки и подтверждают однофазность в пределах погрешности эксперимента. Наблюдаются смещения некоторых пиков и перераспределение интенсивностей, указывающих на некоторое смещение параметров элементарной ячейки поликристаллического образца по сравнению с монокристалльным, связанные с разной температурой эксперимента. Рисунок 3 приводит пример дифрактограммы для соединения **13**.

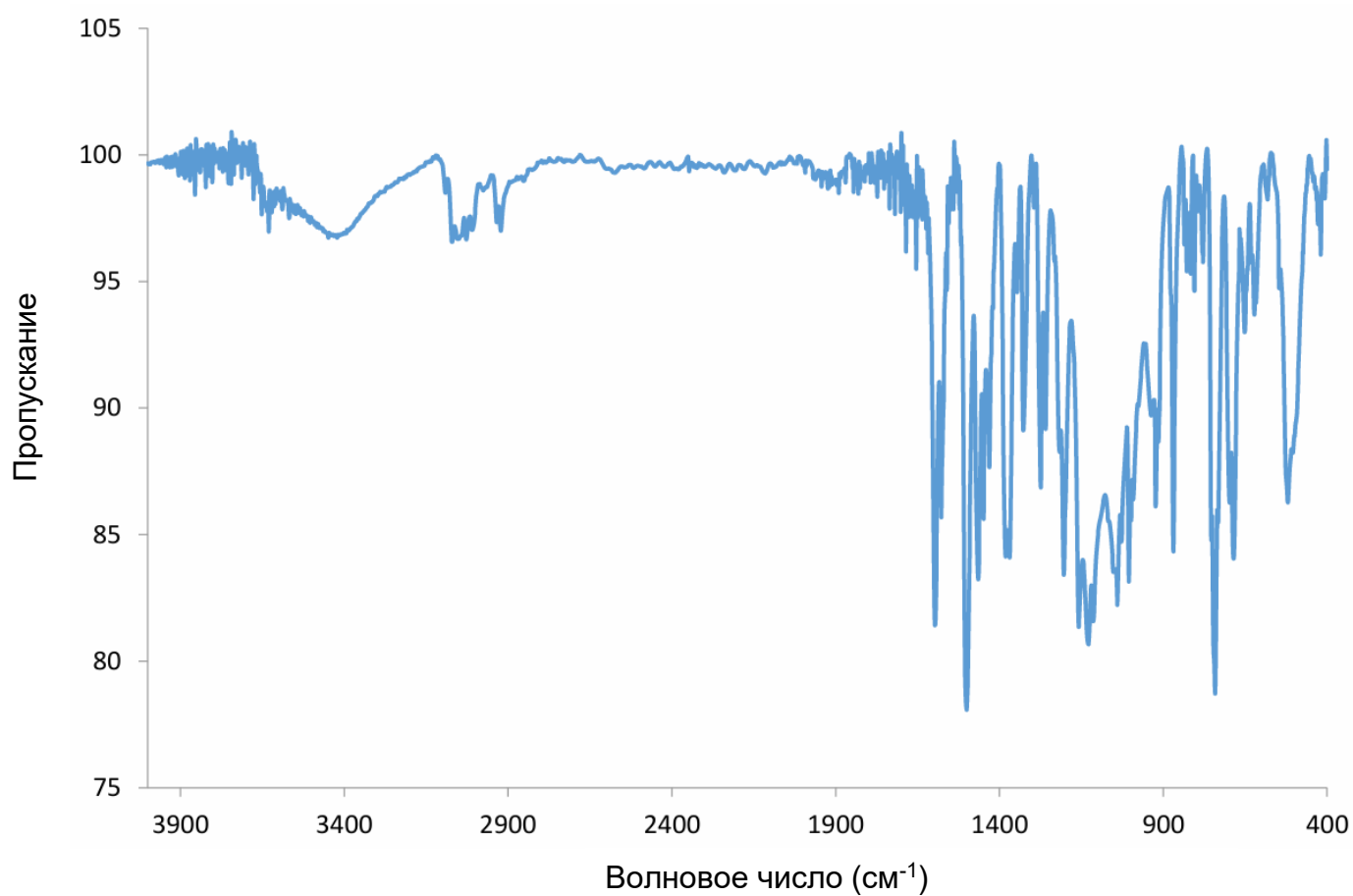


Рисунок 1. ИК-спектр соединения $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2\text{hq}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{EtOH}$ **30**.

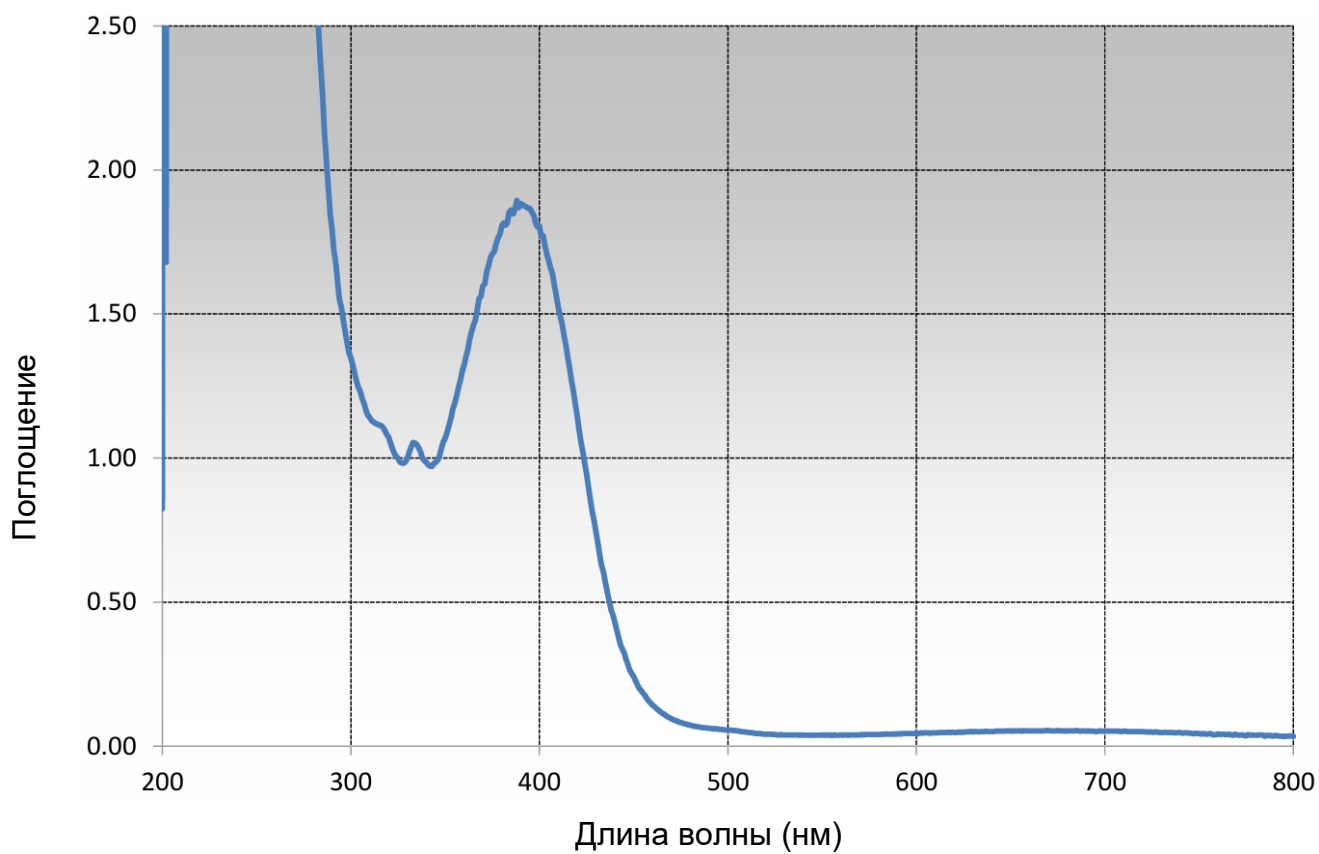


Рисунок 2. ЭСП $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2\text{hq}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{EtOH}$ **30** в этаноле.

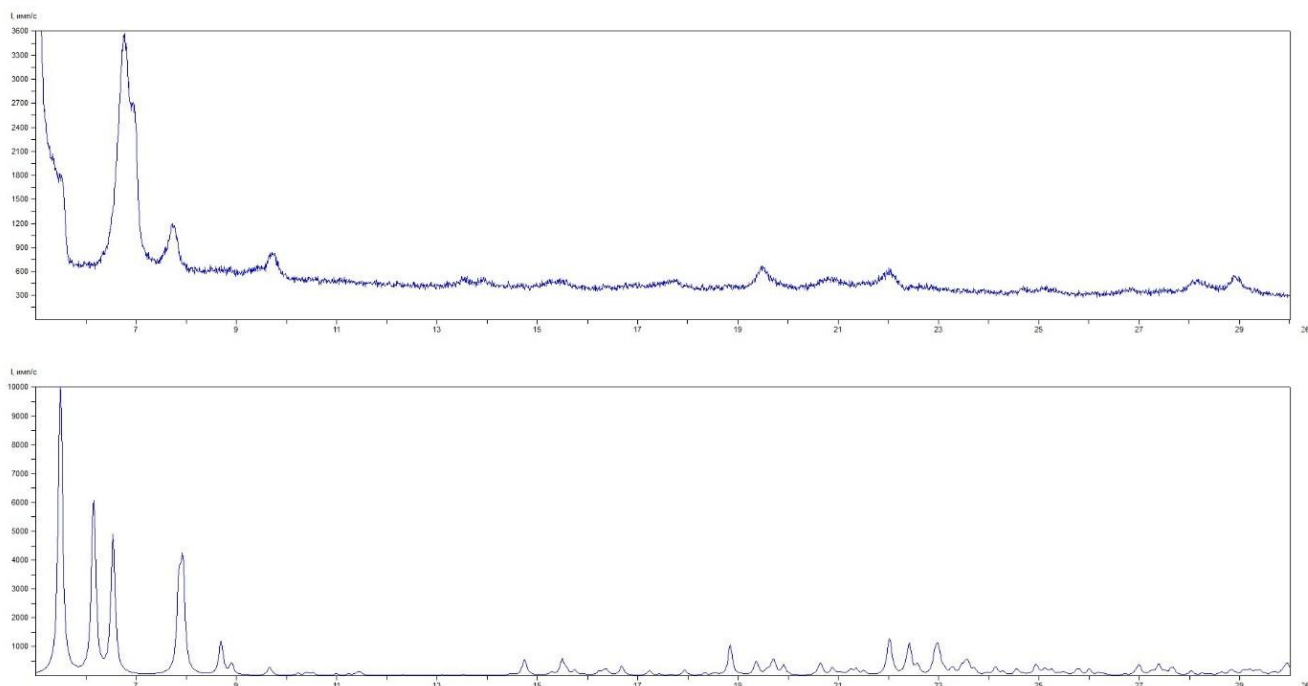


Рисунок 3. Порошковые дифрактограммы соединения $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{acetone})_8] \cdot 2(\text{acetone})$
13: экспериментальная (сверху), рассчитанная (снизу).

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов комплексов **1-3, 5-8, 10-14, 17-19, 21-23, 29, 33, 35, 36, 43, 45, 48, 49** были проведены на четырехкруговом дифрактометре Rigaku Synergy-S, оснащённом зональным детектором HyPix6000HE ($T = 100 \text{ K}$, $\lambda(\text{CuK}\alpha)$ -излучение, графитовый монохроматор, режим ω -сканирования без заслонки). Данные были интегрированы и скорректированы для использования программой CrysAlisPro. Рентгеноструктурные исследования соединений **4, 9, 16, 20, 26, 27, 32, 34, 44, 46, 47** были проведены на линии пучка «Белок/RSA» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» с использованием детектора Rayonix SX165. В общей сложности было получено 720 кадров с диапазоном колебаний $1,0^\circ$ в режиме ϕ -сканирования с использованием двух различных ориентаций для каждого кристалла. Полуэмпирическая поправка на поглощение была применена с использованием программы Scala. Данные были расшифрованы с помощью утилиты iMOSFLM из пакета программного обеспечения CCP4. Рентгеноструктурное исследование монокристаллов **15, 24, 25, 30, 31, 37-41, 42** проводилось на трехкруглом дифрактометре Bruker D8 QUEST, оснащённом зонным детектором PHOTON-III ($T = 100 \text{ K}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ -излучение, графитовый монохроматор, ϕ и ω режим сканирования) и скорректированы с учетом поглощения с использованием программы SADABS. Данные были расшифрованы с использованием программы SAINT прямыми методами и уточнены методом наименьших квадратов с полной матрицей на F^2 с параметрами анизотропного приближения для атомов, отличных от водорода. Атомы водорода ОН-групп и молекул воды были рассчитаны в предположении

идеализированной геометрии и включены в уточнение в рамках модели движения с фиксированными параметрами изотропного перемещения [$U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$]. Остальные атомы водорода были размещены в расчетных положениях и уточнены в рамках модели райдинга с фиксированными параметрами изотропного приближения [$U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$ для групп CH_3 - и $1.2U_{eq}(C)$ для других групп]. Все расчеты проводились с использованием пакета программ SHELXTL. CIF-файлы со всеми кристаллографическими данными полученных структур, кроме тех, у которых нет соответствующего номера в таблицах, депонированы в электронную базу данных Кембриджского центра кристаллографических данных (CCDC).

Окисление газообразных алканов (этана, пропана, н-бутана, изобутана) проводили в ацетонитриле (общий объём реакционной смеси 2,5 мл) в автоклаве из нержавеющей стали, после чего добавляли кислотный промотор (опционально, 20 мкмоль, обычно ТФУ), CH_3NO_2 (внутренний стандарт для ГХ, 250 мкл) и пероксид водорода (50% в H_2O , 5 ммоль). Затем автоклав из нержавеющей стали (общий объём 20,0 мл) закрывали, создавали давление газообразным субстратом-алканом (2-3 атм) и выдерживали при перемешивании при 50 °C (масляная баня и магнитная мешалка) в течение 4-20 ч. После этого автоклав охлаждали в ледяной бане и сбрасывали давление. Пробы реакционной смеси обрабатывали PPh_3 и анализировали методом ГХ для количественного определения продуктов (метод внутреннего стандарта). В некоторых случаях пробы анализировали методом ГХ дважды – до и после обработки PPh_3 . Пики идентифицировали путём сравнения полученных хроматограмм с хроматограммами коммерчески доступных образцов продуктов. Анализ методом ГХ проводили на хроматографе Agilent Technologies серии 7820A (детектор: ПИД; капиллярная колонка: BP20/SGE; газ-носитель: He).

Окисление циклогексана проводили водным раствором пероксида водорода (50%) в ацетонитриле в цилиндрических реакционных сосудах из стекла Pyrex при постоянном перемешивании. Каталитические испытания выполняли на воздухе в термостатированных условиях при общем объеме реакционной смеси 2,5 мл. Анализ реакционных смесей осуществляли методом газовой хроматографии на хроматографе «Cromas-1000» с кварцевой капиллярной колонкой FFAP/OV-101 (20/80, в/в; 30 м × 0,2 мм × 0,3 мкм) и гелием в качестве газа-носителя. Идентификацию продуктов проводили по времени удерживания эталонных образцов; для количественного анализа в качестве внутреннего стандарта использовали нитрометан. Определение гидропероксидов проводили с использованием трифенилфосфина (PPh_3). Аликвоты реакционной смеси отбирали до и после введения избытка твёрдого PPh_3 , который количественно восстанавливает алкилгидропероксиды до соответствующих спиртов. Это позволяет устранить влияние термического разложения гидропероксидов в испарителе хроматографа (где они превращаются в смесь кетона и спирта) и

корректно рассчитать концентрации всех продуктов: гидропероксидов, спиртов и кетонов. Окисление спиртов (1-фенилэтанола, циклогексанола, 2-гептанола, 2-гексанола, циклогексанола) проводили по аналогичной методике с добавлением PPh_3 в конце реакции для полного восстановления образующихся гидропероксидов. В качестве окислителя применяли *трет*-бутилгидропероксид (70% в H_2O) вместо пероксида водорода. Выходы продуктов определяли методом ГХ (в качестве внутреннего стандарта использовали CH_3NO_2 (250 мкл)) после восстановления проб реакционной смеси твёрдым PPh_3 .

Карбоксилирование алканов (этана, пропана, н-бутана и изобутана) проводили по стандартной методике в автоклаве из нержавеющей стали (общий объём 20,0 мл) вводили катализатор (2 мкмоль), H_2O (2,0 мл), MeCN (4,0 мл) и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1,50 ммоль). Затем автоклав закрывали, продували и создавали давление газообразным субстратом-алканом (2–3 атм), после чего добавляли CO (20 атм). Реакционную смесь перемешивали при 60 °C в течение 4 ч (масляная баня и магнитная мешалка). По истечении этого времени автоклав охлаждали в ледяной бане, сбрасывали давление и открывали. Реакционную смесь переносили в стеклянную колбу. Добавляли Et_2O (9,0 мл) и внутренний стандарт для ГХ (циклогептанон, 45 мкл). После перемешивания полученной смеси в течение 10 минут отбирали аликвоты из органического слоя. Их анализировали методом ГХ для количественного определения (метод внутреннего стандарта) карбоновых кислот в качестве основных продуктов (кетоны и спирты также образуются в различных количествах как продукты окисления). Пики идентифицировали путём сравнения полученных хроматограмм с хроматограммами коммерчески доступных образцов продуктов. Газохроматографический анализ проводили на хроматографе Agilent Technologies серии 7820A (детектор: ПИД; капиллярная колонка: BP20/SGE; газ-носитель: He).

В экспериментах трансформации циклогексана и циклогексанона до ϵ -капролактона с СВЧ-активацией использовали микроволновый реактор с фокусированным излучением Anton Paar Monowave 300, оснащенный системой вращения и ИК-детектором температуры. Для количественного анализа использовали газовый хроматограф Perkin-Elmer Clarus 500 с капиллярной колонкой BP-20 (SGE; 30 м $\times$ 0,22 мм $\times$ 0,25 мкм) и детектором ПИД; в качестве газа-носителя применяли гелий; температура испарителя составляла 230 °C. Окисление по Байеру-Виллигеру проводили в герметизируемых реакционных пробирках объёмом 10 мл, в них помещали твёрдый катализатор **49** (2 мкмоль, 4,3 мг), ацетонитрил (950 мкл), азотную кислоту (50 мкл исходного раствора 0,5 М в CH_3CN) и субстрат (1 ммоль для окислителей H_2O_2 и ТВНР, что соответствует 104 мкл циклогексанона или 109 мкл циклогексана; 0,5 ммоль для окислителя *m*-CPBA, 51,8 мкл циклогексанона или 54 мкл циклогексана). Затем по каплям добавляли окислитель (H_2O_2 : 2 ммоль, 113 мкл 50% водного раствора; ТВНР: 5 ммоль, 685 мкл 70% водного раствора; *m*-CPBA: 1 или 2 ммоль, соответственно 236,4 или 472,8 мг твёрдого вещества,

растворённого в 1 мл CH_3CN) и реакционную смесь выдерживали в течение 30 мин при 50, 70 или 80 °С в условиях СВЧ-облучения и интенсивного перемешивания. При использовании смеси растворителей $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ вместо указанного выше добавляли 902 мкл CH_3CN и 48 мкл дистиллированной воды. По истечении заданного времени реакции к реакционной смеси добавляли ацетонитрил (3 мл) и циклогептанон (внутренний стандарт для ГХ) (50 мкл) и после перемешивания при комнатной температуре в течение не менее 10 минут примерно 0,5 мкл пробы непосредственно анализировали методом ГХ, используя следующую температурную программу: 100 °С (2 мин), 100–240 °С (20 °С/мин), 240 °С (3 мин); общее время анализа 12 мин. Идентификацию продуктов (КА-масла – циклогексанол + циклогексанон – и ϵ -капролактона) проводили путём сравнения их времён удерживания с временами удерживания аттестованных образцов в стандартном 0,1 М растворе в CH_3CN . Для экспериментов с обычным нагревом использовали круглодонные колбы объёмом 25 мл, снабжённые обратным холодильником и газоподъёмной трубкой с O_2 при атмосферном давлении, и следовали описанному выше протоколу, но с более длительным временем реакции (4 ч) и более низкой температурой 50 °С.

Синтез соединений **1-49** осуществляли по методикам, аналогично описанным для родственных структур в диссертации Кулаковой А.Н. [155], однако количество веществ исходных реагентов и условия получения монокристаллов были оптимизированы в данной работе, что привело к получению новых комплексных соединений.

Методики получения соединений **1-49**

$\{[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Li}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_8]\} \cdot \{[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Li}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_6(\text{H}_2\text{O})]\}$ **1:**

1 г (5 ммоль) $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ и 0,21 г (5 ммоль) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ нагревали с обратным холодильником в 40 мл этанола в течение 2,5 ч. Затем добавляли 0,22 г (1,68 ммоль) CuCl_2 . Полученную смесь перемешивали без нагревания в течение ночи (12 ч) с последующим центрифугированием осадка. Кристаллизация фильтрата путем медленного выпаривания позволила получить кристаллический материал за 3-4 дня, включая монокристаллы, которые были использованы для рентгеноструктурного исследования. Оставшийся кристаллический материал был высушен в вакууме для расчета выхода.

Вычислено для $(\text{C}_6\text{H}_5)_{12}(\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Li}_4\text{Cu}_4$: Cu, 13.18; Li, 1.44; Si, 17.48. Найдено: Cu, 13.11; Li, 1.39; Si, 17.41. Выход: 0.56 г (70%).

$[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_6] \cdot 2\text{EtOH}$ **2:**

1 г (5 ммоль) или $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ и 0,2 г (5 ммоль) или NaOH нагревали с обратным холодильником в 40 мл или этаноле в течение 2,5 ч. Затем добавляли 0,22 г (1,68 ммоль) CuCl_2 . Полученную смесь перемешивали без нагревания в течение ночи (12 ч) с последующим центрифугированием осадка. Кристаллизация фильтрата путем медленного испарения дала кристаллический материал в течение 3-4 дней, включая монокристаллы, которые были

использованы для рентгеноструктурного исследования. Оставшийся кристаллический материал был высушен в вакууме для расчета выхода.

Вычислено для $(C_6H_5)_{12}(Si_{12}O_{24})Na_4Cu_4$: Cu, 12.76; Na, 4.62; Si, 16.92. Найдено: Cu, 12.73; Na, 4.57; Si, 16.86. Выход: 0.61 г (73%).

Общая методика для комплексов **3-7**: в соответствии с обычной процедурой 0,1 г высушенного комплекса **2** смешивали с соответствующим растворителем или растворителями, подробности см. ниже. Растворы перемешивали в течение 30 минут при нагревании (без кипячения) с последующим центрифугированием осадка. Кристаллизация фильтратов путем медленного выпаривания позволила получить кристаллические материалы в течение ~3-7 дней, включая монокристаллы, которые использовались для рентгеноструктурных исследований. Остальные кристаллические материалы были высушены в вакууме для расчета выхода.

$[(Ph_{12}Si_{12}O_{24})Na_4Cu_4(Me_2CO)_8]$ 3: растворитель – ацетон (30 мл). Вычислено для $(C_6H_5)_{12}(Si_{12}O_{24})Na_4Cu_4$: Cu, 12.76; Na, 4.62; Si, 16.92. Найдено: Cu, 12.70; Na, 4.54; Si, 16.88. Выход: 0.07 г (69%).

$(Ph_{12}Si_{12}O_{24})Na_4Cu_4(EtOH)_{5,2}(MeCN)_2(H_2O)_{0,8}(Ph_{12}Si_{12}O_{24})Na_4Cu_4(EtOH)_4(MeCN)_2(H_2O)_2$ 4: растворители – EtOH/MeCN (15 мл/15 мл). Вычислено для $(C_6H_5)_{12}(Si_{12}O_{24})Na_4Cu_4$: Cu, 12.76; Na, 4.62; Si, 16.92. Найдено: Cu, 12.71; Na, 4.55; Si, 16.83. Выход: 0.06 г (58%).

$[(Ph_{12}Si_{12}O_{24})Na_4Cu_4(Me_2CO)_4(EtOH)_4]$ 5: растворители – EtOH/ацетон (15 мл/15 мл). Вычислено для $(C_6H_5)_{12}(Si_{12}O_{24})Na_4Cu_4$: Cu, 12.76; Na, 4.62; Si, 16.92. Найдено: Cu, 12.70; Na, 4.51; Si, 16.85. Выход: 0.07 г (68%).

$[(Ph_{12}Si_{12}O_{24})Na_4Cu_4(Et_2O)_4(EtOH)_2]$ 6: растворители – EtOH/диэтиловый эфир (15 мл/15 мл). Вычислено для $(C_6H_5)_{12}(Si_{12}O_{24})Na_4Cu_4$: Cu, 12.76; Na, 4.62; Si, 16.92. Найдено: Cu, 12.67; Na, 4.54; Si, 16.86. Выход: 0.06 г (62%).

$[(Ph_{12}Si_{12}O_{24})Na_4Cu_4(Et_2O)_4(EtOH)_2]$ 7: растворители – EtOH/диэтиловый эфир (15 мл/15 мл). Вычислено для $(C_6H_5)_{12}(Si_{12}O_{24})Na_4Cu_4$: Cu, 12.76; Na, 4.62; Si, 16.92. Найдено: Cu, 12.70; Na, 4.55; Si, 16.82. Выход: 0.06 г (60%).

Общая методика для комплексов **8-9**: 1 г (5 ммоль) $PhSi(OMe)_3$ и 0,2 г (5 ммоль) NaOH нагревали с обратным холодильником в 40 мл этанола в течение 2,5 часов. Затем добавляли 0,22 г (1,68 ммоль) $CuCl_2$ и 10 мл воды. Полученную смесь перемешивали без нагревания в течение ночи (12 ч) с последующим центрифугированием осадка. Кристаллизация фильтрата в холодильнике позволила получить кристаллический материал за 5-7 дней, включая монокристаллы, которые были использованы для рентгеноструктурного исследования. Оставшийся кристаллический материал высушили в вакууме для расчета выхода.

$[(Ph_{12}Si_{12}O_{24})Na_4Cu_4(EtOH)_{1,5}(H_2O)_5] \cdot EtOH$ 8: вычислено для $(C_6H_5)_{12}(Si_{12}O_{24})Na_4Cu_4$: Cu, 12.76; Na, 4.62; Si, 16.92. Найдено: Cu, 12.71; Na, 4.59; Si, 16.84. Выход: 0.43 г (52%).

$[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{EtOH})_{3.5}] \cdot 0.5\text{EtOH}$ 9: вычислено для $(\text{C}_6\text{H}_5)_{12}(\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4$: Cu, 12.76; Na, 4.62; Si, 16.92. Найдено: Cu, 12.66; Na, 4.55; Si, 16.79. Выход: 0.48 г (58%).

$[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_4]$ 10:

1 г (5 ммоль) $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ и 0,28 г (5 ммоль) KOH нагревали с обратным холодильником в 40 мл этанола в течение 2,5 ч. Затем добавляли 0,22 г (1,68 ммоль) CuCl_2 . Полученную смесь перемешивали без нагревания в течение ночи (12 ч) с последующим центрифугированием осадка. Кристаллизация фильтрата путем медленного выпаривания позволила получить кристаллический материал за 3-4 дня, включая монокристаллы, которые были использованы для рентгеноструктурного исследования. Оставшийся кристаллический материал был высушен в вакууме для расчета выхода.

Вычислено для $(\text{C}_6\text{H}_5)_{12}(\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4$: Cu, 12.36; K, 7.60; Si, 16.39. Найдено: Cu, 12.30; K, 7.55; Si, 16.32. Выход: 0.61 г (68%).

Общая методика для комплексов **11-13**: 0,1 г высушенного комплекса **10** смешивали с соответствующим растворителем (растворителями), подробности см. ниже. Раствор перемешивали в течение 30 минут при нагревании (без кипячения) с последующим центрифугированием осадка. Кристаллизация фильтрата путем медленного выпаривания позволила получить кристаллический материал в течение ~5 дней, включая монокристаллы, которые были использованы для рентгеноструктурных исследований. Оставшийся кристаллический материал был высушен в вакууме для расчета выхода.

$[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{DMF})_2(\text{MeOH})_{1.25}(\text{EtOH})_{0.5}]$ 11: растворители – DMF/MeOH/EtOH (15 мл/10 мл/10 мл). Вычислено для $(\text{C}_6\text{H}_5)_{12}(\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4$: Cu, 12.36; K, 7.60; Si, 16.39. Найдено: Cu, 12.22; K, 7.49; Si, 16.30. Выход: 0.06 г (62%).

$[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{Et}_2\text{O})_2(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 12: растворители – диэтиловый эфир/MeCN/ H_2O (15 мл/10 мл/5 мл). Вычислено для $(\text{C}_6\text{H}_5)_{12}(\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4$: Cu, 12.36; K, 7.60; Si, 16.39. Найдено: Cu, 12.27; K, 7.51; Si, 16.33. Выход: 0.06 г (60%).

$[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{acetone})_8] \cdot 2(\text{acetone})$ 13: растворитель – ацетон (30 мл). Вычислено для $(\text{C}_6\text{H}_5)_{12}(\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4$: Cu, 12.36; K, 7.60; Si, 16.39. Найдено: Cu, 12.29; K, 7.53; Si, 16.30. Выход: 0.07 г (73%).

Общая методика для комплексов **14-15**: 1 г (5 ммоль) $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ и 0,52 г (5 ммоль) RbOH нагревали с обратным холодильником в 40 мл этанола в течение 2,5 ч. Затем добавляли 0,22 г (1,68 ммоль) CuCl_2 . Полученную смесь перемешивали без нагревания в течение ночи (12 ч) с последующим центрифугированием осадка. Кристаллизация фильтрата путем медленного выпаривания позволила получить кристаллический материал за 4-5 дней, включая монокристаллы, которые были использованы для рентгеноструктурного исследования. Оставшийся кристаллический материал был высушен в вакууме для расчета выхода.

[(Ph₁₂Si₁₂O₂₄)Rb₄Cu₄(EtOH)₄] 14: вычислено для (C₆H₅)₁₂(Si₁₂O₂₄)Rb₄Cu₄: Cu, 11.34; Rb, 15.25; Si, 15.03. Найдено: Cu, 11.28; Rb, 15.14; Si, 14.95. Выход: 0.60 г (63%).

[(Ph₁₂Si₁₂O₂₄)Rb₄Cu₄(EtOH)₄] 15: вычислено для (C₆H₅)₁₂(Si₁₂O₂₄)Rb₄Cu₄: Cu, 11.34; Rb, 15.25; Si, 15.03. Найдено: Cu, 11.25; Rb, 15.15; Si, 14.90. Выход: 0.60 г (60%).

Общая методика для комплексов **16-17**: 0,1 г высушенного комплекса **12** смешивали с соответствующим растворителем, подробности см. ниже. Растворы перемешивали в течение 30 минут при нагревании (без кипячения) с последующим центрифугированием осадка. Кристаллизация фильтратов путем медленного выпаривания позволила получить кристаллические материалы в течение ~5-7 дней, включая монокристаллы, которые использовались для рентгеноструктурных исследований. Остальные кристаллические материалы были высушены в вакууме для расчета выхода.

[(Ph₁₂Si₁₂O₂₄)Rb₄Cu₄(DMF)₄] 16: растворитель – DMF (30 мл). Вычислено для (C₆H₅)₁₂(Si₁₂O₂₄)Rb₄Cu₄: Cu, 11.34; Rb, 15.25; Si, 15.03. Найдено: Cu, 11.25; Rb, 15.11; Si, 14.91. Выход: 0.07 г (67%).

[(Ph₁₂Si₁₂O₂₄)Rb₄Cu₄(Me₂CO)_{4.5}(H₂O)_{1.5}] 17: растворитель – ацетон (30 мл). Вычислено для (C₆H₅)₁₂(Si₁₂O₂₄)Rb₄Cu₄: Cu, 11.34; Rb, 15.25; Si, 15.03. Найдено: Cu, 11.25; Rb, 15.11; Si, 14.91. Выход: 0.07 г (71%).

Общая методика для комплексов **18-19**: 1 г (5 ммоль) PhSi(OMe)₃ и 0,75 г (5 ммоль) CsOH нагревали с обратным холодильником в 40 мл этанола в течение 2,5 часов. Затем добавляли 0,22 г (1,68 ммоль) CuCl₂. Полученную смесь перемешивали без нагревания в течение ночи (12 ч) с последующим центрифугированием осадка. Кристаллизация фильтрата путем медленного выпаривания позволила получить кристаллический материал за 4-5 дней, включая монокристаллы, которые были использованы для рентгеноструктурного исследования. Оставшийся кристаллический материал был высушен в вакууме для расчета выхода.

[(Ph₁₂Si₁₂O₂₄)Cs₄Cu₄(EtOH)₄] 18: Вычислено для (C₆H₅)₁₂(Si₁₂O₂₄)Cs₄Cu₄: Cs, 21.86; Cu, 10.45; Si, 13.86. Найдено: Cs, 21.78; Cu, 10.40; Si, 13.81. Выход: 0.74 г (72%).

[(Ph₁₂Si₁₂O₂₄)Cs₄Cu₄(EtOH)_{4.75}]·EtOH 19: Вычислено для (C₆H₅)₁₂(Si₁₂O₂₄)Cs₄Cu₄: Cs, 21.86; Cu, 10.45; Si, 13.86. Найдено: Cs, 21.86; Cu, 10.45; Si, 13.86. Выход: 0.62 г (61%).

Общая методика для комплексов **20-22**: 1,50 г (7,56 ммоль) PhSi(OMe)₃ и 0,78 г (7,56 ммоль) RbOH нагревали с обратным холодильником в 40 мл этанола в течение 1,5 часов. Затем добавляли 0,34 г (2,52 ммоль) CuCl₂ и полученную смесь перемешивали без нагревания в течение ночи (12 ч). Затем вводили 1,26 ммоль соответствующего третичного галогенида аммония (подробнее см. ниже) и полученную смесь перемешивали в течение 3 ч с последующей фильтрацией осадка. Кристаллизация фильтрата путем медленного выпаривания позволила получить кристаллический материал через 3-4 дня, включая монокристаллы для

рентгеноструктурного анализа. Оставшийся кристаллический материал был высушен в вакууме для проведения элементного анализа и расчета выхода.

[(BzMe₃N)₂Rb₂Cu₄(Ph₆Si₆O₁₂)₂(EtOH)₂] 20: использовали 0,23 г BzMe₃NCl. Вычислено для (BzMe₃N)₂Rb₂Cu₄[(PhSiO₂)₆]₂: Cu, 10.72; Si, 14.21; Rb, 7.21; N, 1.18. Найдено: Cu, 10.65; Si, 14.15; Rb, 7.14; N, 1.12. Выход: 0.64 г (43%).

[(PhMe₃N)₂Rb₂Cu₄(Ph₆Si₆O₁₂)₂(H₂O)_{2.5}]·2EtOH 21: использовали 0,22 г PhMe₃NCl. Вычислено для (PhMe₃N)₂Rb₂Cu₄[(PhSiO₂)₆]₂: Cu, 10.84; Si, 14.38; Rb, 7.29; N, 1.20. Найдено: Cu, 10.79; Si, 14.31; Rb, 7.22; N, 1.16. Выход: 0.59 г (40%).

[(Et₄N)₂Rb₂Cu₄(Ph₆Si₆O₁₂)₂(H₂O)_{2.5}]·2EtOH 22: использовали 0,27 г Et₄NBr. Вычислено для (Et₄N)₂Rb₂Cu₄[(PhSiO₂)₆]₂: Cu, 10.90; Si, 14.45; Rb, 7.33; N, 1.20. Найдено: Cu, 10.82; Si, 14.41; Rb, 7.28; N, 1.16. Выход: 0.53 г (36%).

[(Me₄N)₂K₂Cu₄(Ph₆Si₆O₁₂)₂(EtOH)₄]·[(Me₄N)₂K₂Cu₄(Ph₆Si₆O₁₂)₂(EtOH)_{1.5}] 23:

1,50 г (7,56 ммоль) PhSi(OMe)₃ и 0,42 г (7,56 ммоль) KOH нагревали с обратным холодильником в 40 мл этанола в течение 1,5 ч. Затем добавляли 0,34 г (2,52 ммоль) CuCl₂ и полученную смесь перемешивали без нагревания в течение ночи (12 ч). Затем добавляли 0,16 г (1,26 ммоль) Me₄NBr и полученную смесь перемешивали в течение 3 часов с последующей фильтрацией осадка. В результате кристаллизации фильтрата через 3-4 дня был получен кристаллический материал, включая монокристаллы, которые были использованы для рентгеноструктурного анализа. Оставшийся кристаллический материал был высушен в вакууме. Вычислено для (Me₄N)₂K₂Cu₄[(PhSiO₂)₆]₂: Cu, 11.95; Si, 15.85; K, 3.68; N, 1.32. Найдено: Cu, 11.89; Si, 15.78; K, 3.62; N, 1.28. Выход: 0.62 г (46%).

Общая методика для комплексов **24-27**: 1,50 г (7,56 ммоль) PhSi(OMe)₃ и 0,30 г (7,56 ммоль) NaOH нагревали с обратным холодильником в 40 мл этанола в течение 1,5 ч. Затем добавляли 0,34 г (2,52 ммоль) CuCl₂ и полученную смесь перемешивали без нагревания в течение ночи (12 ч). Затем добавляли 1,26 ммоль соответствующего третичного галогенида аммония (подробнее см. ниже) и полученную смесь перемешивали в течение 3 часов с последующей фильтрацией осадка. Кристаллизация фильтрата (подробнее см. ниже) позволила получить кристаллический материал за 3-4 дня (7 дней в случае **24**), включая монокристаллы, которые были использованы для рентгеноструктурного анализа. Оставшийся кристаллический материал был высушен в вакууме.

[(Et₄N)₂Na₂Cu₄(Ph₆Si₆O₁₂)₂(DMF)₂]·2DMF 24: использовали 0.27 г Et₄NBr. Для кристаллизации использовали DMF (20 мл). Вычислено для (Et₄N)₂Na₂Cu₄[(PhSiO₂)₆]₂: Cu, 11.52; Si, 15.27; Na, 2.08; N, 1.27. Найдено: Cu, 11.48; Si, 15.21; Na, 2.00; N, 1.22. Выход: 0.38 г (27%).

[(PhMe₃N)₂Na₂Cu₄(Ph₆Si₆O₁₂)₂(H₂O)₂]·2EtOH 25: использовали 0.22 г PhMe₃NCl. Вычислено для (PhMe₃N)₂Na₂Cu₄[(PhSiO₂)₆]₂: Cu, 11.46; Si, 15.19; Na, 2.07; N, 1.26. Найдено: Cu, 11.41; Si, 15.15; Na, 2.01; N, 1.23. Выход: 0.56 г (40%).

[(BzMe₃N)₂Na₂Cu₄(Ph₆Si₆O₁₂)₂(EtOH)₂]·2.75EtOH·H₂O 26: использовали 0.23 г BzMe₃NCl. Вычислено для (BzMe₃N)₂Na₂Cu₄[(PhSiO₂)₆]₂: Cu, 11.31; Si, 15.00; Na, 2.05; N, 1.25. Найдено: Cu, 11.24; Si, 14.95; Na, 1.99; N, 1.22. Выход: 0.55 г (39%).

[(BzEt₃N)₂Na₂Cu₄(Ph₆Si₆O₁₂)₂(MeOH)₂]·2EtOH 27: использовали 0.29 г BzEt₃NCl. Для кристаллизации использовали MeOH (15 мл). Вычислено для (BzEt₃N)₂Na₂Cu₄[(PhSiO₂)₆]₂: Cu, 10.90; Si, 14.46; Na, 1.97; N, 1.20. Найдено: Cu, 10.86; Si, 14.40; Na, 1.95; N, 1.19. Выход: 0.46 г (31%).

Общая методика для комплексов **28-29**: 1,50 г (7,56 ммоль) PhSi(OMe)₃ и 0,25 г (10 ммоль) LiOH нагревали с обратным холодильником в 40 мл этанола в течение 1,5 часов. Затем добавляли 0,61 г (4,54 ммоль) CuCl₂ и полученную смесь перемешивали без нагревания в течение 24 ч. Затем добавляли 0,22 г (1,51 ммоль) 8-гидроксихинолина (добавляли 0,46 г (1,51 ммоль) 5,7-дибром-8-гидроксихинолина в случае **29**) и получали смесь, которую перемешивали без нагревания в течение 3 ч с последующим центрифугированием осадка. Кристаллизация фильтрата (подробнее см. ниже) позволила получить кристаллический материал за 3-4 дня, включая монокристаллы, которые были использованы для рентгеноструктурного анализа. Оставшийся кристаллический материал был высушен в вакууме.

[(Ph₅Si₅O₁₀)₂(OH)₂Cu₆Li₂hq₂(EtOH)₂]·EtOH 28: Вычислено для (Ph₅Si₅O₁₀)₂(OH)₂Cu₆Li₂(C₉H₇NO)₂: Cu, 18.23; Li, 0.66; N, 1.34; Si, 13.43. Найдено: Cu, 18.17; Li, 0.61; N, 1.30; Si, 13.35. Выход: 0.52 г (33%).

[(Ph₅Si₅O₁₀)₂(OH)₂Cu₆Li₂(Br₂-hq)₂(EtOH)₂]·4EtOH 29: Вычислено для (Ph₅Si₅O₁₀)₂(OH)₂Cu₆Li₂(C₉H₅Br₂NO)₂: Br, 13.28; Cu, 15.84; Li, 0.58; N, 1.16; Si, 11.67. Найдено: Br, 13.20; Cu, 15.79; Li, 0.55; N, 1.12; Si, 11.61. Выход: 0.32 г (18%).

Общая методика для комплексов **30-33**: 1,50 г (7,56 ммоль) PhSi(OMe)₃ и 0,42 г (10 ммоль) NaOH нагревали с обратным холодильником в 40 мл этанола в течение 1,5 ч. Затем добавляли 0,61 г (4,54 ммоль) CuCl₂ и полученную смесь перемешивали без нагревания в течение 24 ч. Затем добавляли 0,22 г (1,51 ммоль) 8-гидроксихинолина (0,27 г (1,51 ммоль) в случае **30**, 5-хлор-8-гидроксихинолина в случае **31**; 0,46 г (1,51 ммоль) 5,7-дибром-8-гидроксихинолина в случаях **32** и **33**) и перемешивали полученную смесь без нагревания в течение 3 ч с последующим центрифугированием осадка. При кристаллизации фильтратов (подробности см. ниже) через 3-4 дня получали кристаллический материал, в том числе монокристаллы, которые использовали для рентгеноструктурного анализа. Оставшуюся часть кристаллического материала высушили в вакууме для расчета выхода.

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2\text{hq}_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{EtOH}$ 30: Вычислено для $(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_2$: Cu, 17.96; N, 1.32; Na, 2.17; Si, 13.23. Найдено: Cu, 17.90; N, 1.27; Na, 2.11; Si, 13.19. Выход: 0.51 г (32%).

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2(\text{Cl-hq})_2(\text{n-BuOH})_4]$ 31: для кристаллизации использовали 1-бутанол (15 мл). Вычислено для $(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ClNO})_2$: Cl, 3.23; Cu, 17.39; N, 1.28; Na, 2.10; Si, 12.81. Найдено: Cl, 3.19; Cu, 17.32; N, 1.22; Na, 2.07; Si, 12.77. Выход: 0.33 г (20%).

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2(\text{Br}_2\text{-hq})_2(\text{EtOH})_2(\text{Me}_2\text{CO})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{Me}_2\text{CO}\cdot\text{EtOH}$ 32: Для кристаллизации использовали ацетон (15 мл). Вычислено для $(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2(\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_2\text{NO})_2$: Br, 13.10; Cu, 15.63; N, 1.15; Na, 1.89; Si, 11.51. Найдено: Br, 13.03; Cu, 15.59; N, 1.11; Na, 1.84; Si, 11.47. Выход: 0.81 г (44%).

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2(\text{Br}_2\text{-hq})_2(\text{EtOH})_2]\cdot 4\text{EtOH}$ 33: Вычислено для $(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2(\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_2\text{NO})_2$: Br, 13.10; Cu, 15.63; N, 1.15; Na, 1.89; Si, 11.51. Найдено: Br, 13.00; Cu, 15.57; N, 1.12; Na, 1.86; Si, 11.45. Выход: 0.49 г (27%).

Общая методика для комплексов **34-36**: 1,50 г (7,56 ммоль) $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ и 0,59 г (10 ммоль) KOH нагревали с обратным холодильником в 40 мл этанола (**36** в 40 мл метанола) в течение 1,5 ч. Затем добавляли 0,61 г (4,54 ммоль) CuCl_2 и полученную смесь перемешивали без нагревания в течение 24 часов. Затем добавляли 0,22 г (1,51 ммоль) 8-гидроксихинолин (0,46 г (1,51 ммоль) 5,7-дибром-8-гидроксихинолина в случае **35**, 0,6 г (1,51 ммоль) 5,7-иод-8-гидроксихинолина в случае **36**) и полученную смесь перемешивали без нагревания в течение 3 ч с последующим центрифугированием осадка. При кристаллизации фильтратов (подробности см. ниже) через 3-4 дня получали кристаллический материал, в том числе монокристаллы, которые использовали для рентгеноструктурного анализа. Оставшуюся часть кристаллического материала высушили в вакууме для расчета выхода.

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{K}_2(\text{hq})_2(\text{EtOH})_2]$ 34: Вычислено для $(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{K}_2(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_2$: Cu, 17.69; K, 3.63; N, 1.30; Si, 13.03. Найдено: Cu, 17.61; K, 3.57; N, 1.25; Si, 12.94. Выход: 0.60 г (37%).

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{K}_2(\text{Br}_2\text{-hq})_2(\text{Me}_2\text{CO})_4]\cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ 35: Для кристаллизации использовали ацетон (15 мл). Вычислено для $(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{K}_2(\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_2\text{NO})_2$: Br, 12.93; Cu, 15.43; K, 3.16; N, 1.13; Si, 11.36. Найдено: Br, 12.90; Cu, 15.38; K, 3.12; N, 1.09; Si, 11.30. Выход: 0.73 г (39%).

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{K}_2(\text{I}_2\text{-hq})_2]\cdot 1/6\text{MeOH}$ 36: Вычислено для $(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{K}_2(\text{C}_9\text{H}_5\text{I}_2\text{NO})_2$: Cu, 14.34; I, 19.09; K, 2.94; N, 1.05; Si, 10.56. Найдено: Cu, 14.29; I, 19.02; K, 2.90; N, 1.01; Si, 10.51. Выход: 0.66 г (33%).

$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_4(\text{en})_2]\cdot(\text{acetone})_2$ 37: 1,50 г (7,56 ммоль) $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ и 0,30 г (7,56 ммоль) NaOH нагревали с обратным холодильником в 40 мл этанола в течение 1,5 ч. Затем добавляли

0,34 г (2,52 ммоль) CuCl_2 и полученную смесь перемешивали без нагревания в течение ночи (12 ч). Затем добавляли 0,1 г (2,66 ммоль) этилендиамина и полученную смесь перемешивали без нагревания в течение 4 ч, после чего осадок отфильтровывали. Фильтрат высушивали в вакууме и растворяли для кристаллизации в ацетоне (40 мл). Через 4-5 дней получали кристаллический материал, в том числе монокристаллы, которые использовали для рентгеноструктурного анализа. Оставшуюся часть кристаллического материала высушили в вакууме для расчета выхода. Вычислено для $[(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Si}_6\text{O}_{11}]_2\text{Cu}_4(\text{en})_2$: Cu, 12.78; N, 2.82; Si, 16.95. Найдено: Cu, 12.74; N, 2.78; Si, 16.91. Выход: 0.50 г (40%).

Общая методика для комплексов **38-41**: 1,50 г (7,56 ммоль) $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ и 0,30 г (7,56 ммоль) NaOH нагревали с обратным холодильником в 50 мл ацетона в течение 4 часов. Затем добавляли 0,34 г (2,52 ммоль) CuCl_2 и полученную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 1,5 ч. После этого реакционную смесь смешивали с определенным количеством N,N-лиганда (подробнее см. ниже) и перемешивали в течение ночи (12 ч) без нагревания с последующим центрифугированием осадка.

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{bipy})_2] \cdot (\text{acetone})_6$ 38: N,N-лиганд: 2,2'-бипиридин (0,2 г, 1,26 ммоль). При кристаллизации фильтрата через 3-4 дня был получен кристаллический материал, в том числе монокристаллы, которые были использованы для рентгеноструктурного анализа. Оставшуюся часть кристаллического материала высушили в вакууме для расчета выхода. Вычислено для $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{bipy})_2]$: Cu, 18.16; N, 2.67; Si, 13.38. Найдено: Cu, 18.11; N, 2.62; Si, 13.33. Выход: 0.37 г (28%).

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_2(\text{phen})_2] \cdot (\text{acetone})_3$ 39: N,N-лиганд: фенантролин (0,23 г, 1,26 ммоль) в EtOH (10 мл). В результате кристаллизации фильтрата через 3-4 дня был получен кристаллический материал, в том числе монокристаллы, которые были использованы для рентгеноструктурного анализа. Оставшуюся часть кристаллического материала высушили в вакууме для расчета выхода. Вычислено для $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_2(\text{phen})_2]$: Cu, 17.08; N, 2.5; Si, 12.59; C, 47,36; H, 3.25. Найдено: Cu, 16.98; N, 2.42; Si, 12.51; C, 47,42; H, 3.30. Выход: 0.47 г (27%).

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_6(\text{OBu})_2(\text{bphen})_2] \cdot (\text{acetone})_5$ 40: N,N-лиганд: батофенантролин (0,42 г, 1,26 ммоль) в 1-бутаноле (10 мл). Кристаллизация фильтрата через неделю дала кристаллический материал, в том числе монокристаллы, которые были использованы для рентгеноструктурного анализа. Оставшуюся часть кристаллического материала высушили в вакууме для расчета выхода. Вычислено для $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_6(\text{OBu})_2(\text{bphen})_2]$: Cu, 14.87; N, 2.18; Si, 10.95; C, 54,33; H, 3.93. Найдено Cu, 14.82; N, 2.12; Si, 10.91; C, 54,40; H, 3.99. Выход: 0.22 г (14%).

$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Cu}_4\text{N}_2(\text{acetone})_2][\text{Cu}(\text{neo})_2]_2$ 41: N,N-лиганд: неокупроин (0,31 г, 1,50 ммоль). При кристаллизации фильтрата через 5-6 дней был получен кристаллический материал,

включая монокристаллы, которые были использованы для рентгеноструктурного анализа. Оставшуюся часть кристаллического материала высушили в вакууме для расчета выхода. Вычислено для $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Cu}_4\text{Na}_2]^{2-}[\text{Cu}(\text{neo})_2]^{2+}$: Cu, 13.09; N, 2.31; Si, 13.89. Найдено: Cu, 13.01; N, 2.27; Si, 13.83. Выход: 0.34 г (19%).

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2][\text{PhCOO}]_4\text{Cu}_7(\text{PhCH}_2\text{OH})(\text{Py})(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{DMF}$ 42: 1,00 г (5,05 ммоль) $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ и 0,28 г (7 ммоль) NaOH нагревали с обратным холодильником в 35 мл этанола в течение 2 ч. Затем добавляли 0,47 г (3,50 ммоль) CuCl_2 и полученную смесь перемешивали без нагревания в течение 24 ч. Раствор отделяли от нерастворимой части центрифугированием и высушивали в вакууме. Полученный твердый продукт смешивали с 45 мл толуола и нагревали с обратным холодильником в течение 28 ч. Раствор оставляли на воздухе на одну неделю для кристаллизации, которая оказалась безуспешной. Затем раствор смешивали с 15 мл пиридина и диметилформамида (1:1), при кристаллизации через 4-5 дней получили кристаллический материал, включая монокристаллы, которые использовали для рентгеноструктурного анализа. Оставшуюся часть кристаллического материала высушивали в вакууме для расчета выхода. Вычислено для $(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_7(\text{PhCOO})_4$: Cu, 19.33; Si, 12.20. Найдено: Cu, 18.47; Si, 12.01. Выход: 0.11 г (10%).

Общая методика для комплексов **43-44**: 1,00 г (5,05 ммоль) $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ и 0,28 г (7 ммоль) NaOH нагревали с обратным холодильником в 30 мл этанола в течение 2 часов. Затем добавляли 0,47 г (3,50 ммоль) CuCl_2 и полученную смесь выдерживали с обратным холодильником в течение 12 ч, охлаждали до комнатной температуры и смешивали с 0,24 г (2 ммоль) бензойной кислоты. Раствор перемешивали без нагревания в течение 6 ч с последующим центрифугированием осадка. Фильтрат **43** смешивали с 15 мл диметилсульфоксида. Кристаллизация дала (через ~10 дней для **43**, через 3-4 дня для **44**) кристаллический материал, включая монокристаллы, которые были использованы для рентгеноструктурного анализа. Оставшуюся часть кристаллического материала высушивали в вакууме для расчета выхода.

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2][\text{PhCOO}]_4\text{Cu}_7(\text{DMSO})_2(\text{EtOH})_4$ 43: Вычислено для $(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_7(\text{PhCOO})_4$: Cu, 19.33; Si, 12.20. Найдено: Cu, 19.02; Si, 12.06. Выход: 0.41 г (36%).

$[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2][\text{PhCOO}]_4\text{Cu}_7(\text{EtOH})_6$ 44: Вычислено для $(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_7(\text{PhCOO})_4$: Cu, 19.33; Si, 12.20. Найдено: Cu, 19.20; Si, 12.09. Выход: 0.62 г (54%).

$[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{EtOH})_4(\text{MeCN})_{0.25}] \cdot 0.5(\text{Me}_2\text{CO})$ 45: 1,00 г (5,05 ммоль) $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ и 0,28 г (5 ммоль) NaOH нагревали с обратным холодильником в 45 мл этанола в течение 2 часов. Затем добавляли 0,33 г (1,65 ммоль) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})$ и полученную смесь перемешивали без нагревания в течение 24 ч. Раствор отделяли от нерастворимой части центрифугированием и оставляли на 7 дней для кристаллизации, которая, однако, не увенчалась успехом. Затем раствор смешивали с 25 мл смеси ацетонитрила и ацетона (1:1). При

кристаллизации через 3-4 дня получили кристаллический материал, в том числе монокристаллы, которые использовали для рентгеноструктурного анализа. Оставшуюся часть кристаллического материала высушивали в вакууме для расчета выхода. Вычислено для $(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Cu}_6(\text{CH}_3\text{COO})_4$: Cu, 22.23; Si, 13.10. Найдено: Cu, 22.14; Si, 13.02. Выход: 0.22 г (21%).

Общая методика для комплексов **46-48**: 0,12 г (3 ммоль) NaOH растворяли в 5 мл воды и смешивали с 0,50 г (2,52 ммоль) $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ в 40 мл соответствующего растворителя (ов) (см. ниже). Смесь нагревали с обратным холодильником 2 часа. Затем добавляли 0,30 г (1,5 ммоль) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и полученную смесь перемешивали без нагревания в течение 24 ч. Раствор отделяли от нерастворимой части центрифугированием. В результате кристаллизации (подробности см. ниже) через 3-4 дня был получен кристаллический материал, включая монокристаллы, которые были использованы для рентгеноструктурного анализа. Оставшуюся часть кристаллического материала высушили в вакууме для расчета выхода.

$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{MeCN})_2(\text{Me}_2\text{CO})_2] \cdot 0.5(\text{Me}_2\text{CO})$ **46**: растворители – CH_3CN /ацетон (1:1). Вычислено для $(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_6(\text{CH}_3\text{COO})_4$: Cu, 17.08; Si, 15.10. Найдено: Cu, 17.14; Si, 15.02. Выход: 0.19 г (38%).

$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ **47**: растворитель – CH_3CN . Вычислено для $(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_6(\text{CH}_3\text{COO})_4$: Cu, 17.08; Si, 15.10. Найдено: Cu, 17.10; Si, 15.04. Выход: 0.22 г (21%).

$[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{EtOH})_4] \cdot [(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})]$ **48**: растворитель – EtOH. Вычислено для $(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)\text{Cu}_6(\text{CH}_3\text{COO})_4$: Cu, 19.32; Si, 14.23. Найдено: Cu, 19.27; Si, 14.17. Выход: 0.24 г (39%).

$[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF}$ **49**: 0,30 г (7,50 ммоль) NaOH растворяли в 5 мл воды и смешивали с 1,00 г (5,05 ммоль) $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ в 45 мл диметилформамида. Смесь нагревали с обратным холодильником 2 часа. Затем добавляли 0,74 г (3,75 ммоль) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и полученную смесь перемешивали без нагревания в течение 24 ч. Раствор отделяли от нерастворимой части центрифугированием. В результате кристаллизации через 3-4 дня был получен кристаллический материал, включая монокристаллы, которые были использованы для рентгеноструктурного анализа. Оставшуюся часть кристаллического материала высушили в вакууме для расчета выхода. Вычислено для $(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Cu}_6(\text{CH}_3\text{COO})_4$: Cu, 22.23; Si, 13.10. Найдено: Cu, 22.20; Si, 13.03. Выход: 0.62 г (59%).

Таблица 4.1. Кристаллографические данные соединений 1-5.

Номер соединения	1	2	3	4	5
CCDC	2355320	2355321	2355322	2355323	2355324
Химическая формула	C ₁₇₂ H ₂₀₈ Cu ₈ Li ₈ O ₆₄ Si ₂₄	C ₈₈ H ₁₀₈ Cu ₄ Na ₄ O ₃₂ Si ₁₂	C ₉₆ H ₁₀₈ Cu ₄ Na ₄ O ₃₂ Si ₁₂	C _{170.40} H _{198.80} Cu ₈ N ₄ Na ₈ O ₆₀ Si ₂₄	C ₉₂ H ₁₀₈ Cu ₄ Na ₄ O ₃₂ Si ₁₂
Молекулярная масса	4537.48	2360.99	2457.07	4623.38	2409.03
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Размер кристалла, мм ³	0.14 x 0.11 x 0.07	0.20 x 0.15 x 0.13	0.10 x 0.06 x 0.04	0.10 x 0.09 x 0.04	0.26 x 0.22 x 0.15
Длина волны, Å	1.54184	1.54184	1.54184	0.79313	1.54184
Сингония	Моноклинная	Орторомбическая	Орторомбическая	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P2/n	P2 ₁ 2 ₁ 2	Fddd	P2	C2/c
<i>a</i> , Å	27.2908(4)	21.04564(12)	43.4569(2)	19.8450(18)	39.983(4)
<i>b</i> , Å	12.83961(18)	19.44883(9)	40.1289(2)	12.7240(11)	12.6858(4)
<i>c</i> , Å	28.6407(4)	12.70519(7)	12.69074(9)	20.3720(19)	28.308(3)
α , град.	90	90	90	90	90
β , град.	94.7195(14)	90	90	90.369(9)	132.083(16)
γ , град.	90	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	10001.8	5200.4	22131.1	5143.98	10656.4
<i>Z</i>	2	2	8	1	4
Плотность (выч.), г/см ³	1.507	1.508	1.475	1.492	1.502
Коэфф. абсорбции μ , мм ⁻¹	3.002	3.069	2.910	1.410	3.009
<i>F</i> (000)	4688	2440	10144	2379	4976
θ , град.	2.150 – 80.180	3.094 – 77.943	2.998 – 78.919	1.145 – 31.015	4.867 – 69.998
Пределы	-34 ≤ <i>h</i> ≤ 34, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 36	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-54 ≤ <i>h</i> ≤ 54, -50 ≤ <i>k</i> ≤ 50, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-48 ≤ <i>h</i> ≤ 48, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Собранные отражения	14820	138074	240680	41393	66088
Независимые отражения, <i>R</i> _{int}	20960, 0.1148	11026, 0.0508	5861, 0.1016	23286, 0.0419	10030, 0.0919
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0684 / 0.1544	0.0432 / 0.1192	0.0966 / 0.2326	0.0655 / 0.1576	0.1205 / 0.2508
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.1080 / 0.1780	0.0453 / 0.1221	0.1003 / 0.2351	0.1028 / 0.1816	0.1523 / 0.2734
Уточнение стр. по <i>F</i> ²	1.074	1.029	1.055	1.001	1.032
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$, е·Å ⁻³	1.34 / -0.813	0.864 / -0.544	1.072 / -0.968	1.286 / -0.814	2.630 / -1.264

Таблица 4.2. Кристаллографические данные соединений **6-10**.

Номер соединения	6	7	8	9	10
CCDC	2355325	2355326	2355327	2355328	2355329
Химическая формула	C ₉₂ H ₁₁₂ Cu ₄ Na ₄ O ₃₀ Si ₁₂	C ₉₂ H ₁₁₂ Cu ₄ Na ₄ O ₃₀ Si ₁₂	C ₇₇ H ₈₅ Cu ₄ Na ₄ O _{31.5} Si ₁₂	C ₁₆₀ H ₁₈₄ Cu ₈ Na ₈ O ₆₄ Si ₂₄	C ₂₀ H ₂₁ CuKO ₇ Si ₃
Молекулярная масса	2381.06	2381.06	2197.69	4497.56	560.29
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Размер кристалла, мм ³	0.24 x 0.15 x 0.15	0.23 x 0.05 x 0.02	0.24 x 0.22 x 0.02	0.10 x 0.05 x 0.05	0.25 x 0.15 x 0.12
Длина волны, Å	1.54184	1.54184	0.71073	0.74500	0.71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Тетрагональная
Пространственная группа	C 2/c	C 2/c	C 2/c	C 2/c	I 4 ₁ /a
<i>a</i> , Å	39.0587(14)	42.5782(11)	31.5879(10)	35.542(3)	24.8722(9)
<i>b</i> , Å	12.8552(2)	12.84264(11)	12.4253(3)	12.5270(8)	24.8722(9)
<i>c</i> , Å	29.1768(10)	28.6065(7)	25.4831(5)	25.4243(19)	14.8974(7)
<i>α</i> , град.	90	90	90	90	90
<i>β</i> , град.	133.137(6)	136.955(5)	99.023(2)	118.589(9)	90
<i>γ</i> , град.	90	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	10690.3	10677.1	9878.07	9939.61	9215.92
<i>Z</i>	4	4	4	2	16
Плотность (выч.), г/см ³	1.479	1.481	1.478	1.503	1.615
Коэфф. абсорбции <i>μ</i> , мм ⁻¹	2.976	2.980	1.088	1.229	1.325
<i>F</i> (000)	4928	4928	4508	4624	4592
<i>θ</i> , град.	3.041 – 78.186	3.041 – 78.016	2.324 – 31.782	1.836 – 31.001	2.285 – 27.994
Пределы	-49 ≤ <i>h</i> ≤ 48, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -36 ≤ <i>l</i> ≤ 36	-53 ≤ <i>h</i> ≤ 53, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -36 ≤ <i>l</i> ≤ 36	-46 ≤ <i>h</i> ≤ 45, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -35 ≤ <i>l</i> ≤ 36	-45 ≤ <i>h</i> ≤ 49, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Собранные отражения	72407	130953	92499	46666	27136
Независимые отражения, <i>R</i> _{int}	11225, 0.0933	11284, 0.0636	14618, 0.1156	12632, 0.0734	5505, 0.0879
<i>R</i> _I / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0715 / 0.1823	0.0819 / 0.2056	0.0981 / 0.1731	0.0657 / 0.1648	0.0874 / 0.1791
<i>R</i> _I / <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.2004 / 0.0906	0.0908 / 0.2125	0.1591 / 0.1940	0.1013 / 0.1881	0.1302 / 0.2082
Уточнение стр. по <i>F</i> ²	1.077	1.072	1.059	1.024	1.047
Δρ _{max} / Δρ _{min} , е·Å ⁻³	1.391 / -0.897	2.033 / -1.169	1.714 / -0.969	0.950 / -1.061	2.167 / -1.216

Таблица 4.3. Кристаллографические данные соединений **11-15**.

Номер соединения	11	12	13	14	15
CCDC	2355330	2355331	2355332	2355333	2355334
Химическая формула	C ₃₂₁ H ₃₂₈ Cu ₁₆ K ₁₆ N ₈ O ₁₁₁ Si ₄₈	C ₄₂ H ₄₅ Cu ₂ K ₂ NO ₁₄ Si ₆	C ₁₀₂ H ₁₂₀ Cu ₄ K ₄ O ₃₄ Si ₁₂	C ₂₀ H ₂₁ CuO ₇ RbSi ₃	C ₈₀ H ₈₄ Cu ₄ O ₂₈ Rb ₄ Si ₁₂
Молекулярная масса	9064.65	1161.63	2637.67	606.66	2426.64
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Размер кристалла, мм ³	0.097 x 0.029 x 0.010	0.19 x 0.12 x 0.07	0.22 x 0.17 x 0.14	0.15 x 0.13 x 0.12	0.16 x 0.11 x 0.10
Длина волны, Å	1.54184	1.54184	1.54184	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Тетрагональная	Моноклинная
Пространственная группа	C 2/c	C 2/c	C 2/c	I 4 ₁ /a	C 2/c
<i>a</i> , Å	14.3054(7)	30.83614(11)	30.9509(3)	25.30185(15)	35.912(2)
<i>b</i> , Å	27.8536(13)	12.82684(4)	12.22630(13)	25.30185(15)	14.9169(7)
<i>c</i> , Å	26.1938(8)	25.03897(9)	34.6851(4)	14.96840(16)	25.5340(17)
α , град.	90	90	90	90	90
β , град.	98.087(4)	99.0014(3)	111.9381(14)	90	135.1920(10)
γ , град.	90	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	10333.3	9781.7	12174.9	9582.52	9639.66
<i>Z</i>	1	8	4	16	4
Плотность (выч.), г/см ³	1.457	1.578	1.439	1.682	1.672
Коэфф. абсорбции μ , мм ⁻¹	4.303	4.563	3.769	3.119	3.101
<i>F</i> (000)	4638	4768	5456	4880	4880
θ , град.	4.660 – 89.539	2.902 – 77.819	2.747 – 80.362	2.256 – 27.996	2.731 – 27.702
Пределы	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-38 ≤ <i>h</i> ≤ 38, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-39 ≤ <i>h</i> ≤ 38, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -37 ≤ <i>l</i> ≤ 44	-33 ≤ <i>h</i> ≤ 33, -33 ≤ <i>k</i> ≤ 33, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-46 ≤ <i>h</i> ≤ 46, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Собранные отражения	54192	222459	81841	156360	57156
Независимые отражения, <i>R</i> _{int}	11008, 0.1129	10393, 0.0406	13085, 0.0487	5751, 0.0635	10989, 0.1122
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1151 / 0.2079	0.0380 / 0.1077	0.0596 / 0.1527	0.0386 / 0.0888	0.1100 / 0.2105
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.1494 / 0.2231	0.0396 / 0.1094	0.0663 / 0.1589	0.0433 / 0.0915	0.1749 / 0.2458
Уточнение стр. по <i>F</i> ²	1.036	1.063	1.051	1.027	1.000
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$, е·Å ⁻³	1.546 / -1.112	1.018 / -0.703	1.442 / -0.910	3.677 / -1.439	5.381 / -4.146

Таблица 4.4. Кристаллографические данные соединений **16-20**.

Номер соединения	16	17	18	19	20
CCDC	2355335	2355336	2355337	2355338	2232652
Химическая формула	C ₈₄ H ₈₈ Cu ₄ N ₄ O ₂₈ Rb ₄ Si ₁₂	C _{85.5} H ₉₀ Cu ₄ O ₃₀ Rb ₄ Si ₁₂	C ₂₀ H ₂₁ CsCuO ₇ Si ₃	C _{83.5} H _{94.5} Cs ₄ Cu ₄ O _{29.75} Si ₁₂	C _{99.5} H _{114.5} Cu ₄ O _{27.75} Rb ₂ Si ₁₂ N ₂
Молекулярная масса	2534.75	2530.74	654.10	2697.02	2544.66
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Размер кристалла, мм ³	0.08 x 0.05 x 0.02	0.24 x 0.22 x 0.20	0.32 x 0.03 x 0.02	0.36 x 0.06 x 0.06	0.22 x 0.15 x 0.14
Длина волны, Å	0.74500	0.71073	0.71073	1.54184	0.80246
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Тетрагональная	Тетрагональная	Моноклинная
Пространственная группа	P 2 ₁ /n	C2/c	I 4 ₁ /a	I 4 ₁ /a	P 2 ₁ /c
<i>a</i> , Å	12.853(3)	14.7418(2)	26.0490(3)	51.9802(4)	18.9046(18)
<i>b</i> , Å	38.608(8)	27.4918(5)	26.0490(3)	51.9802(4)	20.793(2)
<i>c</i> , Å	21.007(4)	26.7963(4)	15.7340(2)	15.7632(2)	30.545(3)
α , град.	90	90	90	90	90
β , град.	105.56(3)	99.7402(15)	90	90	90
γ , град.	90	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	10042.2	10703.4	10676.3	42591.2	12005.6
<i>Z</i>	4	4	16	16	4
Плотность (выч.), г/см ³	1.677	1.571	1.628	1.682	1.408
Коэфф. абсорбции μ , мм ⁻¹	3.347	2.797	2.332	13.303	2.345
<i>F</i> (000)	5104	5100	5168	21400	5222.0
θ , град.	1.106 – 31.084	2.040 – 35.303	2.175 – 27.997	2.404 – 78.007	3.233 – 30.905
Пределы	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -53 ≤ <i>k</i> ≤ 52, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -44 ≤ <i>k</i> ≤ 42, -42 ≤ <i>l</i> ≤ 40	-34 ≤ <i>h</i> ≤ 29, -34 ≤ <i>k</i> ≤ 30, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-64 ≤ <i>h</i> ≤ 65, -64 ≤ <i>k</i> ≤ 61, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 24; -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26; -38 ≤ <i>l</i> ≤ 39
Собранные отражения	109576	106402	38481	246225	99505
Независимые отражения, <i>R</i> _{int}	27853, 0.0390	21952, 0.0467	6311, 0.0763	22583, 0.0949	25689, 0.1031
<i>R</i> _I / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0365 / 0.0867	0.0503 / 0.1197	0.1720 / 0.3497	0.0819 / 0.1997	0.1022 / 0.2063
<i>R</i> _I / <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.0545 / 0.0953	0.0799 / 0.1304	0.1828 / 0.3543	0.1219 / 0.2262	0.1560 / 0.2331
Уточнение стр. по <i>F</i> ²	1.012	1.024	1.014	1.078	1.029
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$, е·Å ⁻³	0.701 / -1.092	2.251 / -0.989	2.170 / -2.817	3.070 / -1.159	1.34 / -1.32

Таблица 4.5. Кристаллографические данные соединений **21-25**.

Номер соединения	21	22	23	24	25
CCDC	2232653	2232654	2232655	2232656	2232657
Химическая формула	C ₉₄ H ₁₀₅ Cu ₄ O _{28.5} Rb ₂ Si ₁₂ N ₂	C ₁₀₀ H ₁₃₆ Cu ₄ N ₂ O ₃₀ Rb ₂ Si ₁₂	C ₁₇₄ H ₂₁₀ Cu ₈ K ₄ O ₅₅ Si ₂₄ N ₄	C ₁₀₀ H ₁₂₈ Cu ₄ N ₆ Na ₂ O ₂₈ Si ₁₂	C ₉₄ H ₁₀₄ Cu ₄ N ₂ Na ₂ O ₂₈ Si ₁₂
Молекулярная масса	2481.03	2608.34	4576.42	2499.30	2347.06
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100	100(2)
Размер кристалла, мм ³	0.24 × 0.18 × 0.09	0.12 × 0.05 × 0.05	0.18 × 0.15 × 0.10	0.12 × 0.09 × 0.09	0.13 × 0.12 × 0.11
Длина волны, Å	1.54184	1.54184	1.54184	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	C 2/c
<i>a</i> , Å	14.40409(10)	17.2489(2)	15.6534(6)	16.0478(5)	26.2857(9)
<i>b</i> , Å	20.80998(10)	21.1782(2)	19.6793(3)	17.0895(6)	23.2203(8)
<i>c</i> , Å	18.96119(13)	17.5168(2)	19.8328(2)	22.1175(7)	17.5599(6)
α , град.	90	90	90.2318(11)	88.987(2)	90
β , град.	111.0355(8)	112.9220(14)	97.3633(18)	84.800(2)	97.1020(10)
γ , град.	90	90	111.777(3)	71.847(2)	90
<i>V</i> , Å ³	5304.83	5893.62	5617.83	5739.72	10635.7
<i>Z</i>	2	2	1	2	4
Плотность (выч.), г/см ³	1.553	1.470	1.353	1.446	1.466
Коэфф. абсорбции μ , мм ⁻¹	3.945	3.586	3.308	0.938	1.007
<i>F</i> (000)	2538.0	2696.0	2366.0	2600.0	4848.0
θ , град.	3.278 – 77.842	3.444 – 79.859	3.397 – 80.311	1.727 – 28.02	2.338 – 27.516
Пределы	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18; -26 ≤ <i>k</i> ≤ 23; -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 22; -27 ≤ <i>k</i> ≤ 26; -22 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19; -23 ≤ <i>k</i> ≤ 25; -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21; -21 ≤ <i>k</i> ≤ 22; -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-34 ≤ <i>h</i> ≤ 34; -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30; -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Собранные отражения	77303	83931	112358	124698	84630
Независимые отражения, <i>R</i> _{int}	11205, 0.0315	12636, 0.0626	23709, 0.0769	27622, 0.0346	12148, 0.1002
<i>R</i> _I / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0348 / 0.0955	0.0598 / 0.1667	0.1173 / 0.2212	0.0478 / 0.1104	0.0729 / 0.1759
<i>R</i> _I / <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.0380 / 0.0989	0.0689 / 0.1747	0.1427 / 0.2351	0.0691 / 0.1275	0.1350 / 0.2144
Уточнение стр. по <i>F</i> ²	1.061	1.074	1.041	1.048	1.010
Δρ _{max} / Δρ _{min} , е·Å ⁻³	1.26 / -0.97	0.90 / -0.83	1.93 / -1.07	1.04 / -1.19	1.48 / -0.80

Таблица 4.6. Кристаллографические данные соединений **26-30**.

Номер соединения	26	27	28	29	30
CCDC	2232658	2232661	2203816	2203823	2203818
Химическая формула	$C_{101.5}H_{122.5}N_2Cu_4Na_2O_{29.75}Si_{12}$	$C_{104}H_{124}Cu_4Na_2O_{28}Si_{12}N_2$	$C_{84}H_{82}Cu_6Li_2N_2O_{27}Si_{10}$	$C_{90}H_{96}Br_4Cu_6Li_2N_2O_{30}Si_{10}$	$C_{86}H_{90}Cu_6N_2Na_2O_{29}Si_{10}$
Молекулярная масса	2483.78	2487.31	2227.60	2681.37	2323.79
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	296(2)
Размер кристалла, мм ³	$0.18 \times 0.13 \times 0.11$	$0.13 \times 0.12 \times 0.11$	$0.20 \times 0.18 \times 0.12$	$0.16 \times 0.10 \times 0.09$	$0.36 \times 0.03 \times 0.03$
Длина волны, Å	0.80246	0.80246	0.71073	1.54184	0.71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P 2_1/c$	$C 2/c$	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$
a , Å	21.705(2)	33.372(7)	17.4064(7)	13.2691(7)	17.652(9)
b , Å	19.3447(19)	15.118(3)	16.5555(7)	24.0845(11)	17.772(9)
c , Å	27.205(3)	28.364(6)	19.1296(8)	16.3473(9)	18.409(9)
α , град.	90	90	90	90	90
β , град.	92.071(11)	124.33(3)	112.6890(10)	93.099(5)	113.176(7)
γ , град.	90	90	90	90	90
V , Å ³	11415.3	11817.4	5086	5216.62	5309.06
Z	4	4	2	2	2
Плотность (выч.), г/см ³	1.445	1.398	1.455	1.707	1.454
Коэфф. абсорбции μ , мм ⁻¹	1.309	1.263	1.420	4.883	1.373
$F(000)$	5158.0	5168.0	2272	2700	2376
θ , град.	3.186 – 30.861	3.289 – 30.853	2.62 – 27.53	3.81 – 84.93	1.70 – 26.00
Пределы	$-27 \leq h \leq 27$, $-24 \leq k \leq 24$, $-34 \leq l \leq 34$	$-42 \leq h \leq 42$, $-19 \leq k \leq 19$, $-36 \leq l \leq 36$	$-22 \leq h \leq 22$, $-21 \leq k \leq 21$, $-24 \leq l \leq 24$	$-16 \leq h \leq 16$, $-30 \leq k \leq 21$, $-20 \leq l \leq 20$	$-21 \leq h \leq 21$, $-21 \leq k \leq 21$, $-22 \leq l \leq 22$
Собранные отражения	153808	119023	82192	62801	37859
Независимые отражения, R_{int}	24777, 0.0793	12842, 0.0831	11588, 0.0494	10871, 0.0798	10177, 0.1704
R_I / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0986 / 0.2197	0.0953 / 0.2313	0.0784 / 0.1827	0.0747 / 0.1893	0.1503 / 0.2966
R_I / wR_2 (по всем данным)	0.1138 / 0.2280	0.1122 / 0.2430	0.1025 / 0.2001	0.1071 / 0.2226	0.2601 / 0.3460
Уточнение стр. по F^2	1.008	1.044	1.081	1.030	1.070
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$, e·Å ⁻³	2.70 / -1.21	1.68 / -0.90	1.480 / -0.963	1.127 / -0.837	2.243 / -1.319

Таблица 4.7. Кристаллографические данные соединений **31-35**.

Номер соединения	31	32	33	34	35
CCDC	2203819	2203821	2203824	2203822	2203825
Химическая формула	$C_{94}H_{102}Cl_2Cu_6N_2Na_2O_{28}Si_{10}$	$C_{93}H_{98}Br_4Cu_6N_2Na_2O_{31}Si_{10}$	$C_{90}H_{96}Br_4Cu_6N_2Na_2O_{30}Si_{10}$	$C_{82}H_{76}Cu_6K_2N_2O_{26}Si_{10}$	$C_{96}H_{96}Br_4Cu_6K_2N_2O_{30}Si_{10}$
Молекулярная масса	2486.85	2767.52	2713.47	2245.85	2817.76
Температура, К	293(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Размер кристалла, мм ³	$0.23 \times 0.18 \times 0.16$	$0.06 \times 0.03 \times 0.01$	$0.27 \times 0.23 \times 0.16$	$0.14 \times 0.11 \times 0.09$	$0.27 \times 0.18 \times 0.16$
Длина волны, Å	0.71073	0.79313	1.54184	0.79313	1.54184
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	C 2/c	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n
<i>a</i> , Å	35.071(5)	18.9311(17)	13.90223(13)	15.4020(13)	15.68582(12)
<i>b</i> , Å	16.183(2)	16.4169(15)	23.3619(3)	20.1680(18)	23.8523(2)
<i>c</i> , Å	21.800(3)	19.6530(18)	16.2719(2)	15.7450(14)	15.89768(13)
α , град.	90	90	90	90	90
β , град.	92.701(3)	111.702(11)	91.8573(12)	111.188(9)	99.8697(8)
γ , град.	90	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	12358.9	5675.02	5282.05	4560.21	5859.97
<i>Z</i>	4	2	2	2	2
Плотность (выч.), г/см ³	1.336	1.620	1.706	1.636	1.597
Коэфф. абсорбции μ , мм ⁻¹	1.225	3.582	4.908	2.255	5.006
<i>F</i> (000)	5096	2788	2732	2284	2836
θ , град.	1.66 – 30.65	2.49 – 31.00	3.31 – 78.17	2.10 – 30.99	3.38 – 77.84
Пределы	-50 ≤ <i>h</i> ≤ 50, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 30, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Собранные отражения	83833	41587	69228	46466	76985
Независимые отражения, <i>R</i> _{int}	18770, 0.0864	12796, 0.0754	11101, 0.0781	10278, 0.0443	12297, 0.0461
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0621 / 0.1518	0.0912 / 0.2155	0.0682 / 0.1729	0.0470 / 0.1203	0.0499 / 0.1317
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.1191 / 0.1886	0.1346 / 0.2436	0.0866 / 0.1992	0.0767 / 0.1405	0.0583 / 0.1419
Уточнение стр. по <i>F</i> ²	1.010	1.052	1.017	1.017	1.023
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$, е·Å ⁻³	1.555 / -0.800	2.104 / -1.049	1.175 / -1.220	0.628 / -0.562	1.214 / -0.764

Таблица 4.8. Кристаллографические данные соединений **36-40**.

Номер соединения	36	37	38	39	40
CCDC	2203826	2114760	2114766	2189781	2114767
Химическая формула	C _{117.25} H ₉₁ Cu ₉ I ₆ K ₃ N ₃ O _{36.25} Si ₁₅	C ₈₂ H ₈₈ Cu ₄ N ₄ O ₂₄ Si ₁₂	C ₉₂ H ₉₂ Cu ₆ N ₄ O ₂₆ Si ₁₀	C ₉₇ H ₉₀ Cu ₆ N ₄ O ₂₇ Si ₁₀	C ₁₃₁ H ₁₃₀ Cu ₆ N ₄ O ₂₇ Si ₁₀
Молекулярная масса	3993.93	2104.84	2331.90	2405.93	2854.60
Температура, К	100(2)	100.0(2)	100.0(2)	100.0(2)	110.0(2)
Размер кристалла, мм ³	0.11 × 0.09 × 0.06	0.06 × 0.06 × 0.15	0.06 × 0.06 × 0.12	0.11 × 0.12 × 0.22	0.20 × 0.25 × 0.30
Длина волны, Å	1.54184	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Тригональная	Триклинная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	R $\bar{3}$	P $\bar{1}$	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n
<i>a</i> , Å	37.6662(5)	11.9467(5)	13.7411(15)	13.7407(12)	20.4990(6)
<i>b</i> , Å	37.6662(5)	13.4284(6)	15.8923(17)	23.754(2)	15.6091(4)
<i>c</i> , Å	16.8708(3)	15.6791(7)	23.081(3)	16.1713(14)	20.7352(6)
α , град.	90	72.5140(10)	90	90	90
β , град.	90	82.4320(10)	105.094(3)	95.874(2)	102.3190(10)
γ , град.	120	83.4440(10)	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	20728.6	2370.78	4866.48	5250.54	6481.9
<i>Z</i>	6	1	2	2	2
Плотность (выч.), г/см ³	1.920	1.474	1.591	1.522	1.463
Коэфф. абсорбции μ , мм ⁻¹	14.714	1.109	1.488	1.383	1.133
<i>F</i> (000)	11709	1084	2388	2460	2948
θ , град.	2.35 – 77.99	2.31 – 27.47	2.03 – 27.58	2.04 – 26.00	2.40 – 32.65
Пределы	-47 ≤ <i>h</i> ≤ 41, -47 ≤ <i>k</i> ≤ 47, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 29, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Собранные отражения	172555	37582	59565	69430	116147
Независимые отражения, <i>R</i> _{int}	9805, 0.1036	10783, 0.1038	11140, 0.1065	10255, 0.1055	23586, 0.0472
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0665 / 0.1754	0.0568 / 0.1245	0.0868 / 0.1826	0.0799 / 0.1866	0.0524 / 0.1383
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.0881 / 0.1991	0.1170 / 0.1492	0.2200 / 0.2469	0.1565 / 0.2320	0.0759 / 0.1561
Уточнение стр. по <i>F</i> ²	1.041	1.011	1.006	1.029	1.026
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$, е·Å ⁻³	1.894 / -1.172	0.957 / -1.266	1.410 / -0.893	0.711 / -0.660	2.037 / -1.467

Таблица 4.9. Кристаллографические данные соединений **41-45**.

Номер соединения	41	42	43	44	45
CCDC	2114768	2216232	2216233	2216234	2313829
Химическая формула	$C_{134}H_{120}Cu_6N_8Na_2O_{26}Si_{12}$	$C_{112}H_{115}Cu_7N_5O_{35}Si_{10}$	$C_{100}H_{106}Cu_7O_{34}S_2Si_{10}$	$C_{100}H_{106}Cu_7O_{34}Si_{10}$	$C_{264}H_{319}Cu_{24}NO_{114}Si_{32}$
Молекулярная масса	3022.74	2816.85	2641.72	2577.60	7754.29
Температура, К	110.0(2)	100.0(2)	100.0(2)	100.0(2)	100.0(2)
Размер кристалла, мм ³	$0.01 \times 0.02 \times 0.05$	$0.20 \times 0.25 \times 0.30$	$0.06 \times 0.09 \times 0.15$	$0.05 \times 0.11 \times 0.16$	$0.13 \times 0.15 \times 0.18$
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	1.54184	0.74500	1.54184
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$	$P n$	$P n$	$P n m a$
a , Å	16.2326(12)	24.3418(17)	17.3652(2)	17.4559(17)	24.3040(3)
b , Å	24.2326(17)	16.7967(12)	18.8254(2)	18.5640(18)	23.8646(3)
c , Å	17.7141(13)	31.294(2)	18.5898(3)	18.5401(18)	13.85625(11)
α , град.	90	90	90	90	90
β , град.	107.945(2)	94.713(2)	115.365(2)	115.027(14)	90
γ , град.	90	90	90	90	90
V , Å ³	6629.01	12751.7	5491.28	5443.85	8036.7
Z	2	4	2	2	1
Плотность (выч.), г/см ³	1.514	1.467	1.598	1.572	1.602
Коэфф. абсорбции μ , мм ⁻¹	1.136	1.316	3.545	1.739	3.547
$F(000)$	3104	5780	2706	2642	3966
θ , град.	2.05 – 27.51	1.78 – 30.56	2.92 – 77.91	1.82 – 31.20	3.637 – 77.893
Пределы	$-21 \leq h \leq 21$, $-31 \leq k \leq 31$, $-23 \leq l \leq 23$	$-34 \leq h \leq 34$, $-24 \leq k \leq 23$, $-44 \leq l \leq 44$	$-21 \leq h \leq 21$, $-19 \leq k \leq 23$, $-23 \leq l \leq 22$	$-24 \leq h \leq 24$, $-23 \leq k \leq 25$, $-25 \leq l \leq 25$	$-30 \leq h \leq 30$, $-29 \leq k \leq 29$, $-10 \leq l \leq 17$
Собранные отражения	108123	291773	85135	52702	58385
Независимые отражения, R_{int}	15201, 0.1196	38925, 0.0877	21620, 0.0377	25285, 0.0342	8669, 0.0527
R_I / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0726 / 0.1220	0.0619 / 0.1469	0.0543 / 0.1401	0.0698 / 0.1659	0.0872 / 0.2058
R_I / wR_2 (по всем данным)	0.2041 / 0.1687	0.1145 / 0.1808	0.0620 / 0.1488	0.1021 / 0.1889	0.0970 / 0.2112
Уточнение стр. по F^2	0.993	1.018	1.036	1.043	1.119
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$, е·Å ⁻³	0.772 / -0.605	1.916 / -0.934	0.961 / -0.738	1.446 / -0.753	1.106 / -0.810

Таблица 4.10. Кристаллографические данные соединений **46-49**.

Номер соединения	46	47	48	49
CCDC	2313830	2313831	2313832	2313833
Химическая формула	C ₁₈₃ H ₁₈₆ Cu ₁₂ N ₄ O ₆₅ Si ₂₄	C ₈₄ H ₈₂ Cu ₆ N ₂ O ₃₂ Si ₁₂	C ₁₅₂ H ₁₇₄ Cu ₁₂ O ₆₃ Si ₂₀	C ₇₄ H ₉₄ Cu ₆ N ₆ O ₃₀ Si ₈
Молекулярная масса	4918.13	2349.90	4333.32	2153.57
Температура, К	100.0(2)	100.0(2)	100.0(2)	100.0(2)
Размер кристалла, мм ³	0.03 × 0.04 × 0.12	0.12 × 0.15 × 0.21	0.19 × 0.22 × 0.23	0.14 × 0.21 × 0.23
Длина волны, Å	0.74500	0.74500	1.54181	1.54181
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	P 2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P 2 ₁ /c	P $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	14.6190(13)	14.0599(18)	25.2346(2)	15.2716(2)
<i>b</i> , Å	18.4980(15)	14.2501(19)	25.4803(2)	17.7692(3)
<i>c</i> , Å	20.5920(18)	14.6302(19)	28.8407(3)	18.0967(3)
α , град.	90	109.304(11)	90	89.9880(14)
β , град.	105.616(3)	100.256(9)	106.8550(13)	68.2813(16)
γ , град.	90	107.197(10)	90	83.9466(15)
<i>V</i> , Å ³	5362.99	2516.08	17747.5	4532.74
<i>Z</i>	1	1	4	2
Плотность (выч.), г/см ³	1.523	1.551	1.622	1.578
Коэфф. абсорбции μ , мм ⁻¹	1.566	1.669	3.560	3.241
<i>F</i> (000)	2516	1198	8872	2212
θ , град.	1.978 – 31.341	2.360 – 31.082	2.360 – 78.830	2.631 – 77.808
Пределы	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -36 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Собранные отражения	45411	41522	266189	99118
Независимые отражения, <i>R</i> _{int}	14722, 0.0320	13772, 0.0339	37481, 0.1074	18743, 0.0397
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0812 / 0.1969	0.0746 / 0.1982	0.0978 / 0.2197	0.0539 / 0.1423
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.1022 / 0.2147	0.0898 / 0.2093	0.1345 / 0.2415	0.0667 / 0.1605
Уточнение стр. по <i>F</i> ²	1.056	1.027	1.042	1.050
Δρ _{max} / Δρ _{min} , е·Å ⁻³	1.511 / -1.646	1.808 / -1.192	1.451 / -1.068	1.194 / -1.688

5. Выводы

1. Разработаны методы синтеза и установлены особенности строения гетерометаллических Cu_4M_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) фенилсилсесквиоксанов. Определены закономерности образования молекулярных (0D) и надмолекулярных (1D-2D) архитектур при варьировании природы щелочных металлов и сольватирующих лигандов. Показано, что Cu_4Rb_4 и Cu_4Cs_4 -комплексы образуют исключительно протяженные, а Cu_4Li_4 – островные структуры. Cu_4Na_4 и Cu_4K_4 -соединения способны к реализации обоих механизмов, в зависимости от низкой (H_2O) или высокой (диэтиловый эфир, ацетон) стерической нагруженности сольватов.

2. Разработаны методы синтеза и установлены особенности строения ионных гетерометаллических Cu_4M_2 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) каркасных фенилсилсесквиоксанов, включающих ионы четвертичных аммонийных (PhMe_3N^+ , BzMe_3N^+ , BzEt_3N^+ , Et_4N^+ , Me_4N^+) катионов. Установлено, что во всех случаях формируются сэндвичевые комплексы с локализацией аммонийных катионов по краун-эфирным позициям циклических силсесквиоксановых лигандов.

3. Разработаны методы синтеза и установлены особенности строения комплексов медьфенилсилсесквиоксанов с N,O-лигандами семейства 8-оксихинолина и N,N-лигандами (этилендиамином, 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином, батофенантролином, неocupроином). Продемонстрировано, что варьирование стерических параметров сольватов и природы галоидных (Cl, Br, I) центров в 8-оксихинолиновых лигандах позволяет получить Cu_6M_2 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) комплексы с размерностью от 0D до 3D. Установлено, что варьирование природы N,N-лигандов позволяет получить молекулярные (Cu_4 и Cu_6), либо ионные (Cu_6Na_2) комплексы.

4. Разработаны методы синтеза и установлены особенности строения медьфенилсилсесквиоксанов, содержащих карбоксилатные (ацетатные и бензоатные) группы. Показано, что бензоатные комплексы реализуют ядерность Cu_7 , а ацетатные комплексы – Cu_6 . Установлено, что варьирование природы сольватирующих лигандов приводит к образованию ацетатных комплексов с различными типами (Si_4 -циклическими/ Si_6 -конденсированными) силсесквиоксановых лигандов.

5. Установлена высокая каталитическая активность ряда синтезированных комплексов в реакциях окислительной функционализации алканов и окисления спиртов, где наиболее эффективен комплекс $[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2]$. Продемонстрировано, что комплекс $[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4]$ проявляет активность в катализе окисления циклогексанона по Байеру-Виллигеру и tandemной реакции окисления циклогексана/окисления циклогексанона по Байеру-Виллигеру.

6. Список сокращений и условных обозначений

2-mim = 2-Methylimidazole (2-Метилимидазол)

Ac = Acetyl (Ацетил)

AcAc = Acetylacetonate (Ацетилацетонат)

Bdc = 1,4-benzenedicarboxylate (1,4-Бензолдикарбоксилат)

Bian = Bis(imino)acenaphthene (Бис(имино)-аценафтен)

Bz = Benzyl (Бензил)

Bphen = Bathophenanthroline, 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline (Батофенатролин, 4,7-дифенил-1,10-фенантролин)

Bipy = 2,2'-bipyridine (2,2'-Бипиридин)

CCDC = The Cambridge Crystallographic Data Centre (Кэмбриджская кристаллографическая база данных)

CLMS = Cagelike metallasilsesquioxane (Каркасные металлосилсесквиоксаны)

Cy = Cyclohexyl (Циклогексил)

DDSQ = Double decker silsesquioxane («Double decker» силсесквиоксан)

DFT = Density functional theory calculations (Квантово-химические расчёты на базе метода функционала плотности)

DMAP = 4-Dimethylaminopyridine (4-Диметиламинопиридин)

DMF = Dimethylformamide (Диэтилформамид)

Dmpz = 3,5-Dimethylpyrazole (3,5-Диметилпиразол)

DMSO = Dimethylsulfoxide (Диметилсульфоксид)

DOPO = 6H-Dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-oxide (Дибенз[С,Е][1,2]оксафосфорин-6-оксид)

DOSY = Diffusion ordered spectroscopy (Диффузионно-упорядоченная спектроскопия)

Dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane (1,2-Бис(дифенилфосфино)этан)

Dppm = 1,2-Bis(diphenylphosphino)methane (1,2-Бис(дифенилфосфино)метан)

En = Ethylenediamine (Этилендиамин)

Hazopz = 3,5-dimethyl-4-(phenyldiazenyl)-1H-pyrazole (3,5-Диметил-4-(фенилдиазенил)-1H-пиразол)

Hзbes = N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic acid (N,N-Бис(2-гидроксиэтил)-2-аминоэтансульфоновая кислота)

Hfmba = 4-Methoxybenzoic acid (4-Метоксибензойная кислота)

Hзida = Iminodiacetic acid (Иминодиуксусная кислота)

Hnfa = 2-Naphthoic acid (2-Нафтойная кислота)

Hзtea = Triethanolamine (Триэтаноламин)

H₃tma = Trimesic acid, 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (Тримезиновая кислота, 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота)

м-CPBA = m-Chloroperoxybenzoic acid (*м*-Хлоропероксибензойная кислота)

MALDI TOF = Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight (Времяпролётной масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией)

MEA = Monoethanolamine (Моноэтаноламин)

MeCN = Acetonitrile (Ацетонитрил)

MOF = Metal-organic framework (Металлоорганические каркасы, металл-органические координационные полимеры)

Neo = 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline, neocuproine (2,9-диметил-1,10-фенантролин, неocupроин)

Ndc = Naphthalene-2,6-dicarboxylate (2,6-Нафталиндикарбоксилат)

Obipy = 6-Hydroxy-2,2'-bipyridyl (6-Гидрокси-2,2'-бипиридил)

PBE = Perdew-Burke-Ernzerhof (Обменно-корреляционный функционал, который используется в квантово-механических расчётах в рамках теории функционала плотности (DFT))

PCNS = Porous Carbon 3D Nanolayer Architectures (Пористые углеродные 3D-нанослоистые архитектуры)

Phen = 1,10-Phenanthroline (1,10-Фенантролин)

POSS = Polyhedral oligomeric silsesquioxane (Полиэдрические олигомерные силсесквиоксаны)

Py = Pyridine (Пиридин)

Pz = Piperezine (Пиперазин)

SMM = Single-molecule magnet (Мономолекулярный магнит)

TBHP = tert-Butylhydroperoxide (Трет-бутилгидропероксид)

TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl [(2,2,6,6-Тетраметилпиперидин-1ил)оксил]

THF = Tetrahydrofuran (Тетрагидрофуран)

TMEDA = Tetramethylethylenediamine (Тетраметилэтилендиамин)

TON = Turnover number (Число оборотов)

XRPD = X-ray powder diffraction (Порошковая рентгеновская дифракция)

ГХ = Газовая хроматография

ДМФА = Диметилформамид

ДМСО = Диметилсульфоксид

ИК = Инфракрасная спектроскопия

ЛОС = Летучие органические соединения

РСА = Рентгеноструктурный анализ

РСИ = Рентгеноструктурное исследование

СВЧ = Сверхвысокочастотное

ТГФ = Тетрагидрофуран

ТФУ = Трифторуксусная кислота

Экв. = Эквивалент

7. Список литературы

1. Биляченко, А. Н. Металлоксидные кластеры в элементоорганических матрицах / А. Н. Биляченко, М. М. Левицкий, В. Н. Хрусталеv. – Российский университет дружбы народов (РУДН), 2020. – 176 с.
2. Биляченко, А. Н. Металлорганосилоксаны: современные концепции и методы. Металлорганосилоксаны / А. Н. Биляченко, М. М. Левицкий, В. Н. Хрусталеv. – Российский университет дружбы народов (РУДН), 2018. – 265 с.
3. Edelmann, F. T. Metallasilsesquioxanes – Synthetic and Structural Studies / F. T. Edelmann // *Silicon Chemistry: From the Atom to Extended Systems*. – 2003. – P. 383-394.
4. Ward, A. J. Metallasilsesquioxanes: Molecular Analogues of Heterogeneous Catalysts / A. J. Ward, A. F. Masters, T. Maschmeyer. – *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes: Advances in Silicon Science* – Dordrecht: Springer, 2011. – P. 135-166.
5. Jutzi, P. Synthesis, Structure and Reactivity of Novel Oligomeric Titanasiloxanes / P. Jutzi, H. M. Lindemann, J. Nolte, M. Schneider // *Silicon Chemistry*. – 2003. – P. 372-382.
6. Lorenz, V. Metallasilsesquioxanes / V. Lorenz, F. T. Edelmann // *ChemInform*. – 2006. – P. 101-153.
7. Bilyachenko, A. N. Synthesis, Structure and Catalytic Application of Cage Metallasilsesquioxanes / A. N. Bilyachenko, N. Reis Conceição, M. F. C. Guedes Da Silva, K. T. Mahmudov, G. B. Shul'pin, A. J. L. Pombeiro. – *Synthesis and Applications in Chemistry and Materials*, 2024. – P. 245-279.
8. Murugavel, R. Hetero- and Metallasiloxanes Derived from Silanediols, Disilanols, Silanetriols, and Trisilanols / R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky // *Chemical Reviews*. – 1996. – Vol. 96. – № 6. – P. 2205-2236.
9. Lorenz, V. Disiloxanediolates and polyhedral metallasilsesquioxanes of the early transition metals and f-elements / V. Lorenz, A. Fischer, S. Gießmann, J. W. Gilje, Y. Gun'ko, K. Jacob, F. T. Edelmann // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2000. – Vols. 206-207. – P. 321-368.
10. Hanssen, R. W. J. M. The Dynamic Status Quo of Polyhedral Silsesquioxane Coordination Chemistry / R. W. J. M. Hanssen, R. A. Van Santen, H. C. L. Abbenhuis // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2004. – Vol. 2004. – № 4. – P. 675-683.
11. Roesky H. W. Control of Molecular Topology and Metal Nuclearity in Multimetallic Assemblies: Designer Metallosiloxanes Derived from Silanetriols / H. W. Roesky, G. Anantharaman, V. Chandrasekhar, V. Jancik, S. Singh // *Chemistry – A European Journal*. – 2004. – Vol. 10. – № 17. – P. 4106-4114.

12. Levitsky, M. M. Chemistry of metallasiloxanes. Current trends and new concepts / M. M. Levitsky, B. G. Zavin, A. N. Bilyachenko // *Russian Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 76. – № 9. – P. 847-866.
13. Levitsky, M. M. Modern concepts and methods in the chemistry of polyhedral metallasiloxanes / M. M. Levitsky, A. N. Bilyachenko // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2016. – Vol. 306. – P. 235-269.
14. Zheng, Y. Current Chemistry of Cyclic Oligomeric Silsesquioxanes / Y. Zheng, Z. Gao, J. Han // *Current Organic Chemistry*. – 2018. – Vol. 21. – № 28. – P. 2814-2828.
15. Ouyang J. Recent Progress in Metal-containing Silsesquioxanes: Preparation and Application / J. Ouyang, S. Haotian, Y. Liang, A. Comisso, D. Li, R. Xu, D. Yu // *Current Organic Chemistry*. – 2018. – Vol. 21. – № 28. – P. 2829-2848.
16. Levitsky, M.M. Magnetic cage-like metallasilsesquioxanes / M. M. Levitsky, A. N. Bilyachenko, E. S. Shubina, J. Long, Y. Guari, J. Larionova // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. – Vol. 398. – P. 1-47.
17. Levitsky, M.M. Silicon and Germanium-Based Sesquioxanes as Versatile Building Blocks for Cage Metallocomplexes. A Review / M. M. Levitsky, Y. V. Zubavichus, A. A. Korlyukov, V.N. Khrustalev, E.S. Shubina, A.N. Bilyachenko // *Journal of Cluster Science*. – 2019. – Vol. 30. – № 5. – P. 1283-1316.
18. Abbenhuis, H. C. L. Advances in Homogeneous and Heterogeneous Catalysis with Metal-Containing Silsesquioxanes / H. C. L. Abbenhuis // *Chemistry - A European Journal*. – 2000. – Vol. 6. – № 1. – P. 25-32.
19. Levitskii, M.M. Metalasiloxanes: New structure formation methods and catalytic properties / M. M. Levitskii, V. V. Smirnov, B. G. Zavin, A.N. Bilyachenko, A.Y. Rabkina // *Kinetics and Catalysis*. – 2009. – Vol. 50. – № 4. – P. 490-507.
20. Quadrelli, E. A. On silsesquioxanes' accuracy as molecular models for silica-grafted complexes in heterogeneous catalysis / E. A. Quadrelli, J.-M. Basset // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2010. – Vol. 254. – № 5-6. – P. 707-728.
21. Levitsky, M.M. Cage-like metallasilsesquioxanes in catalysis: A review / M. M. Levitsky, A. I. Yalymov, A. N. Kulakova, A.A. Petrov, A.N. Bilyachenko // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2017. – Vol. 426. – P. 297-304.
22. Levitsky, M. M. Oxidation of C-H compounds with peroxides catalyzed by polynuclear transition metal complexes in Si- or Ge-sesquioxane frameworks: A review / M. M. Levitsky, A. N. Bilyachenko, G. B. Shul'pin // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2017. – Vols. 849-850. – P. 201-218.

23. Carniato, F. A versatile route to bifunctionalized silsesquioxane (POSS): synthesis and characterisation of Ti-containing aminopropylisobutyl-POSS / F. Carniato, E. Boccaleri, L. Marchese // *Dalton Trans.* – 2008. – № 1. – P. 36-39.
24. Wu, H. An intramolecular hybrid of metal polyhedral oligomeric silsesquioxanes with special titanium-embedded cage structure and flame retardant functionality / H. Wu, B. Zeng, J. Chen, T. Wu, Y. Li, Y. Liu, L. Dai // *Chemical Engineering Journal.* – 2019. – Vol. 374. – P. 1304-1316.
25. Zeng, B. Co-flame retarding effect of ethanolamine modified titanium-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes in epoxy resin / B. Zeng, R. Hu, R. Zhou, H. Shen, X. Liu, G. Chen, Y. Xu, C. Yuan, W. Luo, L. Dai // *Applied Organometallic Chemistry.* – 2020. – Vol. 34. – № 1. – P. e5266.
26. Zhou, R. Diblock Copolymers Containing Titanium-Hybridized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Used as a Macromolecular Flame Retardant for Epoxy Resin / R. Zhou, L. Lin, B. Zeng, X. Yi, C. Huang, K. Du, X. Liu, Y. Xu, C. Yuan, L. Dai // *Polymers.* – 2022. – Vol. 14. – № 9. – P. 1-13.
27. Sun, X. Catalyzing Benzoxazine Polymerization with Titanium-Containing POSS to Reduce the Curing Temperature and Improve Thermal Stability / X. Sun, Q. Fu, P. Dai, C. Zhang, R. Xu // *Molecules.* – 2023. – Vol. 28. – № 14. – P. 1-15.
28. Carniato, F. Synthesis and Characterisation of Metal Isobutylsilsesquioxanes and Their Role as Inorganic–Organic Nanoadditives for Enhancing Polymer Thermal Stability / F. Carniato, E. Boccaleri, L. Marchese, A. Fina, D. Tabuani, G. Camino // *European Journal of Inorganic Chemistry.* – 2007. – Vol. 2007. – № 4. – P. 585-591.
29. Zeng, B. Zirconium-Embedded Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Containing Phosphaphenanthrene-Substituent Group Used as Flame Retardants for Epoxy Resin Composites / B. Zeng, K. He, H. Wu, J. Ye, X. Zheng, W. Luo, Y. Xu, C. Yuan // *Macromolecular Materials and Engineering.* – 2021. – Vol. 306. – № 6. – P. 1-12.
30. Fina, A. Polypropylene metal functionalised POSS nanocomposites: A study by thermogravimetric analysis / A. Fina, H. C. L. Abbenhuis, D. Tabuani, A. Frache, G. Camino // *Polymer Degradation and Stability.* – 2006. – Vol. 91. – № 5. – P. 1064-1070.
31. Fina, A. Metal functionalized POSS as fire retardants in polypropylene / A. Fina, H. C. L. Abbenhuis, D. Tabuani, G. Camino // *Polymer Degradation and Stability.* – 2006. – Vol. 91. – № 10. – P. 2275-2281.
32. Carniato, F. Polypropylene containing Ti- and Al-polyhedral oligomeric silsesquioxanes: crystallization process and thermal properties / F. Carniato, A. Fina, D. Tabuani, E. Boccaleri // *Nanotechnology.* – 2008. – Vol. 19. – № 47. – P. 1-9.

33. Monticelli, O. Novel polymer nanocomposites based on polystyrene and Ti-functionalized polyhedral silsesquioxanes / O. Monticelli, E. Zunino, F. Carniato, E. Boccaleri, L. Marchese, A. Chincarini // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2010. – Vol. 21. – № 12. – P. 848-853.
34. Hoyos, M. Novel hybrid systems based on poly(propylene-g-maleic anhydride) and Ti-POSS by direct reactive blending / M. Hoyos, A. Fina, F. Carniato, M. Plato, O. Monticelli // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. – Vol. 96. – № 10. – P. 1793-1798.
35. Chmielewska, D. Epoxy compositions cured with aluminosilsesquioxanes: Thermomechanical properties / D. Chmielewska, T. Sterzyński, B. Dudziec // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – Vol. 131. – № 17. – P. 1-9.
36. Garg, S. Zirconium and hafnium polyhedral oligosilsesquioxane complexes – green homogeneous catalysts in the formation of bio-derived ethers *via* a MPV/etherification reaction cascade / S. Garg, D. K. Unruh, C. Krempner // *Catalysis Science & Technology*. – 2021. – Vol. 11. – № 1. – P. 211-218.
37. Gau, M. R. Multinuclear Clusters of Manganese and Lithium with Silsesquioxane-Derived Ligands: Synthesis and Ligand Rearrangement by Dioxygen- and Base-Mediated Si–O Bond Cleavage / M. R. Gau, M. J. Zdilla // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – № 5. – P. 2866-2871.
38. Synthesis and Structures of the First Titanium(IV) Complexes with Cyclic Tetrasiloxide Ligands: Incomplete and Complete Cage Titanosiloxanes / M. Hirotsu, S. Taruno, T. Yoshimura // *Chemistry Letters*. – 2005. – Vol. 34. – № 11. – P. 1542-1543.
39. Designing Fe-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane to endow superior mechanical and flame-retardant performances of polyamide 1010 / X. Ye, X. Meng, Z. Han // *Composites Science and Technology*. – 2023. – Vol. 233. – P. 109894.
40. A site-isolated Lewis acidic aluminium and Brønsted basic amine sites in the dimeric silsesquioxane cage as a reusable homogeneous bifunctional catalyst for one-pot tandem deacetalization/deketalization-Knoevenagel condensation reactions / P. Loganathan, R. S. Pillai, A. Jennifer G // *New Journal of Chemistry*. – 2023. – Vol. 47. – № 17. – P. 8439-8450.
41. Heterogeneous catalysts for the controlled ring-opening polymerisation of rac-lactide and homogeneous silsesquioxane model complexes / M. D. Jones, M. G. Davidson, C. G. Keir // *Dalton Transactions*. – 2008. – № 28. – P. 3655.
42. Assembly of discrete and oligomeric structures of organotin double-decker silsesquioxanes: inherent stability studies / P. Loganathan, R. S. Pillai, V. Jeevananthan // *New Journal of Chemistry*. – 2021. – Vol. 45. – № 43. – P. 20144-20154.
43. Incorporation of Antimony Ions in Heptaisobutyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes / S. Marchesi, C. Bisio, F. Carniato, E. Boccaleri // *Inorganics*. – 2023. – Vol. 11. – № 11. – P. 426.

44. Feher, F. J. Heterosilsesquioxanes: synthesis and characterization of Group 15 containing polyhedral oligosilsesquioxanes / F. J. Feher, T. A. Budzichowski // *Organometallics*. – 1991. – Vol. 10. – Heterosilsesquioxanes. – № 3. – P. 812-815.
45. Synthesis and characterization of tin containing polyhedral oligometallasilsesquioxanes (POMSS) / R. Duchateau, T. W. Dijkstra, J. R. Severn // *Dalton Transactions*. – 2004. – № 17. – P. 2677.
46. Coupling of Silsesquioxane Cages in the Coordination Sphere of Erbium / V. Lorenz, S. Blaurock, C. G. Hrib, F. T. Edelmann // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 2010. – № 18. – P. 2605-2608.
47. Steric Factors Affecting the Brønsted Acidity of Aluminosilsesquioxanes / M. D. Skowronska-Ptasinska, R. Duchateau, R. A. Van Santen, G. P. A. Yap // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2001. – Vol. 2001. – № 1. – P. 133-137.
48. Heterometallic Na_6Co_3 Phenylsilsesquioxane Exhibiting Slow Dynamic Behavior in its Magnetization / A. N. Bilyachenko, A. I. Yalymov, A. A. Korlyukov // *Chemistry – A European Journal*. – 2015. – Vol. 21. – № 51. – P. 18563-18565.
49. Marchesi, S. Synthesis of Novel Luminescent Double-Decker Silsesquioxanes Based on Partially Condensed TetrasilanolPhenyl POSS and $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ Lanthanide Ions / S. Marchesi, C. Bisio, F. Carniato // *Processes*. – 2022. – Vol. 10. – № 4. – P. 758.
50. Structure and small molecule activation reactivity of a metallasilsesquioxane of divalent ytterbium / A. R. Willauer, A. M. Dabrowska, R. Scopelliti, M. Mazzanti // *Chemical Communications*. – 2020. – Vol. 56. – № 63. – P. 8936-8939.
51. Feher, F. J. Silsesquioxanes as models for silica surfaces / F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer // *Journal of the American Chemical Society*. – 1989. – Vol. 111. – № 5. – P. 1741-1748.
52. Assefa, M. K. Uranyl Oxo Silylation Promoted by Silsesquioxane Coordination / M. K. Assefa, G. Wu, T. W. Hayton // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – Vol. 142. – № 19. – P. 8738-8747.
53. A trinuclear metallasilsesquioxane of uranium(III) / M. Tricoire, N. Jori, F. Fadaei Tirani // *Chemical Communications*. – 2024. – Vol. 60. – № 1. – P. 55-58.
54. Kindra, D. R. Magnetic Susceptibility of Uranium Complexes / D. R. Kindra, W. J. Evans // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114. – № 18. – P. 8865-8882.
55. Multielectron Redox Chemistry of Uranium by Accessing the +II Oxidation State and Enabling Reduction to a U(I) Synthron / M. Keener, R. A. K. Shivaraam, T. Rajeshkumar // *Journal of the American Chemical Society*. – 2023. – Vol. 145. – № 29. – P. 16271-16283.
56. Synthesis and Structure of a Terminal Uranium Nitride Complex / D. M. King, F. Tuna, E. J. L. McInnes // *Science*. – 2012. – Vol. 337. – № 6095. – P. 717-720.

57. Magnetic communication and reactivity of a stable homometallic cation–cation trimer of pentavalent uranyl / L. Chatelain, V. Mougel, J. Pécaut, M. Mazzanti // *Chemical Science*. – 2012. – Vol. 3. – № 4. – P. 1075.
58. Magnetic properties and chiral states of a trimetallic uranium complex / S. Carretta, G. Amoretti, P. Santini // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – Vol. 25. – № 48. – P. 486001.
59. Dysprosium Triangles Showing Single-Molecule Magnet Behavior of Thermally Excited Spin States / J. Tang, I. Hewitt, N. T. Madhu // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – Vol. 45. – № 11. – P. 1729-1733.
60. Single-molecule toroids in Ising-type lanthanide molecular clusters / L. Ungur, S.-Y. Lin, J. Tang, L. F. Chibotaru // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Vol. 43. – № 20. – P. 6894-6905.
61. Controllable dimensions and regular geometric architectures from self-assembly of lithium-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane: Build for enhancing the fire safety of epoxy resin / X. Ye, X. Zhang, Y. Jiang // *Composites Part B: Engineering*. – 2022. – Vol. 229. – P. 109483.
62. Lithium-Templated Formation of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) / N. Prigyai, S. Chanmungkalakul, V. Ervithayasuporn // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – Vol. 58. – № 22. – P. 15110-15117.
63. Monocyclopentadienyl(niobium) Compounds with Imido and Silsesquioxane Ligands: Synthetic, Structural and Reactivity Studies / C. García, M. Gómez, P. Gómez-Sal, J. M. Hernández // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2009. – Vol. 2009. – № 29-30. – P. 4401-4415.
64. Metallasilsesquioxane-derived ultrathin porous carbon nanosheet 3D architectures *via* an “*in situ* dual templating” strategy for ultrafast sodium storage / X. Lin, Y. Dong, X. Chen // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – Vol. 9. – № 10. – P. 6423-6431.
65. In-situ pre-lithiated onion-like SiOC/C anode materials based on metallasilsesquioxanes for Li-ion batteries / X. Lin, Y. Dong, X. Liu // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 428. – P. 132125.
66. Improved mechanical and flame resistance properties of vinyl ester resin composites by lithium containing polyhedral oligomeric phenyl silsesquioxane / X. Zhang, J. Geng, W. Zhang // *Polymer Composites*. – 2021. – Vol. 42. – № 10. – P. 5424-5434.
67. Fabrication of eco-friendly and multifunctional sodium-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane and its flame retardancy on epoxy resin / X. Ye, J. Li, W. Zhang // *Composites Part B: Engineering*. – 2020. – Vol. 191. – P. 107961.
68. Qiao, L. Synthesis of potassium-incorporated caged-ladder-like polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrid macromolecules for unique thermal intumescent properties and thermal decomposition studies / L. Qiao, W. Zhang, R. Yang // *European Polymer Journal*. – 2024. – Vol. 211. – P. 113027.

69. Vanadium-Silsesquioxane Nanocages as Heterogeneous Catalysts for Synthesis of Quinazolinones / Q. Shen, K. Sheng, Z.-Y. Gao // *Inorganic Chemistry*. – 2024. – Vol. 63. – № 28. – P. 13022-13030.
70. Feher, F. J. Synthesis and characterization of vanadium-containing silsesquioxanes / F. J. Feher, J. F. Walzer // *Inorganic Chemistry*. – 1991. – Vol. 30. – № 8. – P. 1689-1694.
71. Wada, K. Preparation of Novel Materials for Catalysts Utilizing Metal-Containing Silsesquioxanes / K. Wada, T. Mitsudo // *Catalysis Surveys from Asia*. – 2005. – Vol. 9. – № 4. – P. 229-241.
72. V_2O_5 / SiO_2 surface inspired, silsesquioxane-derived oxovanadium complexes and their properties / C. Ohde, M. Brandt, C. Limberg // *Dalton Trans.* – 2008. – № 3. – P. 326-331.
73. Oxovanadium(IV) Silsesquioxane Complexes / C. Ohde, C. Limberg, R. Stösser, S. Demeshko // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 49. – № 5. – P. 2479-2485.
74. A Carbonate-Templated Decanuclear Mn Nanocage with Two Different Silsesquioxane Ligands / K. Sheng, R. Wang, X. Tang // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – № 19. – P. 14866-14871.
75. Cage-like manganesilsesquioxanes: features of their synthesis, unique structure, and catalytic activity in oxidative amidations / G. S. Astakhov, V. N. Khrustalev, M. S. Dronova // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2022. – Vol. 9. – № 17. – P. 4525-4537.
76. A Family of Cage-like Mn-Silsesquioxane/Bathophenanthroline Complexes: Synthesis, Structure, and Catalytic and Antifungal Activity / A. N. Bilyachenko, E. I. Gutsul, V. N. Khrustalev // *Inorganic Chemistry*. – 2023. – Vol. 62. – № 38. – P. 15537-15549.
77. Cage-like Manganesilsesquioxane Complexes: Synthesis via an Acetone Approach, Structure, and Catalytic Activity for Toluene Oxidation / A. N. Bilyachenko, E. I. Gutsul, V. N. Khrustalev // *Crystal Growth & Design*. – 2023. – Vol. 23. – № 12. – P. 8707-8717.
78. Fe(III)-Based Phenylsilsesquioxane/Acetylacetonate Complexes: Synthesis, Cage-like Structure, and High Catalytic Activity / A. N. Bilyachenko, V. N. Khrustalev, P. V. Dorovatovskii // *Inorganic Chemistry*. – 2024. – Vol. 63. – № 4. – P. 1909-1918.
79. An Octanuclear Cobalt Cluster Protected by Macrocyclic Ligand: In Situ Ligand-Transformation-Assisted Assembly and Single-Molecule Magnet Behavior / Y.-N. Liu, J.-L. Hou, Z. Wang // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59. – № 8. – P. 5683-5693.
80. Metallosiloxanes with Acetylacetonate Ligands / N. V. Sergienko, E. S. Trankina, N. V. Polshchikova, A. A. Korlyukov // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2021. – Vol. 47. – № 6. – P. 382-392.
81. Polyhedral phenylnickelsodiumsiloxanolate transformation in the presence of aromatic nitrogen-containing ligands / A. A. Anisimov, Y. S. Vysochinskaya, Y. N. Kononevich // *Inorganica Chimica Acta*. – 2021. – Vol. 517. – P. 120160.

82. Novel carbonate/pyridine tetranuclear nickel complex, exhibiting slow relaxation of the magnetization / A. N. Kulakova, A. N. Bilyachenko, A. A. Korlyukov // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2021. – Vol. 942. – P. 121815.
83. Copper-containing tetra-phenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane endows epoxy resin with reinforcements in the thermal stability, flame retardancy and smoke suppression / X. Ye, Z. Han, P. Tian // *Composites Communications*. – 2023. – Vol. 37. – P. 101459.
84. Cu_6 - and Cu_8 -Cage Sil- and Germesquioxanes: Synthetic and Structural Features, Oxidative Rearrangements, and Catalytic Activity / G. S. Astakhov, M. M. Levitsky, Y. V. Zubavichus // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – № 11. – P. 8062-8074.
85. Cagelike Octacopper Methylsilsesquioxanes: Self-Assembly in the Focus of Alkaline Metal Ion Influence—Synthesis, Structure, and Catalytic Activity / A. N. Bilyachenko, I. S. Arteev, V. N. Khrustalev // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28. – № 3. – P. 1211.
86. Cu(II)-silsesquioxanes as efficient precatalysts for Chan-Evans-Lam coupling / G. S. Astakhov, M. M. Levitsky, X. Bantreil // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – Vol. 906. – P. 121022.
87. Coordination Affinity of Cu(II)-Based Silsesquioxanes toward N,N-Ligands and Associated Skeletal Rearrangements: Cage and Ionic Products Exhibiting a High Catalytic Activity in Oxidation Reactions / G. S. Astakhov, A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59. – № 7. – P. 4536-4545.
88. Gresham, W. F. Process for producing piperazine / W. F. Gresham, W. M. Bruner.
89. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 1. – Wiley, 2000.
90. New Cu_4Na_4 - and Cu_5 -Based Phenylsilsesquioxanes. Synthesis via Complexation with 1,10-Phenanthroline, Structures and High Catalytic Activity in Alkane Oxidations with Peroxides in Acetonitrile / G. Astakhov, M. Levitsky, A. Korlyukov // *Catalysts*. – 2019. – Vol. 9. – № 9. – P. 701.
91. Exploring Cagelike Silsesquioxane Building Blocks for the Design of Heterometallic Cu_4/M_4 Architectures / A. N. Bilyachenko, G. S. Astakhov, A. N. Kulakova // *Crystal Growth & Design*. – 2022. – Vol. 22. – № 4. – P. 2146-2157.
92. Cage-like Cu_5Cs_4 -Phenylsilsesquioxanes: Synthesis, Supramolecular Structures, and Catalytic Activity / A. N. Bilyachenko, I. S. Arteev, V. N. Khrustalev // *Inorganic Chemistry*. – 2023. – Vol. 62. – № 33. – P. 13573-13586.
93. Arylazopyrazole-functionalized photoswitchable octanuclear Zn(II)-silsesquioxane nanocage / K. Sheng, Y.-N. Liu, R. K. Gupta // *Science China Chemistry*. – 2021. – Vol. 64. – № 3. – P. 419-425.
94. Chun, H. Zn(II)–Siloxane Clusters as Versatile Building Blocks for Carboxylate-Based Metal–Organic Frameworks / H. Chun, D. Moon // *Journal of the American Chemical Society*. – 2023. – Vol. 145. – № 33. – P. 18598-18606.

95. Molecular Siloxane Complexes of Rare Earth Metals—Model Systems for Silicate-Supported Catalysts? / W. A. Herrmann, R. Anwender, V. Dufaud, W. Scherer // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1994. – Vol. 33. – № 12. – P. 1285-1286.
96. Annand, J. Lanthanide silsesquioxanes: monomeric and functionalised complexes / J. Annand, H. C. Aspinall // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 2000. – № 12. – P. 1867-1871.
97. Annand, J. Novel Heterometallic Lanthanide Silsesquioxane / J. Annand, H. C. Aspinall, A. Steiner // *Inorganic Chemistry*. – 1999. – Vol. 38. – № 17. – P. 3941-3943.
98. A functional model for lanthanide doped silicate materials: synthesis of an apically substituted samarium silsesquioxane complex / P. L. Arnold, A. J. Blake, S. N. Hall // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 2001. – № 4. – P. 488-491.
99. Fully Metalated Silsesquioxanes: Building Blocks for the Construction of Catalyst Models / V. Lorenz, S. Gießmann, Y. K. Gun'ko // *Angewandte Chemie*. – 2004. – Vol. 116. – № 35. – P. 4703-4706.
100. Lorenz, V. Silsesquioxane chemistry. / V. Lorenz, A. Fischer, F. T. Edelmann // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2002. – Vol. 647. – № 1-2. – P. 245-249.
101. Crystal structure of the La³⁺ sandwich complex based on 8-membered macrocyclic siloxanolate ligands / V. A. Igonin, S. V. Lindeman, Yu. T. Struchkov // *Russian Chemical Bulletin*. – 1993. – Vol. 42. – № 1. – P. 168-173.
102. Crystal structure of the Nd, Gd, and Dy sandwich complexes involving 8-membered macrocyclic phenylsiloxanolate ligands / V. A. Igonin, S. V. Lindeman, Yu. T. Struchkov // *Russian Chemical Bulletin*. – 1993. – Vol. 42. – № 1. – P. 176-181.
103. Cyclooligosiloxanolate cluster complexes of transition metals and lanthanides / C. Zucchi, O. I. Shchegolikhina, M. Borsari // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1996. – Vol. 107. – № 1-3. – P. 313-321.
104. Cyclosiloxane sandwich complexes of a lanthanide metal: Na₆{[(C₆H₅SiO₂)₈]₂Nd₄(μ₄-O)} / O. I. Shchegolikhina, Yu. A. Pozdniakova, S. V. Lindeman // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1996. – Vol. 514. – № 1-2. – P. 29-35.
105. Davies, G.-L. Rare Earth Doped Silica Nanoparticles via Thermolysis of a Single Source Metallasilsesquioxane Precursor / G.-L. Davies, J. O'Brien, Y. K. Gun'ko // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7. – № 1. – P. 45862.
106. Marchesi, S. Synthesis and characterisation of a novel europium(III)-containing heptaisobutyl-POSS / S. Marchesi, F. Carniato, E. Boccaleri // *New J. Chem*. – 2014. – Vol. 38. – № 6. – P. 2480-2485.
107. Red Light Emission of POSS Triol Chelated with Europium / B. Kumar, A. Kumar, P. Bindu // *Asian Journal of Nanoscience and Materials*. – Vol. 2. – № 2. – P. 244-256.

108. Synthesis and molecular structure of a tetrameric neodymium-silsesquioxane cage complex: $\{[(i-C_4H_9)_7(Si_7O_{12}) Nd]_4NaCl\}$ / G. Wu, Y. Chen, D.-J. Xu // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2009. – Vol. 694. – № 9-10. – P. 1571-1574.
109. New Luminescent Tetranuclear Lanthanide-Based Silsesquioxane Cage-Like Architectures / A. N. Kulakova, A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky // *Chemistry – A European Journal*. – 2020. – Vol. 26. – № 70. – P. 16594-16598.
110. New Magnetic and Luminescent Dy(III) and Dy(III)/Y(III) Based Tetranuclear Silsesquioxane Cages / A. N. Kulakova, K. Nigoghossian, G. Félix // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 2021. – № 27. – P. 2696-2701.
111. Temperature sensing in Tb^{3+} / Eu^{3+} -based tetranuclear silsesquioxane cages with tunable emission / K. Nigoghossian, A. N. Kulakova, G. Félix // *RSC Advances*. – 2021. – Vol. 11. – № 55. – P. 34735-34741.
112. Tetranuclear lanthanide-based silsesquioxanes: towards a combination of a slow relaxation of the magnetization and a luminescent thermometry / G. Félix, S. Sene, A. Kulakova // *RSC Advances*. – 2023. – Vol. 13. – № 37. – P. 26302-26312.
113. Luminescent Ln^{3+} -based silsesquioxanes with a β -diketonate antenna ligand: toward the design of efficient temperature sensors / G. Félix, A. N. Kulakova, S. Sene // *Frontiers in Chemistry*. – 2024. – Vol. 12. – P. 1379587.
114. Keggin-Type Tridecanuclear Europium-Oxo Nanocluster Protected by Silsesquioxanes / K. Sheng, W.-D. Si, R. Wang // *Chemistry of Materials*. – 2022. – Vol. 34. – № 9. – P. 4186-4194.
115. Tridecanuclear Gd(III)-silsesquioxane: Synthesis, structure, and magnetic property / K. Sheng, R. Wang, A. Bilyachenko // *ChemPhysMater*. – 2022. – Vol. 1. – № 4. – P. 247-251.
116. Alkane functionalization: Recent advances / N. Reis Conceição, K. T. Mahmudov, M. F. C. Guedes Da Silva, A. J. L. Pombeiro // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2025. – Vol. 522. – P. 216175.
117. Liu, L. Isolated metal atoms and clusters for alkane activation: Translating knowledge from enzymatic and homogeneous to heterogeneous systems / L. Liu, A. Corma // *Chem*. – 2021. – Vol. 7. – № 9. – P. 2347-2384.
118. Chepaikin, E. G. Homogeneous catalytic systems for the oxidative functionalization of alkanes: design, oxidants, and mechanisms / E. G. Chepaikin, G. N. Menchikova, S. I. Pomogailo // *Russian Chemical Bulletin*. – 2019. – Vol. 68. – № 8. – P. 1465-1477.
119. Shul'pin, G. B. Oxidative functionalization of C–H compounds induced by the extremely efficient osmium catalysts (a review) / G. B. Shul'pin, M. M. Vinogradov, L. S. Shul'pina // *Catalysis Science & Technology*. – 2018. – Vol. 8. – № 17. – P. 4287-4313.

120. Nesterov, D. S. Homo- and heterometallic polynuclear transition metal catalysts for alkane C H bonds oxidative functionalization: Recent advances / D. S. Nesterov, O. V. Nesterova, A. J. L. Pombeiro // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2018. – Vol. 355. – P. 199-222.
121. Bauer, E. B. Recent Advances in Iron Catalyzed Oxidation Reactions of Organic Compounds / E. B. Bauer // *Israel Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 57. – № 12. – P. 1131-1150.
122. Roudesly, F. Metal-catalyzed C H activation/functionalization: The fundamentals / F. Roudesly, J. Oble, G. Poli // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2017. – Vol. 426. – P. 275-296.
123. Progress and prospects in copper-catalyzed C–H functionalization / T. Aneja, M. Neetha, C. M. A. Afsina, G. Anilkumar // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10. – № 57. – P. 34429-34458.
124. Shul'pin, G. B. Oxidation of Organic Compounds with Peroxides Catalyzed by Polynuclear Metal Compounds / G. B. Shul'pin, L. S. Shul'pina // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11. – № 2. – P. 186.
125. Shul'pin, G. B. Metal Complexes Containing Redox-Active Ligands in Oxidation of Hydrocarbons and Alcohols: A Review / G. B. Shul'pin, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'pina // *Catalysts*. – 2019. – Vol. 9. – № 12. – P. 1046.
126. Peroxides in metal complex catalysis / Z. Ma, K. T. Mahmudov, V. A. Aliyeva // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2021. – Vol. 437. – P. 213859.
127. Copper complexes with 1,10-phenanthrolines as efficient catalysts for oxidation of alkanes by hydrogen peroxide / L. S. Shul'pina, M. M. Vinogradov, Y. N. Kozlov // *Inorganica Chimica Acta*. – 2020. – Vol. 512. – P. 119889.
128. Mild oxidative functionalization of cycloalkanes catalyzed by novel dicopper(II) cores / K. I. Trusau, M. V. Kirillova, V. André // *Molecular Catalysis*. – 2021. – Vol. 503. – P. 111401.
129. Alkane oxidation with peroxides catalyzed by cage-like copper(II) silsesquioxanes / M. M. Vinogradov, Y. N. Kozlov, A. N. Bilyachenko // *New Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol. 39. – № 1. – P. 187-199.
130. Ionic Complexes of Tetra- and Nonanuclear Cage Copper(II) Phenylsilsesquioxanes: Synthesis and High Activity in Oxidative Catalysis / A. N. Bilyachenko, A. N. Kulakova, M. M. Levitsky // *ChemCatChem*. – 2017. – Vol. 9. – № 23. – P. 4437-4447.
131. Unusual Tri-, Hexa-, and Nonanuclear Cu(II) Cage Methylsilsesquioxanes: Synthesis, Structures, and Catalytic Activity in Oxidations with Peroxides / A. N. Bilyachenko, A. N. Kulakova, M. M. Levitsky // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – Vol. 56. – № 7. – P. 4093-4103.
132. Heptanuclear Cage Cu^{II} -Silsesquioxanes: Synthesis, Structure and Catalytic Activity / A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky, A. A. Korlyukov // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 2018. – № 22. – P. 2505-2511.

133. High-Cluster (Cu_9) Cage Silsesquioxanes: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity / G. S. Astakhov, A. N. Bilyachenko, A. A. Korlyukov // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – № 18. – P. 11524-11529.
134. Palanquin-Like Cu_4Na_4 Silsesquioxane Synthesis (via Oxidation of 1,1-bis(Diphenylphosphino)methane), Structure and Catalytic Activity in Alkane or Alcohol Oxidation with Peroxides / A. N. Kulakova, V. N. Khrustalev, Y. V. Zubavichus // *Catalysts*. – 2019. – Vol. 9. – № 2. – P. 154.
135. Kirillov, A. M. Homogeneous Multicopper Catalysts for Oxidation and Hydrocarboxylation of Alkanes / A. M. Kirillov, M. V. Kirillova, A. J. L. Pombeiro // *Advances in Inorganic Chemistry*. – Elsevier, 2013. – Vol. 65. – P. 1-31.
136. Shul'pin, G. New Trends in Oxidative Functionalization of Carbon–Hydrogen Bonds: A Review / G. Shul'pin // *Catalysts*. – 2016. – Vol. 6. – № 4. – P. 50.
137. Alkanes to carboxylic acids in aqueous medium: metal-free and metal-promoted highly efficient and mild conversions / M. V. Kirillova, A. M. Kirillov, M. L. Kuznetsov // *Chemical Communications*. – 2009. – № 17. – P. 2353.
138. Leisch, H. Baeyer–Villiger Monooxygenases: More Than Just Green Chemistry / H. Leisch, K. Morley, P. C. K. Lau // *Chemical Reviews*. – 2011. – Vol. 111. – № 7. – P. 4165-4222.
139. The Baeyer–Villiger Oxidation of Cycloketones Using Hydrogen Peroxide as an Oxidant / Q. Ma, Y. Xue, J. Guo, X. Peng // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 13. – № 1. – P. 21.
140. Giorgio Strukul. Transition Metal Catalysis in the Baeyer–Villiger Oxidation of Ketones / Giorgio Strukul // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1998. – Vol. 37. – P. 1198-1209.
141. Mallin, H. A self-sufficient Baeyer–Villiger biocatalysis system for the synthesis of ϵ -caprolactone from cyclohexanol / H. Mallin, H. Wulf, U. T. Bornscheuer // *Enzyme and Microbial Technology*. – 2013. – Vol. 53. – № 4. – P. 283-287.
142. Combination of Phenylsilsesquioxane and Acetate Ligands as an Approach to a Record High Nuclear $\text{Cu}_{13}\text{Na}_2$ -Cage. Synthesis, Unique Structure, and Catalytic Activity / A. N. Bilyachenko, V. N. Khrustalev, Z. Huang // *Chemistry – A European Journal*. – 2025. – Vol. 31. – № 5. – P. e202403604.
143. Mild and Regioselective Hydroxylation of Methyl Group in Neocuproine: Approach to an N,O-Ligated Cu_6 Cage Phenylsilsesquioxane / A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky, V. N. Khrustalev // *Organometallics*. – 2018. – Vol. 37. – № 2. – P. 168-171.
144. Mechanism of the Ullmann Biaryl Ether Synthesis Catalyzed by Complexes of Anionic Ligands: Evidence for the Reaction of Iodoarenes with Ligated Anionic Cu^{I} Intermediates / R. Giri, A. Brusoe, K. Troshin // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140. – № 2. – P. 793-806.

145. Inorganic bromine in organic molecular crystals: Database survey and four case studies / V. Nemec, K. Lisac, V. Stilinović, D. Cinčić // *Journal of Molecular Structure*. – 2017. – Vol. 1128. – P. 400-409.
146. Binuclear Cage-Like Copper(II) Silsesquioxane (“Cooling Tower”) – Its High Catalytic Activity in the Oxidation of Benzene and Alcohols / A. N. Bilyachenko, M. S. Dronova, A. I. Yalymov // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 2013. – № 30. – P. 5240-5246.
147. Tuning linkage isomerism and magnetic properties of bi- and tri-metallic cage silsesquioxanes by cation and solvent effects / A. N. Bilyachenko, A. A. Korlyukov, A. V. Vologzhanina // *Dalton Transactions*. – 2017. – Vol. 46. – № 38. – P. 12935-12949.
148. The First Niobasilsesquioxanes / V. Lorenz, S. Blaurock, H. Görls, F. T. Edelmann // *Organometallics*. – 2006. – Vol. 25. – № 25. – P. 5922-5926.
149. Synthesis and Catalytic Activity of Titanium Silsesquioxane Frameworks as Models of Titanium Active Surface Sites of Controlled Nuclearity / T. Giovenzana, M. Guidotti, E. Lucenti // *Organometallics*. – 2010. – Vol. 29. – № 24. – P. 6687-6694.
150. Cage-like Copper(II) Silsesquioxanes: Transmetalation Reactions and Structural, Quantum Chemical, and Catalytic Studies / A. N. Bilyachenko, M. S. Dronova, A. I. Yalymov // *Chemistry – A European Journal*. – 2015. – Vol. 21. – № 24. – P. 8758-8770.
151. Family of penta- and hexanuclear metallasilsesquioxanes: Synthesis, structure and catalytic properties in oxidations / A. N. Bilyachenko, A. N. Kulakova, L. S. Shul’pina // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2018. – Vol. 867. – P. 133-141.
152. New tricopper(II) cores self-assembled from aminoalcohol biobuffers and homophthalic acid: synthesis, structural and topological features, magnetic properties and mild catalytic oxidation of cyclic and linear C₅ –C₈ alkanes / S. S. P. Dias, M. V. Kirillova, V. André // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2015. – Vol. 2. – № 6. – P. 525-537.
153. Shul’pin, G. B. Metal-catalyzed hydrocarbon oxygenations in solutions: the dramatic role of additives: a review / G. B. Shul’pin // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2002. – Vol. 189. – № 1. – P. 39-66.
154. Oxidation of alkanes and alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by complex Os₃(CO)₁₀(μ-H)₂ / G. B. Shul’pin, Y. N. Kozlov, L. S. Shul’pina, P. V. Petrovskiy // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2010. – Vol. 24. – № 6. – P. 464-472.
155. Кулакова А. Н. Новые полиядерные сексвиоксанные комплексы Cu(II), Ni(II), Eu(III), Tb(III): синтез, структура, каталитические, магнитные и фотофизические свойства : специальность 02.00.01 "Неорганическая химия" ; специальность 02.00.04 "Физическая химия" : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Кулакова Алена Николаевна ; 2020. – 178 с.