

На правах рукописи

Зуева Анна Юрьевна

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

специальность 1.4.1 Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»

Научный руководитель:

Биляченко Алексей Николаевич

доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы»; ведущий научный сотрудник лаборатории гидридов металлов (№119), ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Официальные оппоненты:

Артемьев Александр Викторович

доктор химических наук, главный научный сотрудник Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирское отделение Российской академии наук (ИНХ СО РАН).

Карлов Сергей Сергеевич

доктор химических наук, профессор РАН, профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», и.о. декана химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова

Защита диссертации состоится «20» октября 2026 г. в 15 ч 00 мин на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ПДС 0200.002 при Российском университете дружбы народов по адресу: 117923, Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, зал №2 (ауд. 708).

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Автореферат разослан « » 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
ПДС 0200.002 «Химические науки»
кандидат химических наук

Е.Б. Маркова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. 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 силесквиоксанных 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 медьсилесквиоксанов и их супрамолекулярных производных для целей эффективного катализа относится к актуальным задачам современной химии.

Степень разработанности темы. За последние годы было предложено крупное семейство медьсилесквиоксанов, в том числе за счет реакций комплексообразования с дополнительными органическими лигандами, и показана высокая каталитическая активность этих соединений. Среди катализируемых процессов можно отметить гидрокарбосилирование алканов и пероксидное окисление углеводородов с получением химических продуктов с высокой добавленной стоимостью, реализуемое в мягких условиях. Развитие этого направления полностью сохраняет свою актуальность, учитывая невысокую стоимость медьсилесквиоксанных катализаторов и их высокую эффективность даже в окислительной активации инертных насыщенных углеводородов. Другим перспективным химическим процессом является тандемная реакция окисления циклогексана/окисления циклогексанона по Байеру-Виллигеру. Примечательно, что катализ этого преобразования был впервые предложен именно для медьсилесквиоксанового катализатора и ограничивается единственной публикацией. Соответственно, каталитические решения для этого процесса остаются малоизученными.

В литературе были описаны примеры медьсилесквиоксанов, содержащих ионы щелочных металлов, но закономерности самосборки Cu_4M_4 -фенилсилесквиоксанных ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) структур, включая их надмолекулярную агрегацию, оставались неизученными. Также малоизученными являются процессы введения в состав медьсилесквиоксанов четвертичных аммонийных катионов и карбоксилатных звеньев, ограничивающиеся единственными публикациями, соответственно. Комплексообразование медьсилесквиоксанов с донорными N,N-лигандами было описано на ряде примеров, но детальное изучение самосборки этих соединений в зависимости от стерических особенностей лигандов (в ряду этилендиамина, 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина, батофенантролина, неocupроина) не проводилось. Примеры комплексообразования медьсилесквиоксанов с донорными N,O-лигандами 8-оксихинолинового ряда в литературе отсутствовали.

Цель и задачи работы.

- Исследование синтеза, структуры и каталитических свойств медьфенилсилесквиоксанных комплексов и координационных полимеров.
- ✓ Изучение влияния природы сольватирующих лигандов и ионов щелочных металлов на самосборку и супрамолекулярную агрегацию Cu_4M_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) фенилсилесквиоксанов;
- ✓ Исследование самосборки Cu_4M_2 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) фенилсилесквиоксанов при введении четвертичных аммонийных катионов (PhMe_3N^+ , BzMe_3N^+ , BzEt_3N^+ , Et_4N^+ , Me_4N^+);
- ✓ Установление закономерностей (супра)молекулярной организации медьфенилсилесквиоксанов 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 медьфенилсилесквиоксанов, 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 углеводородов.

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.

Основные положения, выносимые на защиту:

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

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность полученных результатов подтверждается комплексным применением современных инструментальных методов исследования, выполненными с использованием научной инфраструктуры на базе следующих организаций: ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», ФГБУН ИНЭОС 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.

Апробация работы. 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.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов и экспериментальной части, выводов и списка литературы, включающего 155 наименований. Работа изложена на 206 страницах машинописного текста, содержит 109 рисунков, 41 схему и 22 таблицы.

Личный вклад автора. Автором лично выполнены синтезы всех исследованных медьфенилсилсесквиоксанов, проведена интерпретация их структурных и спектральных характеристик, а также осуществлён анализ и обобщение литературных данных по теме диссертации. Соискатель принимал непосредственное участие в обсуждении полученных результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Управление (супра)молекулярной структурой медьфенилсилсесквиоксанов

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

Объектами исследования были выбраны гетерометаллические медьфенилсилсесквиоксаны, содержащие ионы щелочных металлов, локализованные во внешнесферных позициях. Их повышенная доступность открывает возможность для координации мостиковых лигандов и, как следствие, для направленного формирования супрамолекулярных архитектур.

Для выявления закономерностей надмолекулярного структурирования была получена серия комплексов с ядерностью 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 межмолекулярных контактов с линкерами и, соответственно, приводить к образованию координационных полимеров.

Синтез медьфенилсилсесквиоксанов осуществляли по двухстадийной методике. На первой стадии проводили щелочной гидролиз фенилтриметоксисилана $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ в присутствии MOH ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), что приводило к *in situ* образованию соответствующих фенилсилоксанолятов щелочных металлов. На второй стадии полученные силоксаноляты вводили 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%.

По данным рентгеноструктурного анализа, каркас соединения **1** (рисунок 1, слева) включает макроциклический двенадцатичленный силсесквиоксанный лиганд, который инкапсулирует медьоксидный узел состава $(\text{Cu}_2\text{O}_2)_2$ в заторможенной конфигурации (рисунок 1, справа). Ионы лития занимают периферические позиции, формируя совместно с атомами меди два ортогональных линейных фрагмента $\text{Li} \cdots \text{Cu} \cdots \text{Cu} \cdots \text{Li}$ (рисунок 2, слева). Несмотря на внешнесферное расположение ионов лития, комплекс **1** не образует супрамолекулярную структуру. В связи с этим дальнейшие исследования были направлены на изучение соединений, включающих более крупные ионы щелочных металлов.

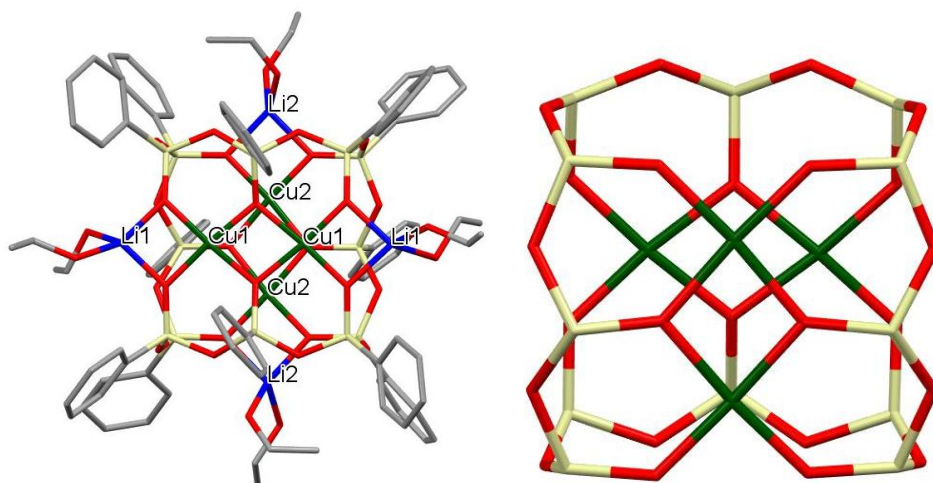


Рисунок 1. Молекулярная структура островного соединения $\{[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Li}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_8]\} \cdot \{[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Li}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_6(\text{H}_2\text{O})]\}$ **1** (слева), Si_{12} -силсесквиоксанный лиганд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

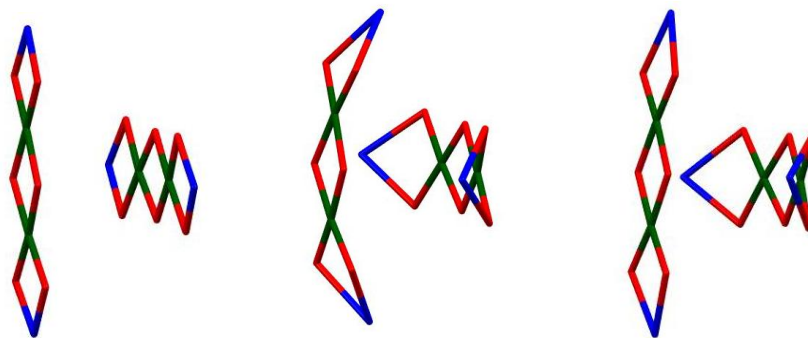


Рисунок 2. Линейные металлоксидные фрагменты в соединении $\{[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Li}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_8]\} \cdot \{[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Li}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_6(\text{H}_2\text{O})]\}$ **1** (слева). Цветовой код: зелёный Cu, красный O, синий Li. Изогнутые металлоксидные фрагменты в соединениях $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4]$ **3**, **6**, **7** (по центру). Линейный и изогнутый металлоксидные фрагменты 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 использовании различных сольватов и их комбинаций – этанол, ацетон, EtOH/MeCN, EtOH/ацетон, EtOH/диэтиловый эфир – была получена крупная группа Cu_4Na_4 -соединений, $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_6] \cdot 2\text{EtOH}$ **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%).

Комплексы **2-7** сохраняют структурный тип соединения **1**, однако замещение лития на натрий приводит к существенной структурной реорганизации. В соединениях **3**, **6** и **7** фрагменты $\text{Na} \cdots \text{Cu} \cdots \text{Cu} \cdots \text{Na}$ находятся в изогнутой конфигурации (рисунок 2, по центру). Исключение составляет соединение **4**, в котором организация этих фрагментов сохраняется линейной, как в соединении **1**, что свидетельствует о структурной нежесткости каркасного остова даже в пределах одного структурного типа. Для соединений **2** и **5** отмечено одновременное присутствие линейных и изогнутых металлоксидных фрагментов (рисунок 2, справа).

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

Это затруднение удалось преодолеть за счет привлечения сольвата с низкой стерической нагруженностью (воды). Были получены два 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%), формирующих одномерные координационно-полимерные цепи (рисунок 3) за счёт молекул воды, выступающих в роли мостиковых лигандов. В комплексах **8** и **9** одновременно присутствуют линейные и изогнутые металлоксидные фрагменты $\text{Na} \cdots \text{Cu} \cdots \text{Cu} \cdots \text{Na}$ (рисунок 2, справа).

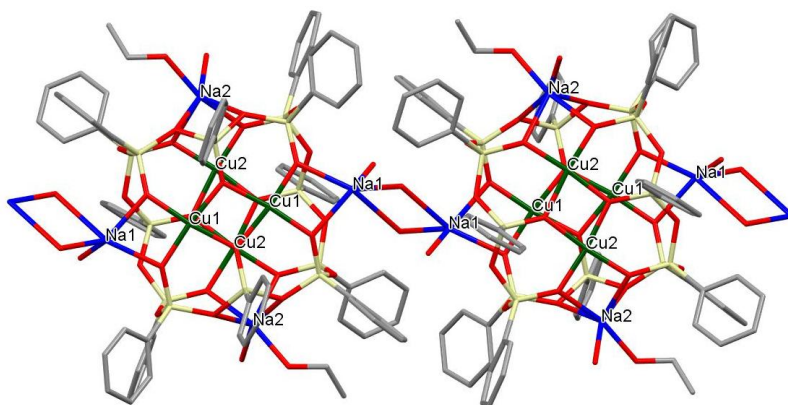


Рисунок 3. Фрагмент 1D координационного полимера в структуре соединения $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{EtOH}$ **8**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Na; серый, C.

Роль ионов калия в формировании координационных полимеров была исследована за счет синтеза Cu_4K_4 -комплексов **10-13**, полученных в различных сольватирующих системах (этанол, DMF/MeOH/EtOH, $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$, ацетон).

Все соединения по типу молекулярной геометрии аналогичны комплексам **1-9**, при этом три комплекса формируют протяженные структуры: $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_4]$ **10** (выход 68%), $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{DMF})_2(\text{MeOH})_{1.25}(\text{EtOH})_{0.5}]$ **11** (выход 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** (выход 60%), а комплекс $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{acetone})_8] \cdot 2(\text{acetone})$ **13** (выход 73%) характеризуется островной упаковкой. В соединениях **10-13** реализуются изогнутые металлооксидные фрагменты $\text{K} \cdots \text{Cu} \cdots \text{Cu} \cdots \text{K}$.

Было отмечено, что выбор сольватирующих лигандов определяет тип (над)молекулярной организации. Комплексы **10-11** формируют двумерные (2D) координационные полимеры, соединение **12** – одномерную (1D) структуру (рисунок 4).

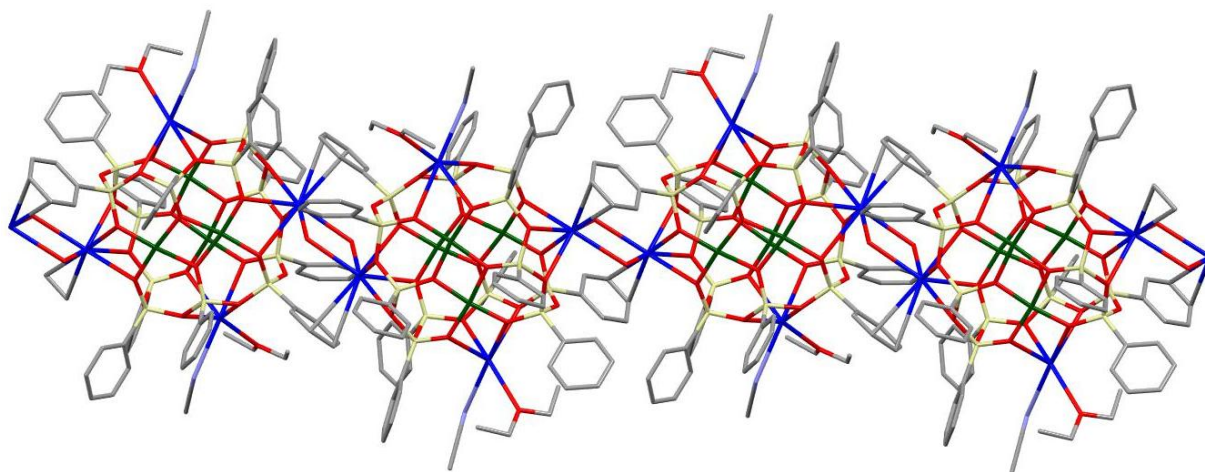


Рисунок 4. Фрагмент 1D координационного полимера в структуре $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{Et}_2\text{O})_2(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ **12**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, K; серый, C; сиреневый, N.

В линейном координационном полимере соединения **12** связывание соседних каркасных фрагментов осуществляется исключительно за счет контактов с участием ионов калия, сольватированных молекулами воды, что согласуется с результатами, отмеченными для соединений **8-9**. Катионы калия, координированные более объемными молекулами эфира, напротив, экранированы и не участвуют в межмолекулярных взаимодействиях.

Соединение **10** демонстрирует необычную архитектуру двумерного координационного полимера. Как показано на рисунке 5 (сверху), в плоском срезе 2D сетки отмечаются пустоты, при том, что в действительности координационный полимер **10** – тесно связанный. Это объясняется волнообразной упаковкой соседних каркасов в ортогональных направлениях (рисунок 5, снизу). Взаимное наложение волнообразных фрагментов приводит к формированию непористой «стежкообразной» структуры. Можно отметить, что в соединениях **10** и **12** также реализуются полусэндвичевые контакты между ионом калия в одном каркасе и фенильной группой у соседнего каркаса.

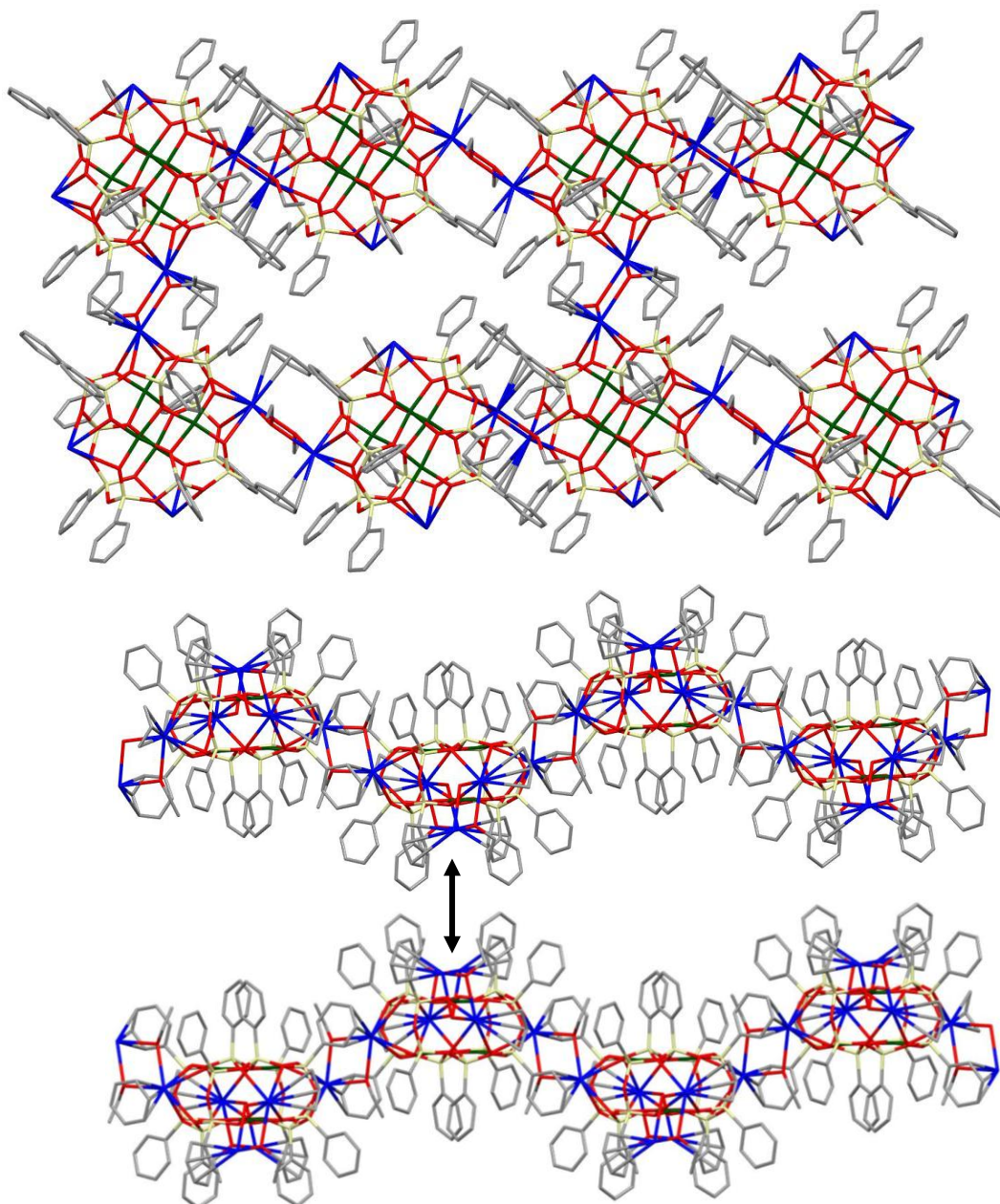


Рисунок 5. Фрагмент «стежкового» 2D координационного полимера в структуре $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_4]$ **10** (сверху); два волнообразных 1D фрагмента, образующих «стежковую» структуру; общий каркас для двух волнообразных фрагментов показан стрелкой (снизу). Нижний фрагмент повернут на 90° относительно верхнего для наглядности. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, K; серый, C.

Соединение **11** формирует классический двумерный (2D) координационный полимер (рисунок 6). В отличие от комплекса **10**, каждый каркас в плоском срезе структуры **11** связан с

соседними каркасами, причем реализуются контакты через кислородные мостики обоих типов растворителей – диметилформамида и этанола.

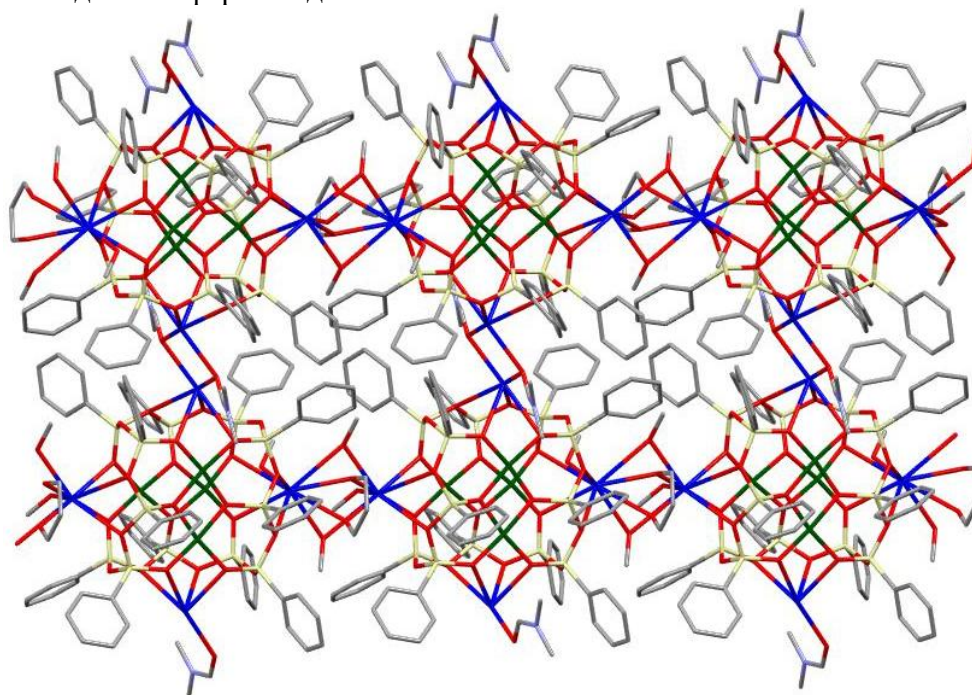


Рисунок 6. Фрагмент сетчатого 2D координационного полимера в структуре $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{K}_4\text{Cu}_4(\text{DMF})_2(\text{MeOH})_{1.25}(\text{EtOH})_{0.5}]$ **11**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, K; серый, C; сиреневый, N.

Комплекс **13** характеризуется дискретной островной структурой. Экранирование каждого иона калия двумя молекулами ацетона препятствует образованию межкаркасных контактов и, как следствие, подавляет супрамолекулярную агрегацию.

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**. Однако типы координационных полимеров различаются: комплексы **14-16** формируют «стежковый» тип упаковки, аналогичный описанному для соединения **10**, а соединение **17** образует классическую сетчатую 2D-структуру.

Межмолекулярные взаимодействия в **14-17** реализуются, как и в случае калийсодержащих аналогов **10** и **12**, за счёт полусэндвичевых контактов $\text{Rb} \cdots \text{Ph}$. Дополнительную стабилизацию обеспечивают координационные связи между ионами рубидия и молекулами сольвата (две молекулы этанола в **14-15**; две молекулы DMF в **16**). В соединении **17** связующими фрагментами выступают две молекулы ацетона и система из трёх молекул ацетона и половины молекулы воды.

Исследование синтезированных Cu_4Cs_4 -комплексов $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cs}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_4]$ **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%) выявило, что соединения реализуют тип каркаса, идентичный комплексам **1-17**. Существенные различия наблюдаются в типах возникающих координационных полимеров. Комплекс **18** формирует «стежковый» координационный полимер, аналогичный соединениям **10** и **14-16**. Межкаркасные взаимодействия реализуются за счёт полусэндвичевых контактов $\text{Cs} \cdots \text{Ph}$ и координации ионов цезия с мостиковыми молекулами этанола.

Комплекс **19** формирует необычный двумерный координационный полимер (рисунок 7, сверху) за счёт межмолекулярных контактов $\text{Cs} \cdots \text{Ph}$ и $\text{Cs} \cdots \text{O}$. Как показано на рисунке 7 (сверху), плоский срез координационного полимера содержит пористые фрагменты, при этом их расположение отличается от «стежковых» полимеров **10**, **14-16** и **18** (рисунок 6). Этот эффект

обусловлен тем, что период волны в структуре **19** увеличен («длинностежковая» архитектура), а их расположение носит несимметричный характер по сравнению с **10**, **14-16** и **18**.

В соединениях **14-17** и **18-19** реализуются изогнутые металлооксидные 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.

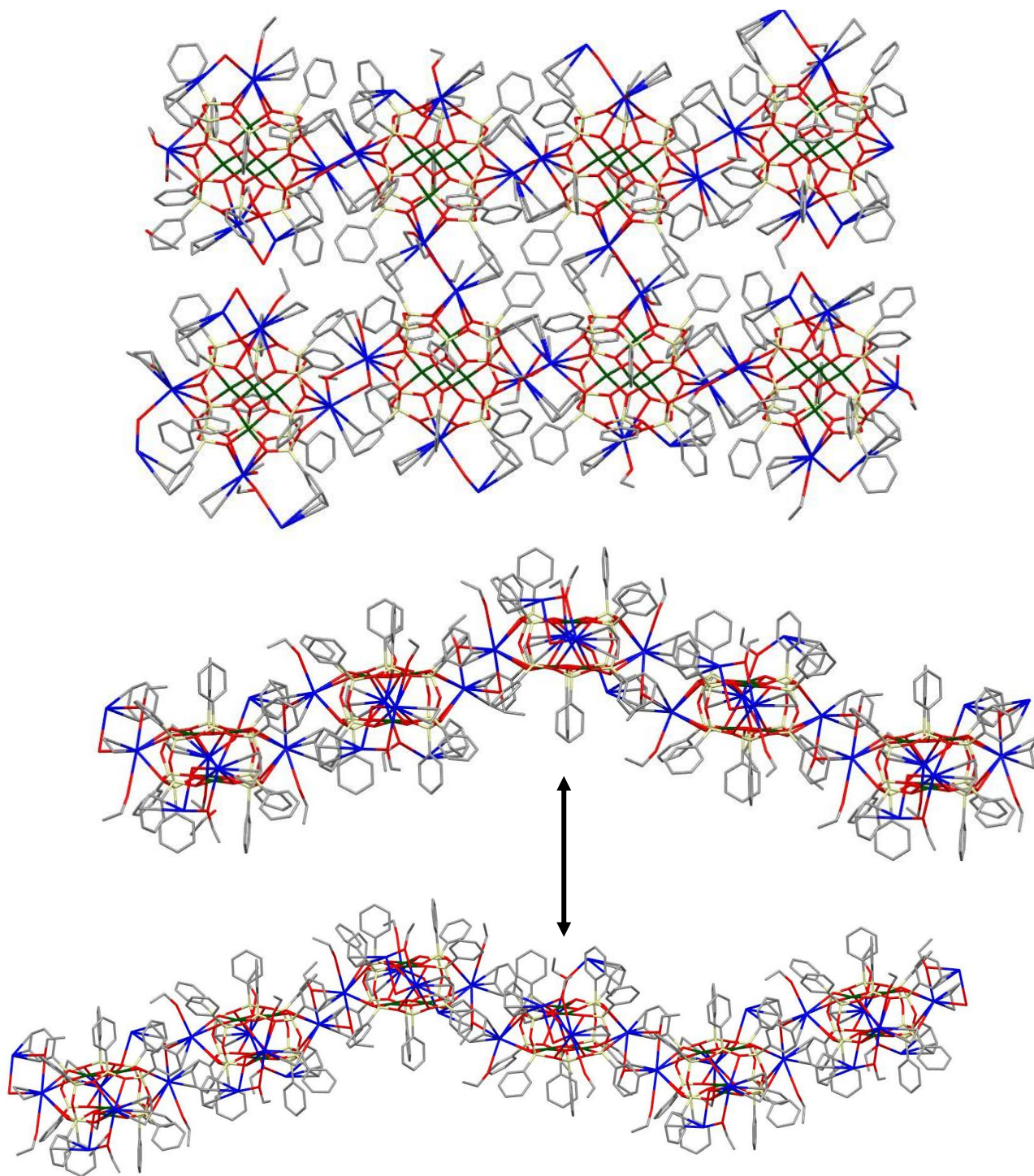


Рисунок 7. Фрагмент 2D «длинностежкового» координационного полимера в структуре $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cs}_4\text{Cu}_4(\text{EtOH})_{4.75}] \cdot \text{EtOH}$ **19** (сверху); два волнообразных 1D фрагмента, образующих «длинностежковую» структуру в **19**; общий каркас для ортогональных волновых фрагментов показан стрелкой. Нижний фрагмент повернут на 90° относительно верхнего для наглядности (снизу). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Cs; серый, C.

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

На следующем этапе была изучена возможность замены катионов щелочных металлов на четвертичные аммониевые катионы: обменная реакция медьрубидийсилсесквиоксана с BzMe_3NCl приводит к образованию соединения $[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Rb}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2]$ **20** (выход 43%). Введение объёмного органического катиона принципиально изменяет тип архитектуры: в отличие от рубидийсодержащих комплексов **14-17**, формирующих координационные полимеры, соединение **20** имеет дискретное (0D) строение (рисунок 8). Структурные изменения затрагивают и молекулярную архитектуру каркаса: вместо двенадцатизвенного макроциклического лиганда ($\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24}$), входящего в состав **14-17**, в комплексе **20** реализуются два гексазвенных лиганда ($\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12}$), а конфигурация медьоксидного остова $(\text{Cu}_2\text{O}_2)_2$ изменяется с заторможенной на заслоненную.

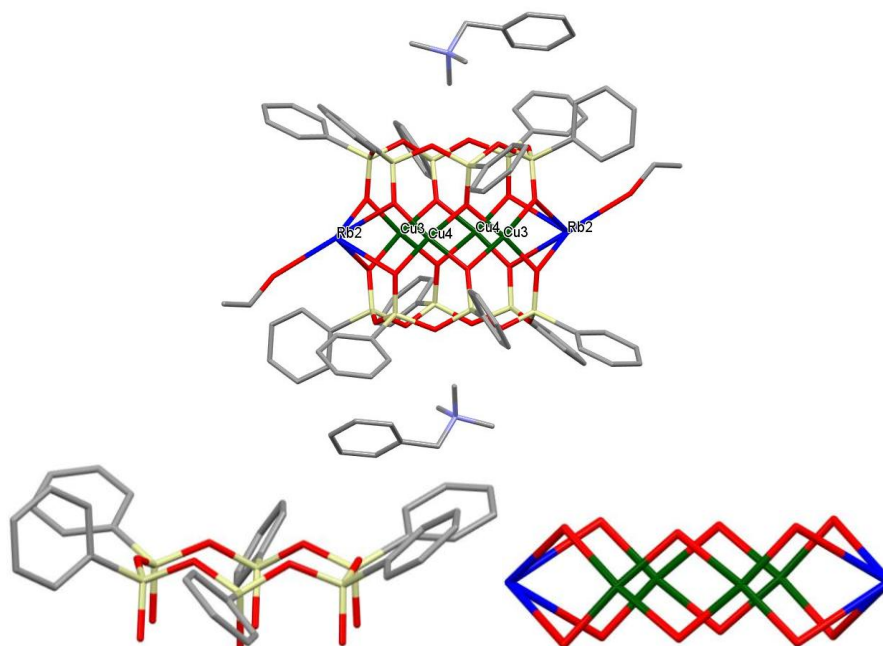


Рисунок 8. Молекулярное строение комплекса $[(\text{BzMe}_3\text{N})_2\text{Rb}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{EtOH})_2]$ **20** (сверху); силсесквиоксанный лиганд ($\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12}$) (снизу, слева) и медьоксидный фрагмент (снизу, справа) в **20**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Rb; серый, C; сиреневый, N.

Введение четвертичных аммониевых катионов оказалось удобным подходом к каркасным медьфенилсилсесквиоксанам с различными ионами щелочных металлов. Были синтезированы комплексы $[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Rb}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{H}_2\text{O})_{2.5}] \cdot 2\text{EtOH}$ **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%), $[(\text{Et}_4\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{DMF}$ **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%). Для всех соединений, как и для комплекса **20**, реализуется островной тип кристаллической упаковки. Показательно, что даже наличие воды – соединения с низкими стерическими параметрами – в структурах **21** и **22** не приводит к формированию координационных полимеров. Характерной особенностью соединений **20-27** является локализация аммониевых катионов по краун-эфирным положениям циклических силсесквиоксанных лигандов за счёт образования межмолекулярных водородных связей $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$.

2. Комплексообразование медьфенилсилсесквиоксанов с донорными N,O- и N,N-лигандами

2.1 Комплексообразование с донорными N,O-лигандами

Для медьфенилсилсесквиоксанов, содержащих ионы щелочных металлов, обсуждавшихся в разделе 1, была исследована возможность координации ионов меди и щелочного металла различными центрами N,O-лигандов. При комплексообразовании литийсодержащего медьфенилсилсесквиоксана с 8-оксихинолином было получено соединение $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Li}_2\text{hq}_2(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH}$ **28**, в котором реализуется следующий тип связывания: гидроксильная группа лиганда металлируется ионом лития, а атом азота координируется с ионом меди (рисунок 9, сверху, справа).

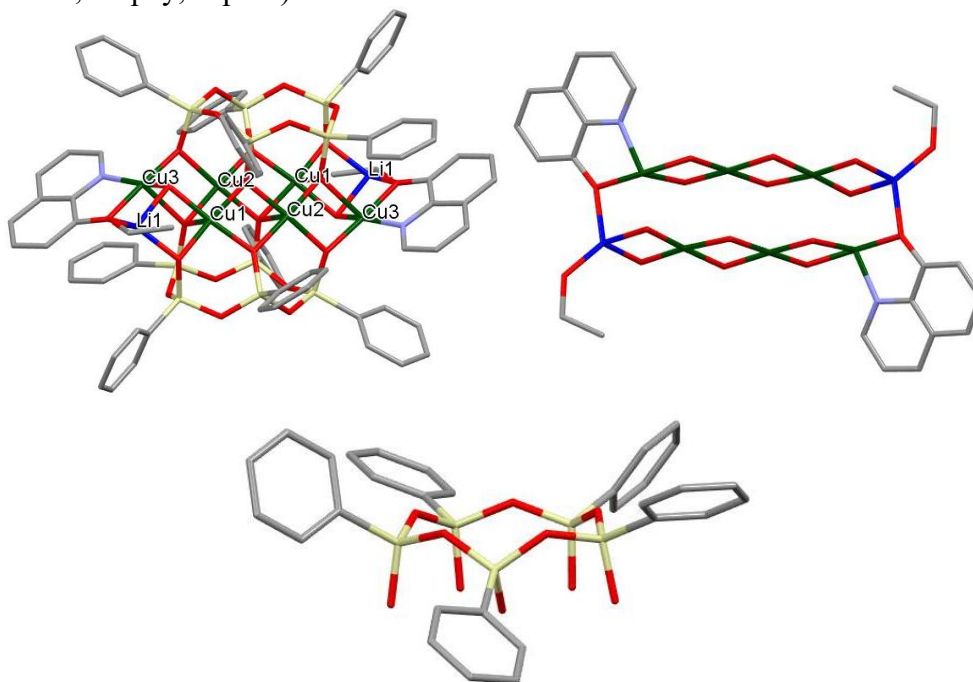


Рисунок 9. Молекулярная структура комплекса $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Li}_2\text{hq}_2(\text{EtOH})_2] \cdot \text{EtOH}$ **28** (сверху, слева). Центральный медьоксидный фрагмент Cu–Cu–Cu–Li в **28** (сверху, справа). Силсесквиоксанный лиганд $[\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10}]$ в **28** (снизу). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Li; серый, C; сиреневый, N.

Соединение **28** (и его аналог с 5,7-дибромидо-8-оксихинолином, 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**) формирует каркас в виде скошенного сэндвича (рисунок 9, сверху, слева). В структуру входит центральное металлооксидное ядро, с двумя линейными $\text{Cu} \cdots \text{Cu} \cdots \text{Cu} \cdots \text{Li}$ фрагментами, координированными двумя циклическими силсесквиоксанными $[\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10}]$ лигандами (рисунок 9, снизу). Два противоположно расположенных атома меди и лития дополнительно координированы N,O-лигандами.

Переход к натрийсодержащим комплексам 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%). Комплексы **30-32** (с 8-оксихинолином и его 5-хлор- и 5,7-дибромзамещёнными производными, соответственно) образуют дискретные (0D) молекулярные структуры, аналогичные соединениям **28-29**. При этом, комплекс **33** (аналог соединения **32**, но содержащий этанол вместо ацетона) образует 1D координационный полимер (рисунок 10). Межмолекулярные взаимодействия реализованы за счет контактов ионов натрия в одном каркасе и бромид-анионов в N,O-лиганде соседнего каркаса.

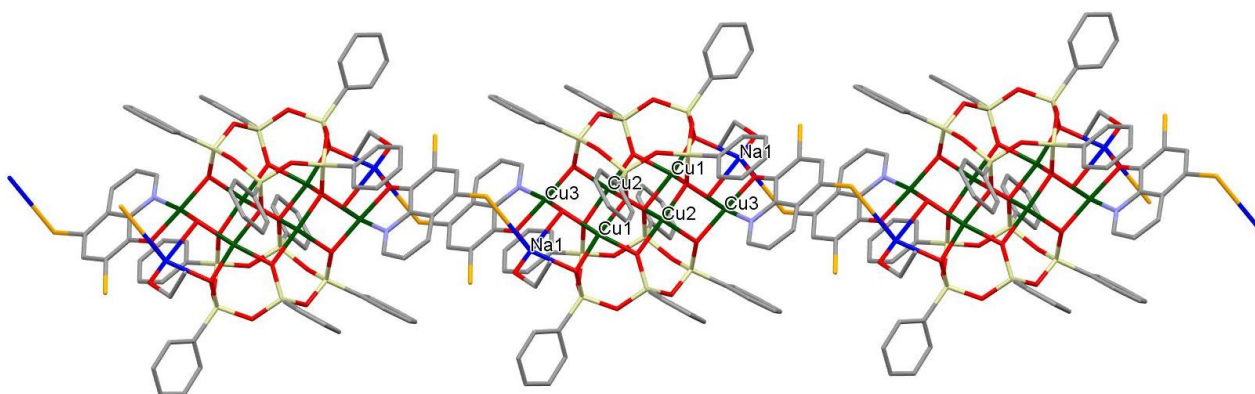


Рисунок 10. 1D координационный полимер в структуре $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2(\text{Br}_2\text{-hq})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 4\text{EtOH}$ **33**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, Na; серый, C; сиреневый, N; песочный, Br.

Примечательно, что калийсодержащие аналоги $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{K}_2(\text{hq})_2(\text{EtOH})_2]$ **34** (выход 37%), $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{K}_2(\text{Br}_2\text{-hq})_2(\text{Me}_2\text{CO})_4] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ (выход 39%) **35** и $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{K}_2(\text{I}_2\text{-hq})_2] \cdot 1/6\text{MeOH}$ **36** (выход 33%) во всех случаях образуют координационные полимеры.

В соединении **34**, содержащем незамещенные 8-оксихинолиновые лиганды, формирование надмолекулярной структуры происходит за счёт полусэндвичевых контактов катионов калия в одном каркасе с фенильными кольцами соседних каркасов (аналогично вышеописанным калийсодержащим соединениям **10** и **12**). В результате образуется сетчатый 2D координационный полимер (рисунок 11).

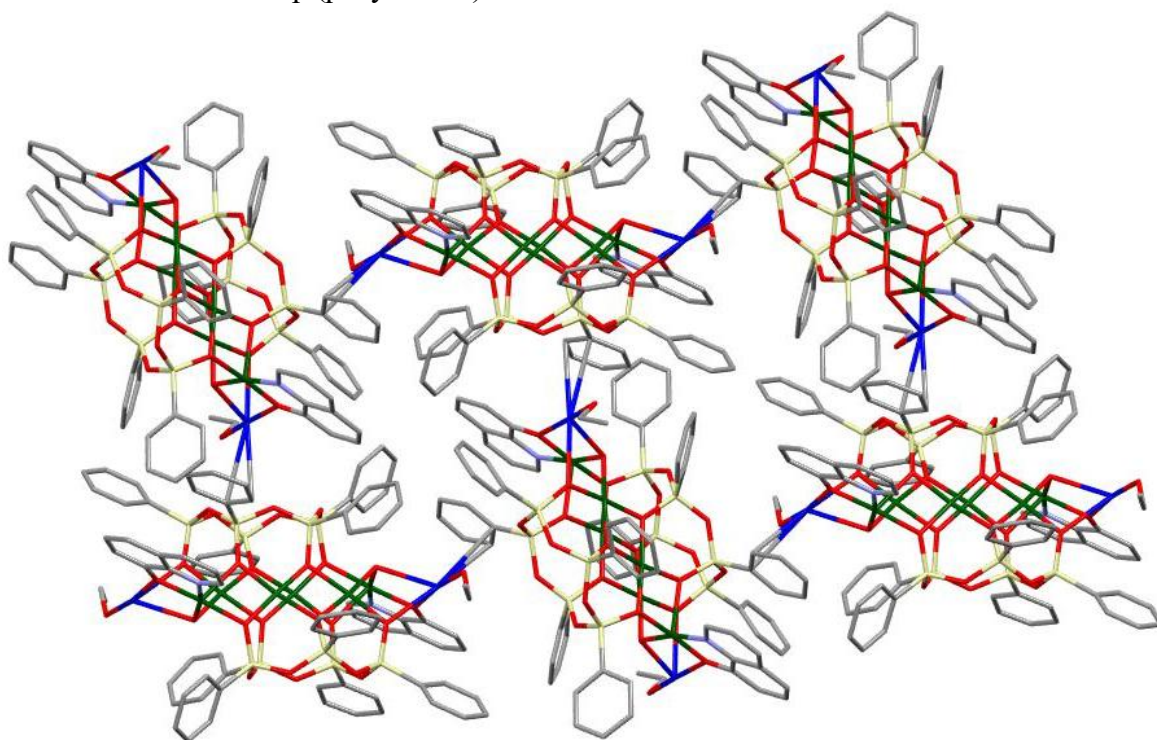


Рисунок 11. Структура 2D координационного полимера в соединении $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{K}_2(\text{hq})_2(\text{EtOH})_2]$ **34**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, K; серый, C; сиреневый, N.

5,7-дибром-8-оксихинолин-содержащий комплекс **35** формирует линейный 1D координационный полимер за счёт межмолекулярных контактов $\text{K} \cdots \text{Br}$, как в случае Cu_6Na_2 -соединения **33**. Большой размер иона щелочного металла в **35** позволяет наблюдать также и внутримолекулярные $\text{K} \cdots \text{Br}$ контакты.

5,7-дийод-8-оксихинолин-содержащий комплекс **36** демонстрирует необычный для каркасных металлосилесквиоксанов тип пористой трёхмерной структуры (рисунок 12), формирующейся за счёт краун-эфирных контактов между катионами калия одного каркаса и силоксановыми кольцами лигандов соседнего каркаса.

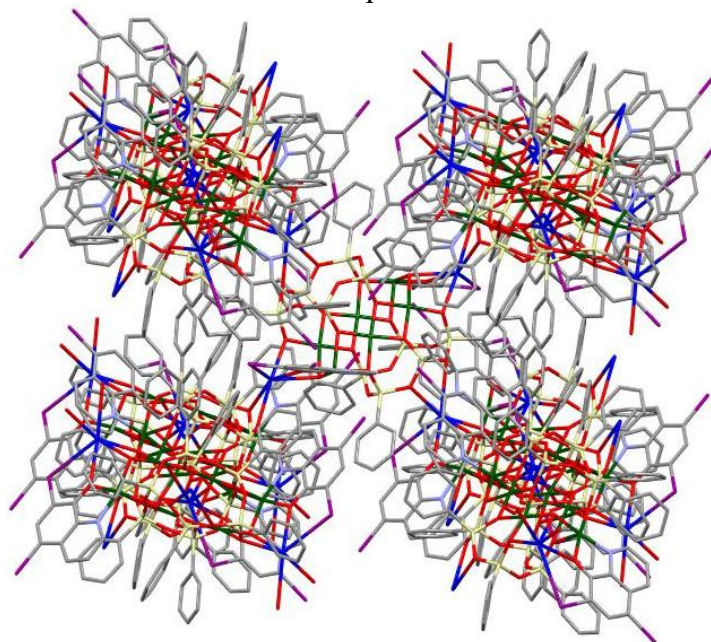


Рисунок 12. Структура 3D координационного полимера в соединении $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{K}_2(\text{I}_2\text{-hq})_2] \cdot 1/6\text{MeOH}$ **36**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; синий, K; серый, C; сиреневый, N; фиолетовый, I.

2.2 Комплексообразование с донорными N,N-лигандами

Были исследованы реакции самосборки медьфенилсилесквиоксанов в присутствии донорных N,N-лигандов, различающихся стерическими характеристиками: этилендиамина, 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина, батофенантролина и неocupроина. Синтез всех соединений проводили в среде ацетона, который выполняет двойную функцию – реакционной среды и координирующего лиганда.

Были получены: Cu_4 -комплекс $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_4(\text{en})_2] \cdot (\text{acetone})_2$ **37** (выход 40%), три типа Cu_6 -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** (выход 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** (выход 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** (выход 14%) и ионный комплекс с суммарной нуклеарностью Cu_6Na_2 $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Cu}_4\text{Na}_2(\text{acetone})_2][\text{Cu}(\text{neo})_2]_2$ **41** (выход 19%).

Молекулярная структура комплекса **37** (рисунок 13) представляет собой каркас, в котором два иона меди(II) центрального Cu_4O_6 пояса связаны только с силесквиоксановыми лигандами, а два противоположащих иона меди(II) дополнительно координированы этилендиаминовыми лигандами. Строение силесквиоксановых лигандов в комплексе **37** необычно: это $[\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11}]^{2-}$ -фрагменты, образованные двумя конденсированными тетрамерными циклами.

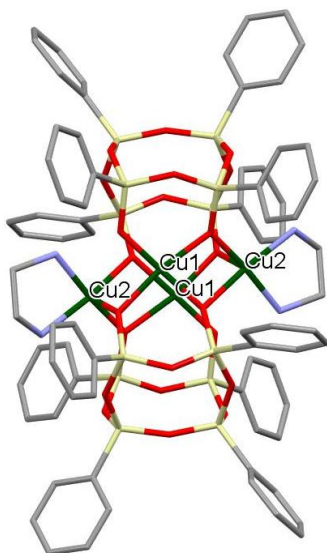


Рисунок 13. Молекулярная структура комплекса $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_4\text{En}_2] \cdot (\text{acetone})_2$ **37**. Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N.

Комплексы с N,N-лигандами – 2,2'-бипиридином **38**, 1,10-фенантролином **39** и батофенантролином **40** – характеризуются идентичным типом каркасной архитектуры (рисунок 14, сверху). Структура образована двумя линейными фрагментами $\text{Cu} \cdots \text{Cu} \cdots \text{Cu}$, формирующими гексаядерный пояс, заключённый между двумя циклическими $[\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10}]$ силесесквиоксановыми лигандами. Электронейтральность комплексов **38–40** реализуется за счет присутствия двух дополнительных анионов, природа которых варьируется: в комплексе **38** – это две гидроксильные группы; в **39** – два ацетат-иона, *in situ* образующиеся при окислении этанола; в **40** – два бутоксид-аниона (OBu^-), возникающие при депротонировании 1-бутанола (этанол и 1-бутанол использовались как дополнительные сольваты при синтезе). Соединение **39** формирует протяженную лестничную структуру (рисунок 14, снизу) за счет π - π -стэкинга 1,10-фенантролиновых лигандов.

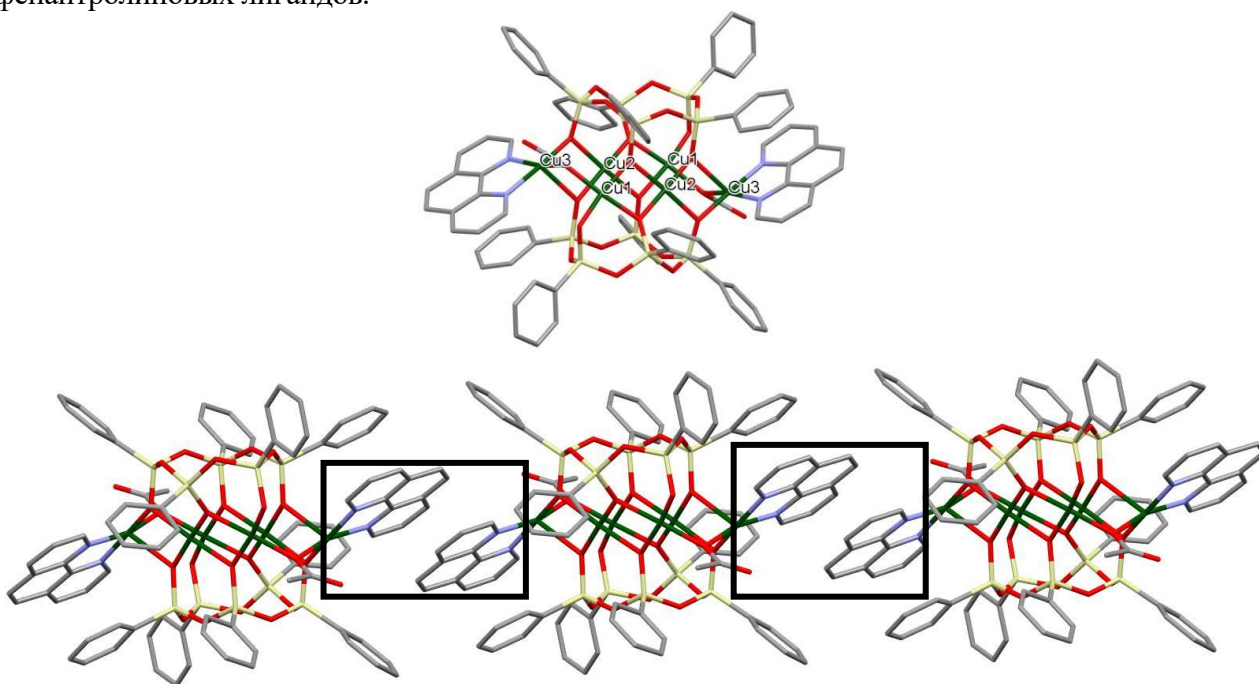


Рисунок 14. Молекулярная структура комплекса $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_2(\text{phen})_2] \cdot (\text{acetone})_3$ **39** (сверху). Супрамолекулярная структура комплекса $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Cu}_6(\text{OAc})_2(\text{phen})_2] \cdot (\text{acetone})_3$ **39** реализующего π - π стэкинговые взаимодействия (снизу). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N.

В соединении **41** наличие дополнительных (по сравнению с 1,10-фенантролином) метильных групп в неocupроиновых лигандах препятствует их непосредственной координации к металлокаркасу. Вместо этого происходит образование двух внешнесферных катионных фрагментов $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{neo})_2]^+$, сопровождающееся восстановлением Cu(II) до Cu(I) (рисунок 15). Каркасная часть комплекса **41** с нуклеарностью Cu_4Na_2 выполняет функцию дианиона, аналогично соединениям **20-27**.

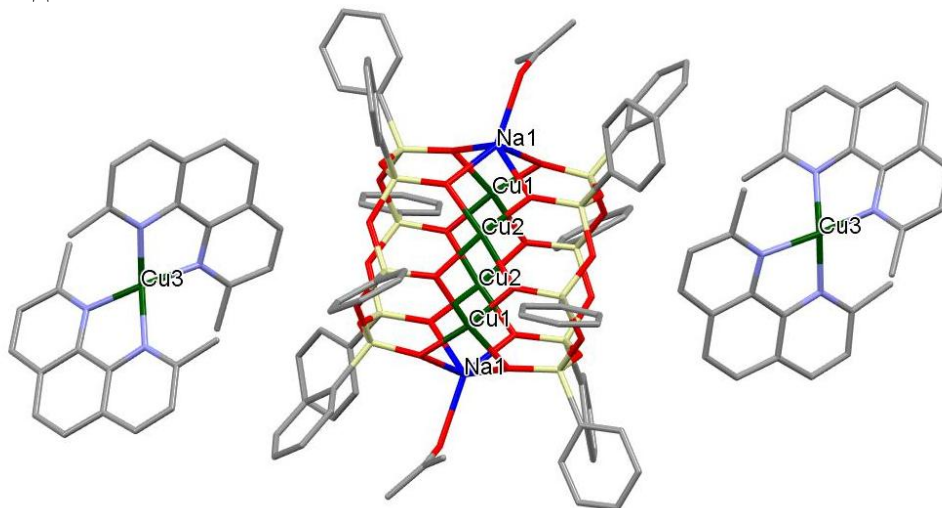


Рисунок 15. Молекулярная структура комплекса $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Cu}_4\text{Na}_2(\text{acetone})_2][\text{Cu}(\text{neo})_2]_2$ **41**. Цветовой код: зелёный, Cu; синий, Na; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N.

3. Карбоксилатные производные медьфенилсилсесквиоксанов

В продолжение исследований, посвященных использованию различных типов растворителей для получения каркасных комплексов представленных в разделе 2, был также изучен потенциал применения толуола для получения каркасных медьсилсесквиоксанов. Однако выделить монокристаллы целевого соединения в исходной системе нам не удалось, и для преодоления этого затруднения была применена комбинация дополнительных сольватов с высокой координирующей способностью – пиридина и диметилформамида. В результате был получен комплекс $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2][\text{PhCOO}]_4\text{Cu}_7(\text{PhCH}_2\text{OH})(\text{Py})(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{DMF}$ **42** (выход 10%) (рисунок 16). Формирование соединения **42** сопровождается самопроизвольным окислением толуола как до бензилового спирта (мягкое окисление), так и до бензойной кислоты (глубокое окисление).

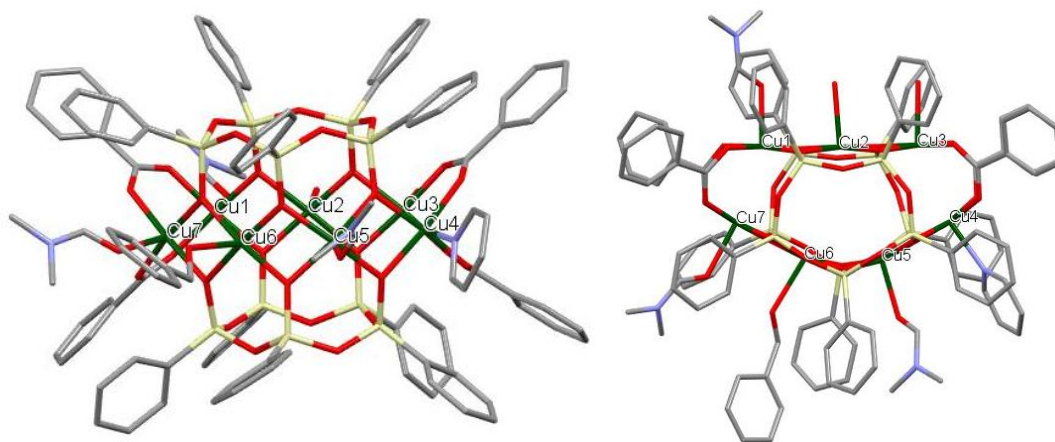


Рисунок 16. Молекулярная структура комплекса $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2][\text{PhCOO}]_4\text{Cu}_7(\text{PhCH}_2\text{OH})(\text{Py})(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{DMF}$ **42** вид сбоку (слева), вид сверху (справа). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N.

В результате, соединение **42** демонстрирует высокое лигандное разнообразие и включает лиганды шести различных типов: два силсесквиоксановых, четыре бензоатных, бензиловый спирт, пиридин, диметилформамид и воду.

Необычная нуклеарность соединения **42**, Cu₇, достигается за счет присутствия двух фрагментов: линейного, включающего три атома меди, и изогнутого тетраядерного (рисунок 17, слева). В свою очередь циклические [(Ph₅Si₅O₁₀)₂] силсесквиоксановые лиганды в структуре **42** реализуют ранее не отмечавшуюся вогнутую «сердцевидную» геометрию (рисунок 17, справа), принципиально отличающуюся от пентамерных лигандов в структурах **28-36** и **38-40**.

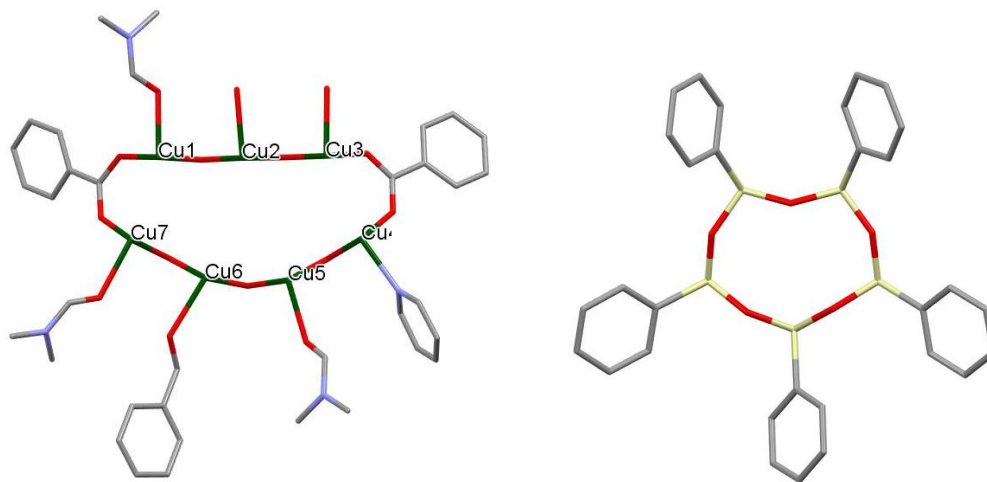


Рисунок 17. Расположение ионов меди и их лигандное обрамление в [(Ph₅Si₅O₁₀)₂][PhCOO]₄Cu₇(PhCH₂OH)(Py)(DMF)₃(H₂O)₂ · DMF **42** (слева). Si₅-лиганд в **42** (справа). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C; сиреневый, N.

Был предложен более контролируемый метод синтеза соединений со структурным типом комплекса **42** (с использованием бензойной кислоты как реагента), что позволило получить каркасы [(Ph₅Si₅O₁₀)₂][PhCOO]₄Cu₇(DMSO)₂(EtOH)₄ **43** (выход 36%), и [(Ph₅Si₅O₁₀)₂][PhCOO]₄Cu₇(EtOH)₆ **44** (выход 54%).

Развитие этого «карбоксилатного» подхода, за счет использования ацетата меди(II) как источника ацетатных структурных звеньев, привело к получению комплекса [(Ph₄Si₄O₈)₂Cu₆(MeCOO)₄(EtOH)₄(MeCN)_{0.25}]·0.5(Me₂CO) **45** (выход 21%) (рисунок 18, сверху, слева). Как и в случае соединения **42**, кристаллизация соединения **45** в исходной смеси сольватов оказалась неэффективной и потребовала применения дополнительных растворителей с высокой координирующей способностью - ацетонитрила и ацетона. В структуру комплекса **45** входит центральный пояс Cu₆, координированный двумя тетрамерными силсесквиоксановыми лигандами и четырьмя ацетат-анионами, а также тройной набор дополнительных лигандов – этанол, ацетон, ацетонитрил.

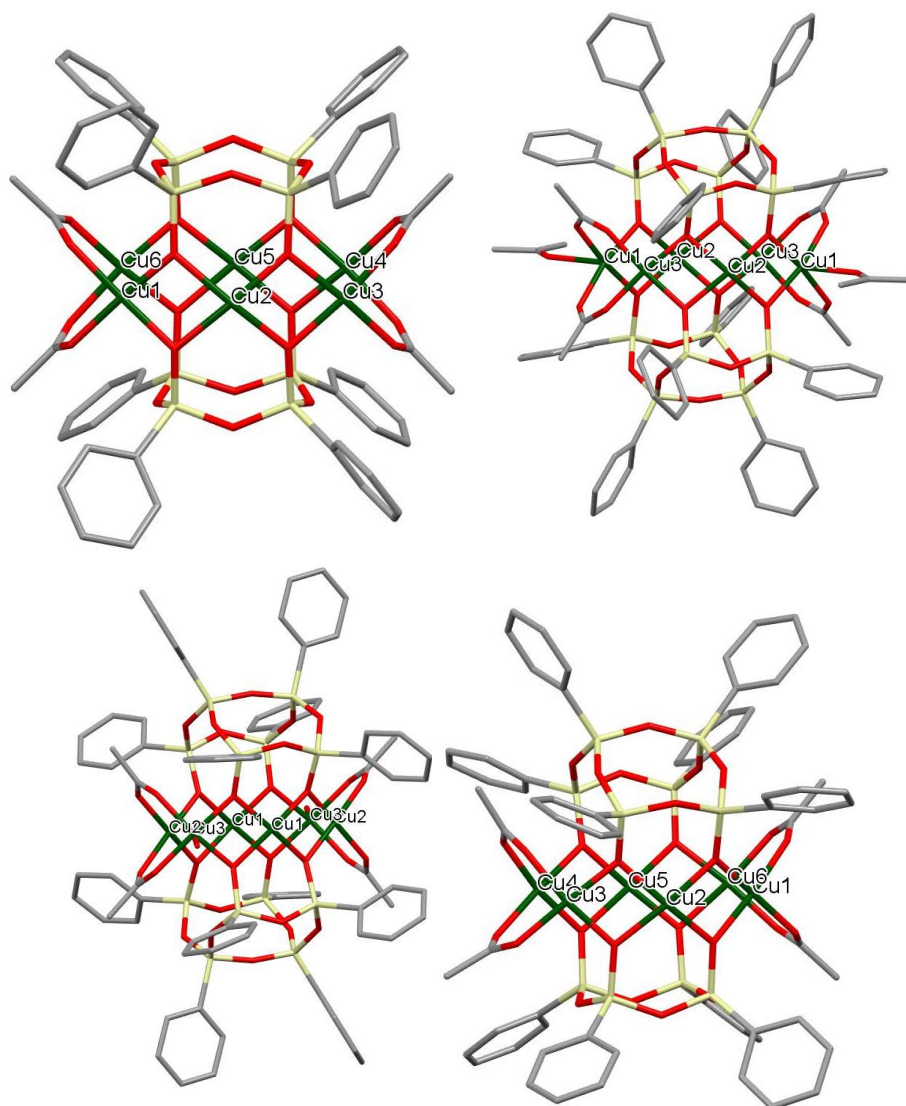


Рисунок 18. Молекулярная структура комплексов $[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{EtOH})_4(\text{MeCN})_{0.25}] \cdot 0.5(\text{Me}_2\text{CO})$ **45** и $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{MeCN})_2(\text{Me}_2\text{CO})_2] \cdot 0.5(\text{Me}_2\text{CO})$ **46** (сверху). Молекулярная структура комплексов $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ **47** и $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{EtOH})_4] \cdot [(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)\text{Cu}_6(\text{MeCOO})_4(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})]$ **48** (снизу). Цветовой код: зелёный, Cu; жёлтый, Si; красный, O; серый, C.

На следующем этапе была исследована возможность более удобного получения структурного аналога соединения **45**, без привлечения сложной комбинации сольватов. Проведение синтеза в системе ацетонитрил/ацетон 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** (выход 38%) (рисунок 18, сверху, справа). Несмотря на сохранение основных структурных параметров, характерных для соединения **45** (сэндвичевый тип строения, нуклеарность Cu_6 и наличие четырёх ацетатных лигандов), комплекс **46** принципиально отличается топологией силсесквиоксанных лигандов. В структуру **46** входят два Si_6 -лиганда, из двух конденсированных тетрамерных силоксановых фрагментов.

Проведение синтеза в среде ацетонитрила в качестве единственного растворителя 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** (выход 31%) (рисунок 18, снизу, слева).

В свою очередь, использование этанола в качестве реакционной среды 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**

(выход 39%) (рисунок 18, снизу, справа). В этом соединении присутствуют оба выше указанных типа лигандов: Si₄-циклический (как в **45**) и Si₆-конденсированный (как в **46-47**).

Наконец, проведение синтеза в ДМФА позволило получить комплекс [(Ph₄Si₄O₈)₂Cu₆(MeCOO)₄(DMF)₄]·2DMF **49** (выход 59%). Структура **49** полностью аналогична комплексу **45**.

4. Каталитические свойства медьфенилсилсесквиоксанов

4.1 Окисление алканов и циклоалканов

Была исследована каталитическая активность ряда комплексов **25-27** и **37** (1 мкмоль) в окислении газообразных алканов (C₂–C₄, 2-3 атм) пероксидом водорода (50% водн., 5 ммоль) в MeCN при 50°C (рисунок 19). Было изучено влияние трифторуксусной кислоты (ТФУ, 20 мкмоль) в качестве промотора.

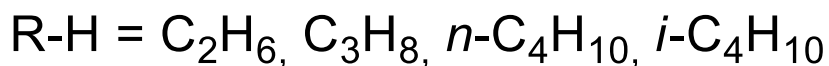
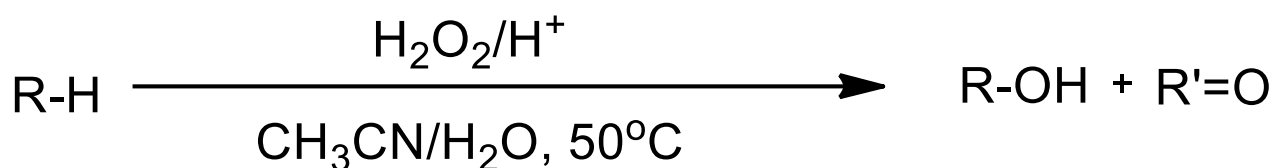


Рисунок 19. Схема окисления газообразных алканов пероксидом водорода в присутствии катализаторов **25-27**, **37**.

Установлено, что реакционная способность алканов возрастает с увеличением длины цепи, а также определяется наличием третичных С–Н-связей. Наименее активный субстрат – этан, окисляется до этанола, ацетальдегида и уксусной кислоты с суммарным выходом 2.5% (TON = 35). Наибольшую активность проявили комплексы **25** и **37**, причём катализатор **25** эффективен даже в отсутствие ТФУ. Увеличение времени реакции с 4 до 20 ч инициирует процессы глубокого окисления, что приводит к снижению суммарного выхода первичных кислородсодержащих продуктов.

Основными продуктами реакции окисления пропана пероксидом водорода являлись изопропанол и ацетон, что свидетельствует о селективной атаке вторичных С–Н связей. Для комплекса **26** добавление ТФУ позволило достичь суммарного выхода продуктов 10% за 4 ч. Наибольший выход продуктов 11,3% (TON = 236) за 4 ч был достигнут с использованием катализатора **37** и ТФУ.

При окислении н-бутана основными продуктами являются 2-бутанол и 2-бутанон. Максимальный выход (12%, TON = 168) достигнут для комплекса **27**, а для комплекса **25** была отмечена активность и в отсутствие кислотного промотора. Увеличение времени реакции с 4 до 20 ч приводит к росту суммарного выхода продуктов.

Наиболее эффективно окисление изобутана, субстрата, содержащего третичный атом углерода. Суммарный выход продуктов составил 16% (TON = 227) за 4 ч для комплекса **26** и 15.5% (TON = 217) за 20 ч для комплекса **37**; основным продуктом является *трет*-бутанол.

Исследование окисления циклогексана (0.46 М) пероксидом водорода (50% водн., 2 М) (рисунок 20) в присутствии медьсодержащих катализаторов **13** (1·10⁻³ М), **25-27**, **30**, **37**, **44**, **49** (5·10⁻⁴ М) показало, что процесс более эффективен в присутствии другого типа кислотного промотора (HNO₃, 0.02-0.05 М). Наиболее активны катализаторы **25** (суммарный выход спирта и кетона 35%, TON = 320), **44** (32%), **27** (30%) и **26** (27%).

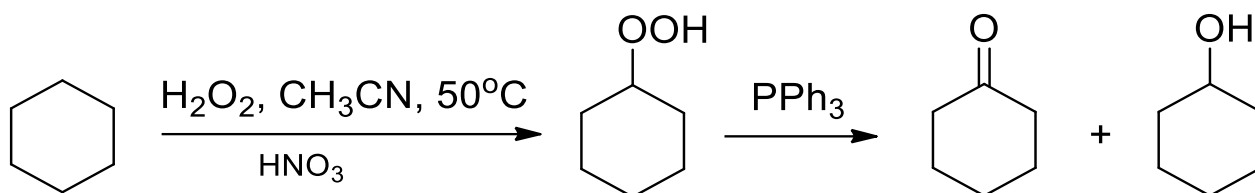


Рисунок 20. Схема окисления циклогексана пероксидом водорода в присутствии катализаторов **13**, **25-27**, **30**, **37**, **44**, **49**.

4.2 Окисление спиртов

Изучена каталитическая активность ряда медьсодержащих комплексов **13** ($1 \cdot 10^{-3}$ М), **25-27**, **30**, **37**, **44**, **49** ($5 \cdot 10^{-4}$ М) в реакции окисления вторичных спиртов до соответствующих кетонов *tert*-бутилгидропероксидом (70% водн., 1.5 М) при 50°C в ацетонитриле (рисунок 21). Установлено, что наибольшую эффективность проявляют комплексы **25**, **26** и **27**, обеспечивающие 98% выход ацетофенона при окислении 1-фенилэтанола (0.5 М) за 5 часов. Для комплексов **13** и **49** показано, что эффективно использование кислотного сокатализатора (HNO_3 , 0.02 М для **13**, 0.05 М для **49**), которое позволяет достичь выхода целевого кетона 96% за 5 и 8 часов соответственно.

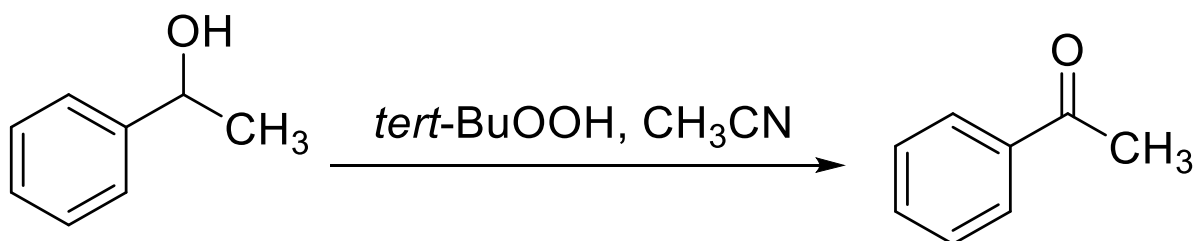


Рисунок 21. Схема окисления ацетофенона *tert*-BuOOH в присутствии катализаторов **13**, **25-27**, **30**, **37**, **44**, **49**.

Катализируемое окисление алифатических спиртов (циклогексанола, 2-гексанола, 2-гептанола) приводит к соответствующим кетонам с выходами 40-76%.

4.3 Карбоксилирование алканов

Была изучена каталитическая активность соединений **25-27** и **37** (2 мкмоль) в реакции карбоксилирования газообразных алканов (этана, пропана, *n*-бутана, изобутана: 2 атм, 1.1 ммоль) в мягких условиях (CH_3CN , 60°C, 4 ч в системе CO (20 атм)/ H_2O (2.0 мл)/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1.20 ммоль), рисунок 22). Процесс приводит к селективному образованию карбоновых кислот C_{n+1} (основные продукты внедрения CO) и, в меньшей степени, кислородсодержащих производных C_n .

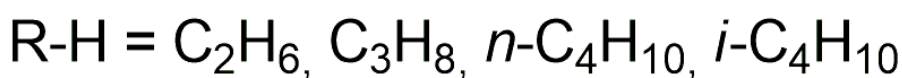
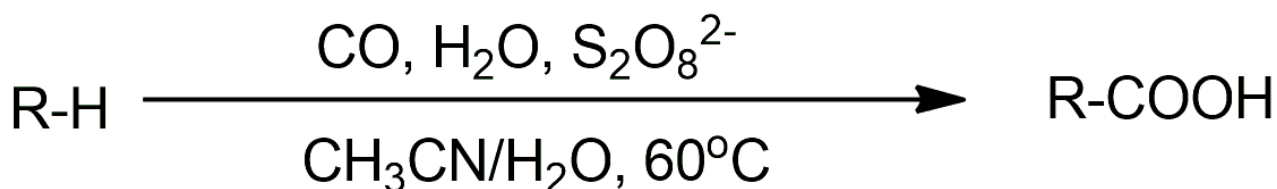


Рисунок 22. Схема карбоксилирования газообразных алканов в присутствии катализаторов **25-27**, **37**.

Установлено, что эффективность катализа зависит от структуры субстрата. Для карбоксилирования этана максимальный выход пропионовой кислоты (13.7%, TON = 75)

отмечен для катализатора **26**. В случае пропана основным продуктом является образуется изомасляная кислота; наилучшие показатели (выход 23.6%, селективность 82.8%) отмечены в случае использования комплекса **25**.

Наибольшая эффективность зафиксирована для н-бутана в присутствии комплекса **25**, содержащего внешнесферные катионы PhMe_3N^+ . Суммарный выход карбоновых кислот C_5 составляет 50.4% ($\text{TON} = 277$) с высокой селективностью (71%) по 2-метилбутановой кислоте. Использование катализаторов, содержащих другие типы аммонийных катионов (BzMe_3N^+ для **26** и BzEt_3N^+ для **27**) привела к резкому снижению суммарного выхода карбоновых кислот до 34-43%, что свидетельствует о влиянии природы внешнесферных катионов на эффективность катализа.

Карбоксилирование изобутана протекало с наименьшей эффективностью и селективностью (25-27%), например, для наиболее активного катализатора **37** выход пивалевой кислоты составил 16.5%, а изовалериановой кислоты – 4.2% что обусловлено конкурирующим окислением по третичному атому углерода с образованием *трет*-бутанола (36%).

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

Была изучена каталитическая активность каркасного медьфенилсилсесквиоксана **49** (2 мкмоль) в реакции окисления циклогексанона (1 ммоль для окислителей H_2O_2 и ТВНР, 0,5 ммоль для окислителя *м*-СРВА) в ϵ -капролактон (реакция Байера–Виллигера, рисунок 23), а также в tandemном процессе окисления циклогексана (1 ммоль для окислителей H_2O_2 и ТВНР, 0,5 ммоль для окислителя *м*-СРВА) до лактона (рисунок 24). Были исследованы два метода активации реакции: традиционный нагрев и сверхвысокочастотное (СВЧ) облучение, с использованием различных окислителей (пероксида водорода: 2 ммоль, 50% водн., *трет*-бутилгидропероксида: 5 ммоль, 70% водн., *м*-хлорпероксибензойной кислоты (*м*-СРВА): 1 или 2 ммоль в 1 мл CH_3CN) в присутствии азотной кислоты в качестве промотора.

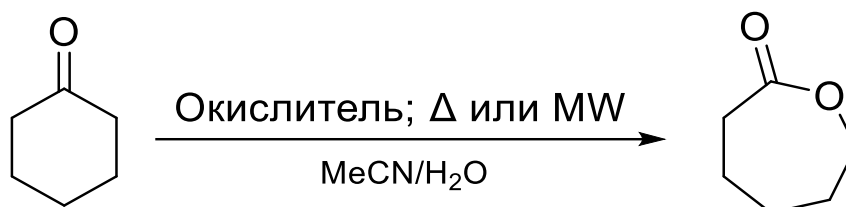


Рисунок 23. Схема окисления циклогексанона в ϵ -капролактон (реакция Байера–Виллигера) в присутствии катализатора **49**.

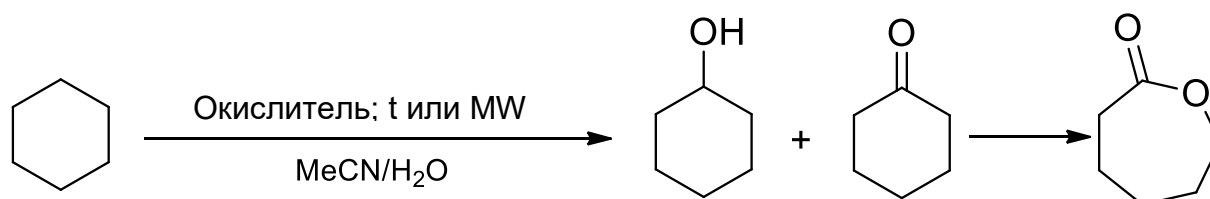


Рисунок 24. Схема tandemной реакции окисления циклогексана в присутствии катализатора **49**.

Установлено, что эффективность катализа принципиально зависит от природы окислителя. Использование пероксида водорода и *трет*-бутилгидропероксида оказалось малоэффективным: и в случае окисления циклогексанона по Байеру-Виллигеру, и в случае tandemного процесса окисления циклогексана, выход целевого продукта не превышал 4%.

Значительно более эффективно использование *м*-хлорпероксибензойной кислоты. Показано, что применение СВЧ-облучения позволяет не только сократить время реакции с 4 часов до 30 минут, но и достичь практически количественного выхода ϵ -капролактона (98-

100%) при окислении циклогексанона по Байеру-Виллигеру. В tandemном процессе окисления циклогексана использование *m*-CPBA позволило достичь 16% выхода лактона.

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 донорными N,O-лигандами семейства 8-оксихинолина и донорными N,N-лигандами (этилендиамином, 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином, батофенантролином, неocupроином). Продemonстрировано, 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 $[(\text{PhMe}_3\text{N})_2\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2]$. Продemonстрировано, 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.

Список работ, в которых изложен основной материал диссертации

Научные статьи, опубликованные в журналах, индексируемых в международных базах цитирования:

1. Zueva A. Yu. Rational (supra)molecular design and catalytic activity of cage-like Cu_4 -based phenylsilsesquioxanes / A. Yu. Zueva, A. N. Bilyachenko, V. N. Khrustalev, L. S. Shul'pina, N. S. Ikonnikov, P. V. Dorovatovskii, E. S. Shubina, K. G. Rahimov, N. N. Lobanov, D. Sun // *Nanoscale*. – 2024. – Vol.16. – P.18389-18398.
2. Zueva A. Yu. A family of hexacopper phenylsilsesquioxane/acetate complexes: synthesis, solvent-controlled cage structures, and catalytic activity / A. Yu. Zueva, A. N. Bilyachenko, I. S. Arteev, V. N. Khrustalev, P. V. Dorovatovskii, L. S. Shul'pina, N. S. Ikonnikov, E. I. Gutsul, K. G. Rahimov, E. S. Shubina, N. R. Conceição, K. T. Mahmudov, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro // *Chemistry – A European Journal*. – 2024 – Vol. 30. – e202401164.
3. Bilyachenko A. N. Cage-like Rb_2 -, K_2 -, and Na_2 -Tetracopper(II) Silsesquioxanes with Quaternary Ammonium Cations: Synthesis, Structures, and Catalytic Activity / A. N. Bilyachenko, V. N.

- Khrustalev, G. S. Astakhov, A. Yu. Zueva, I. S. Arteev, Y. V. Zubavichus, A. A. Korlyukov, P. V. Dorovatovskii, L. S. Shul'pina, N. S. Ikonnikov, M. V. Kirillova, E. S. Shubina, Y. N. Kozlov, A. Kirillov, G. B. Shul'pin // *Organometallics*. – **2023**. – Vol.42. – P.2577–2589.
4. Bilyachenko A. N. Hybrid Silsesquioxane/Benzoate Cu₇-Complexes: Synthesis, Unique Cage Structure, and Catalytic Activity / A. N. Bilyachenko, V. N. Khrustalev, E. I. Gutsul, A. Yu. Zueva, A. A. Korlyukov, L. S. Shul'pina, N. S. Ikonnikov, P. V. Dorovatovskii, D. Gelman, E. S. Shubina, G. B. Shul'pin // *Molecules*. – **2022**. – Vol.27. – P.8505.
5. Bilyachenko A. N. Acetone Factor in the Design of Cu₄-, Cu₆-, and Cu₉-Based Cage Coppersilsesquioxanes: Synthesis, Structural Features, and Catalytic Functionalization of Alkanes / A. N. Bilyachenko, E. I. Gutsul, V. N. Khrustalev, G. S. Astakhov, A. Yu. Zueva, Y. V. Zubavichus, M. V. Kirillova, L. S. Shul'pina, N. S. Ikonnikov, P. V. Dorovatovskii, E. S. Shubina, A. Kirillov, G. B. Shul'pin // *Inorganic Chemistry*. – **2022**. – Vol.61. – P.14800-14814.
6. Bilyachenko A. N. A Novel Family of Cage-like (CuLi, CuNa, CuK)-phenylsilsesquioxane Complexes with 8-hydroxyquinoline Ligands: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity / A. N. Bilyachenko, V. N. Khrustalev, A. Yu. Zueva, E. M. Titova, G. S. Astakhov, Y. V. Zubavichus, P. V. Dorovatovskii, A. S. Korlyukov, L. S. Shul'pina, E. S. Shubina, Y. N. Kozlov, N. S. Ikonnikov, D. Gelman, G. B. Shul'pin // *Molecules*. – **2022**. – Vol.27. – P.6205.

Тезисы конференций:

1. Зуева А.Ю. Ацетон как ключевой сольват получения каркасных Cu-силсесквиоксанов / Зуева А.Ю., Биляченко А.Н. // XXVII Всероссийская конференция молодых ученых–химиков (с международным участием). Тезисы доклада на конференции, Нижний Новгород, Россия, 16–18 апреля 2024. – с.97.
2. Zueva A.Y. Influence of the nature of the alkali metal ions on the structuring of cagelike Cu₄-silsesquioxanes / Zueva A.Y., Bilyachenko A.N., Ragimov K.G. // Кластер конференций по элементоорганической химии и супрамолекулярной химии «Научные стратегии будущего». Тезисы доклада на конференции, Казань, Россия, 28 октября – 01 ноября 2024. – с.36.
3. Bilyachenko A.N. Cage metallasilsesquioxanes: Features of (supra)molecular organization and catalytic activity / Bilyachenko A.N., Zueva A.Y. // 3rd International Conferences on Noncovalent Interactions (ICNI-III). Book of abstracts, Belgrade, Serbia, June 17th–21th 2024. – с.33.
4. Bilyachenko A.N. Functional metallasilsesquioxanes: (non)covalent mechanisms of self-assembly / Bilyachenko A.N., Zueva A.Y. // Noncovalent interactions in synthesis, catalysis, and crystal engineering. Book of abstracts, Novosibirsk, Russia, August 19th–25th 2024. – с.27.

Зуева Анна Юрьевна (Россия)

Медьсодержащие каркасные силсесквиоксаны: молекулярная и супрамолекулярная структура, комплексообразование, каталитические свойства

В работе представлены методы синтеза гетерометаллических Cu_4M_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) фенилсилсесквиоксанов, их производных, содержащих четвертичные аммонийные катионы; а также методы получения супрамолекулярных (1D-3D) медьфенилсилсесквиоксанов; в том числе медьфенилсилсесквиоксановых комплексов с донорными N,O-лигандами семейства 8-оксихинолина и N,N-лигандами (этилендиамином, 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином, батофенантролином, неocupроином). Полученные соединения проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окислительной функционализации углеводородов и спиртов, включая tandemную реакцию окисления циклогексана/окисления циклогексанона по Байеру-Виллигеру.

Zueva Anna Yurevna (Russia)

Copper-containing cage-like silsesquioxanes: molecular and supramolecular structure, complex formation, catalytic properties

The work presents methods for the synthesis of heterometallic Cu_4M_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) phenylsilsesquioxanes, their derivatives containing quaternary ammonium cations, as well as methods for the preparation of supramolecular (1D-3D) copperphenylsilsesquioxanes, including copperphenylsilsesquioxane complexes with donor N,O-ligands of the 8-hydroxyquinoline family and N,N-ligands (ethylenediamine, 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline, bathophenanthroline, neocuproine). The obtained compounds exhibit high catalytic activity in the oxidative functionalization of hydrocarbons and alcohols, including the tandem cyclohexane oxidation/cyclohexanone Baeyer-Villiger oxidation reaction.