

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

*На правах рукописи*

**Астахов Григорий Сергеевич**

**СИНТЕЗ КАРКАСНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ 3D-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ  
СЕСКВИОКСАНОВЫХ ЛИГАНДОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В  
КАТАЛИЗЕ**

Диссертация  
на соискание учёной степени кандидата химических наук

1.4.1. Неорганическая химия  
(химические науки)

**Научный руководитель:**

д.х.н., доцент Биляченко А.Н.

**Москва**

**2023**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>1. ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>3</b>
<b>2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b>	<b>9</b>
2.1 Металлосилоксаны и металлогермоксаны	9
2.2 Марганецсилсесквиоксаны	41
2.3 Реакция Чана-Эванса-Лама	51
2.4. Синтез амидов	55
2.5. Окислительная функционализация C–H соединений	69
<b>3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ</b>	<b>76</b>
3.1 Синтез и строение каркасных Cu <sup>(III)</sup> сил- и гермесквиоксанов	77
3.2 Синтез и строение Mn-содержащих силсесквиоксанов	115
3.3. Исследование каталитических свойств Cu- и Mn-силсесквиоксанов	126
3.3.1 Исследование каталитических свойств Si-силсесквиоксанов в реакциях окисления алканов и спиртов	126
3.3.2 Теоретическая оценка каталитических свойств Si-силсесквиоксанов в реакциях окисления алканов	140
3.3.3 Исследование каталитических свойств Si-силсесквиоксанов в реакции окислительного гидрокарбокислирования циклоалканов	143
3.3.4 Исследование каталитических свойств Si-силсесквиоксанов в реакции C–O арилирования Чана-Эванса-Лама	144
3.3.5 Исследование каталитических свойств Mn-силсесквиоксанов в реакции окислительного амидирования спиртов и альдегидов	150
<b>4. ВЫВОДЫ</b>	<b>156</b>
<b>5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	<b>157</b>
<b>6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	<b>185</b>
<b>7. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ</b>	<b>215</b>
<b>8. Список работ, в которых изложен основной материал диссертации</b>	<b>218</b>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Исследование соединений каркасного строения, содержащих оксокластеры поливалентных металлов в различном лигандном окружении, является актуальной задачей современной химии. Объекты этого типа демонстрируют исключительное разнообразие состава и строения, что определяет возможность управления практически ценными свойствами – каталитическими, фотофизическими, магнитными, а также биологической активностью. Способность формирования каркасными соединениями надмолекулярных структур – координационных полимеров – актуально в междисциплинарном отношении как переход к науке функциональных материалов. Каркасные металлокомплексы, содержащие матричные сил-  $(\text{RSiO}_{1,5})_n$  или гермсекквиоксановые  $(\text{RGeO}_{1,5})_n$  лиганды, – востребованные объекты современной химии ввиду исключительной универсальности этих лигандов, способных координировать ионы металлов любой природы, а также формировать гетероядерные структуры. Возможность сочетания сил- и гермсекквиоксановых структурных элементов с органическими лигандами делает молекулярный дизайн и потенциальное применение металлосекквиоксанов ещё более разнообразным. Различными научными группами был продемонстрирован широкий функциональный спектр металлосекквиоксановых комплексов. Эти соединения демонстрируют высокую каталитическую активность, необычное магнитное и люминесцентное поведение, а также возможность получения функциональных материалов (наночастиц, мембран, антипиренов), что безусловно определяет **актуальность** исследования химии металлосил- и гермсекквиоксанов.

**Степень разработанности темы исследования.** За последние годы было показано, что перспективным решением в молекулярном дизайне каркасных металлосекквиоксанов являются процессы комплексообразования *in situ* при использовании дополнительных хелатирующих (либо мостиковых) лигандов, при этом степень исследованности этого подхода остается невысокой. Реакционная способность медьсил- и гермсекквиоксанов в реакциях комплексообразования с 1,10-фенантролином описана всего в двух публикациях, а реакционная способность в комплексообразовании с пиперазином, этилендиамином, тетраметилэтилендиамином не изучалась. Также в литературе отсутствуют примеры комплексообразования марганецсилсекквиоксанов с 1,10-фенантролином и батофенантролином.

Ранее в нескольких работах было показано протекание самопроизвольных процессов окисления, сопровождающих самосборку металлосекквиоксанов. Продукты окисления спирта (среды синтеза) в виде карбоксилатных фрагментов выступают как

дополнительные структурные компоненты при сборке металлопроизводных, однако направленный синтез гибридных (карбоксилат/сесквиоксанных) металлокомплексов в литературе не описан.

Также за последнее время также были предложено несколько подходов к получению функциональных координационных полимеров на основе металлосилсесквиоксанов, показана эффективность использования щелочных металлов с высокими ионными радиусами (калий, цезий) для обеспечения межкаркасного связывания. При этом рубидийсодержащие силсесквиоксаны остаются неизвестными, несмотря на очевидные перспективы их применения в дизайне координационных полимеров. В свою очередь, в литературе описаны несколько примеров супрамолекулярной организации металлосилсесквиоксанов за счёт  $\pi$ - $\pi$  стэкинговых взаимодействий дополнительных N,N-лигандов, входящих в состав каркасов, однако примеры соединений, наиболее перспективных для наблюдения стэкинговых взаимодействий (каркасы, содержащие более трех N,N-лигандов в структуре) в литературе отсутствуют.

Вместе с тем за последние годы была исследована каталитическая активность металлосил- и металлогермесесквиоксанов в окислительной функционализации углеводородов с получением химических продуктов с высокой добавленной стоимостью. Развитие этого направления полностью сохраняет свою актуальность, особенно в случае применения недорогостоящих медьсилсесквиоксанных катализаторов. Другими востребованными химическими процессами, катализируемыми соединениями меди, являются гидрокарбоксилирование алканов (получение карбоновых кислот) и реакция кросс-сочетания по Чану-Эвансу-Ламу. В обеих реакциях каталитические свойства металлосесквиоксанов ранее не были исследованы. Ещё одной важной задачей современной химии является получение амидов – структурных фрагментов ~25% лекарственных препаратов. Ранее было показано, что медь- и железосодержащие сесквиоксанные комплексы проявляют высокую активность в окислительном амидировании. В свою очередь, использование марганецсодержащих катализаторов в этом процессе особенно перспективно, учитывая высокую распространённость и малую токсичность марганца, при этом марганецсилсесквиоксанные каркасы мало распространены и их каталитические свойства ранее не были описаны в литературе.

Решение вышеуказанных научных задач представлено в настоящем диссертационном исследовании, что определяет его актуальность в контексте управления процессами структурообразования металлосилсесквиоксанов и исследования их каталитических свойств.

**Цель и задачи работы:**

- исследование молекулярного дизайна семейства каркасных сил- и гермесесквиоксанов, содержащих ионы переходных (меди, марганца) и щелочных (натрия, рубидия, цезия) металлов;
- установление закономерностей структурообразования медь- и марганецсесквиоксанов при комплексообразовании с N,N-лигандами;
- установление закономерностей супрамолекулярной организации медь- и марганецсилсесквиоксанов;
- изучение окислительных процессов при самосборке медьсесквиоксанов и возможности направленного получения карбоксилат/сесквиоксановых металлокомплексов;
- исследование каталитических свойств медь- и марганецсесквиоксанов в гомогенных реакциях органического синтеза.

**Научная новизна работы.** Впервые показано влияние различных N,N-лигандов (1,10-фенантролина, пиперазина, этилендиамина, тетраметилэтилендиамина) на самосборку металлосилсесквиоксанов, содержащих один тип переходного металла – меди(II). Впервые получен каркасный металлосилсесквиоксан с высоким содержанием N,N-лигандов (Cu<sub>4</sub>Na<sub>4</sub>-фенилсилсесквиоксан, включающий четыре фенантролиновых лиганда), представляющий первый пример металлосилсесквиоксанового 2D координационного полимера, формирующегося за счёт стэкинг-взаимодействий N,N-лигандов в соседних каркасах. Детально исследовано протекание структурных перегруппировок и окислительных процессов при синтезе медьсесквиоксанов, впервые направленно синтезированы карбоксилатные производные металлосесквиоксанов. Впервые получены Rb-содержащие силсесквиоксаны (каркасы с нуклеарностью Cu<sub>4</sub>Rb<sub>4</sub>, формирующие непористые координационные полимеры). Впервые получено семейство марганецсилсесквиоксанов за счёт комплексообразования с 1,10-фенантролином и батофенантролином, показана их надмолекулярная организация за счёт стэкинг-взаимодействий фенантролиновых лигандов, приводящих к образованию димерных производных. Впервые показана каталитическая активность: (а) медьсесквиоксанов в гидрокарбоксилировании углеводов и реакции Чана-Эванса-Лама; (б) марганецсилсесквиоксанов в реакции окислительного амидирования.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Предложены эффективные *one-pot* методы молекулярного дизайна медь- и марганецсесквиоксанов, в том числе – контролируемого получения надмолекулярных производных. Разработаны управляемые методы синтеза гетеролигандных (содержащих сесквиоксановые и N,N-лиганды)

металлокомплексов. Предложен направленный подход к получению гетеролигандных (карбоксилат/сесквиоксановых) металлокомплексов, открывающий широкие перспективы для дальнейшего исследования металлокомплексов этого нового семейства. Обнаруженная высокая каталитическая активность медь- и марганецилсесквиоксанов перспективна для получения лекарственных веществ и функционализации инертных углеводов в мягких условиях.

**Методология и методы исследования.** Строение каркасных комплексов исследовано методами рентгеноструктурных исследований, XANES-, УФ- и ИК-спектральными исследованиями, а также методами элементного анализа. Строение продуктов каталитических превращений было установлено хроматографическими методами анализа, ИК- и ЯМР-спектральными исследованиями.

**Положения, выносимые на защиту:**

- результаты разработки синтетических подходов к семейству медь- и марганецсодержащих сил- и гермесквиоксанов, в том числе за счёт комплексообразования с хелатирующими N,N-лигандами (1,10-фенантролином, батофенантролином, этилендиамином, тетраметилэтилендиамином);

- результаты исследования особенностей надмолекулярного строения Cu- и Mn-илсесквиоксанов, в том числе реализации  $\pi$ - $\pi$  стэкинговых взаимодействий ароматических систем N,N-лигандов;

- результаты исследования окислительных процессов при самосборке медьсесквиоксанов и возможности направленного синтеза карбоксилат/сесквиоксановых производных;

- результаты исследования каталитической активности металлосесквиоксанов в окислительном амидировании и функционализации углеводов, гидрокарбоксилации циклоалканов, реакции Чана-Эванса-Лама.

**Личный вклад автора.** Автор участвовал в формулировке целей и задач диссертации, выборе объектов и методе их исследования. Автором собственноручно проведены синтезы Cu- и Mn-содержащих сил- и гермесквиоксанов, исследования по изучению их строения, а также каталитическому скринингу полученных комплексов, включая обработку спектральных и хроматографических данных продуктов каталитических превращений. Автор принимал непосредственное участие в описании и обобщении полученных результатов, формулировке выводов и написании публикаций.

**Степень достоверности.** Достоверность результатов обеспечена использованием современных инструментальных методов исследования на базе ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», ФГБУН ИНЭОС РАН, Национального исследовательского

центра «Курчатовский институт», а также воспроизводимостью полученных результатов и их непротиворечивостью.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы были представлены на международных и российской конференциях: «20st JCF-Fruhjhrssymposium» (Germany, Konstanz, 2018); The Fifth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing” (Russia, Moscow, 2019); 5th Eucem inorganic chemistry conference (EICC-5) (Russia, Moscow, 2019); II Научная конференция 'Динамические процессы в химии элементоорганических соединений', посвящённая 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН (РФ, г. Казань, 2020 г.).

**Полнота изложения диссертационной работы.** По материалам диссертации опубликовано 10 работ, среди них 6 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Результаты представлены на 3 международных конференциях и 1 российской с международным участием (опубликованы тезисы докладов).

**Объём и структура работы.** Диссертация изложена на 219 страницах машинописного текста. Она включает введение, обзор литературы, обсуждение результатов и экспериментальную часть, выводы и список литературы (304 наименования), содержит 190 рисунков и 19 таблиц.

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия, а именно: п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе»; п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами»; п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов».

Работа выполнена финансовой поддержке РФФИ (проекты 19-03-00142 и 19-03-00488) и РНФ (проект 22-13-00250).

Автор выражает искреннюю благодарность за помощь в работе коллегам из ИНЭОС РАН: всем сотрудникам лаборатории гидридов металлов (особенно к.х.н. М.М. Левицкому за консультации по синтезу каркасных металлосесквиоксанов), лаборатории рентгеноструктурных исследований (д.х.н., проф. РАН А.А. Корлюкову, к.х.н. А.В. Вологжаниной и к.х.н. А.Ф. Смольякову за проведение РСИ синтезированных комплексов), лаборатории  $\pi$ -комплексов металлов (к.х.н. Л.С. Шульпиной) и лаборатории механизмов реакций (к.х.н. Н.С. Иконникову) за проведение каталитических

экспериментов по окислению углеводов и спиртов пероксидом водорода, а также хроматографическому анализу состава полученных смесей. Автор также выражает искреннюю благодарность: сотрудникам Института химической физики РАН к.х.н. Ю.Н. Козлову и д.х.н. Г.Б. Шульпину за помощь в интерпретации кинетических данных по окислению углеводов и спиртов пероксидом водорода; сотрудникам кафедры неорганической химии Российского университета дружбы народов (особенно зав. каф., д.х.н., проф. РАН В.Н. Хрусталёву за проведение РСИ полученных комплексов); сотруднику НИЦ «Курчатовский институт» зам. нач. отдела синхротронных экспериментальных станций ККСНИ П.В. Дороватовскому за проведение РСИ полученных комплексов; сотрудникам Лаборатории химической физики *f*-элементов химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова к.ф.-м.н. А.Л. Тригубу и Д.А. Новичкову за проведение XANES-экспериментов Mn-содержащих комплексов; сотруднику Института катализа СО РАН д.ф.-м.н. Я.В. Зубавичусу за помощь в проведении РСИ полученных комплексов; сотрудникам Университета Монпелье (Франция) Dr. Ф. Ламати и Dr. К. Бантрею за возможность стажировки для проведения каталитического скрининга Cu-содержащих комплексов в реакции Чана-Эванса-Лама; Еврейского университета (Иерусалим, Израиль), проф. Д. Гельману за возможность стажировки для проведения каталитического скрининга Mn-содержащих комплексов в реакции окислительного амидирования; сотрудникам Университета Лиссабона, Португалия, проф. А.М. Кириллову и Dr. М.В. Кирилловой за проведение каталитического скрининга Cu-содержащих комплексов в реакции гидроксикарбоксилирования.



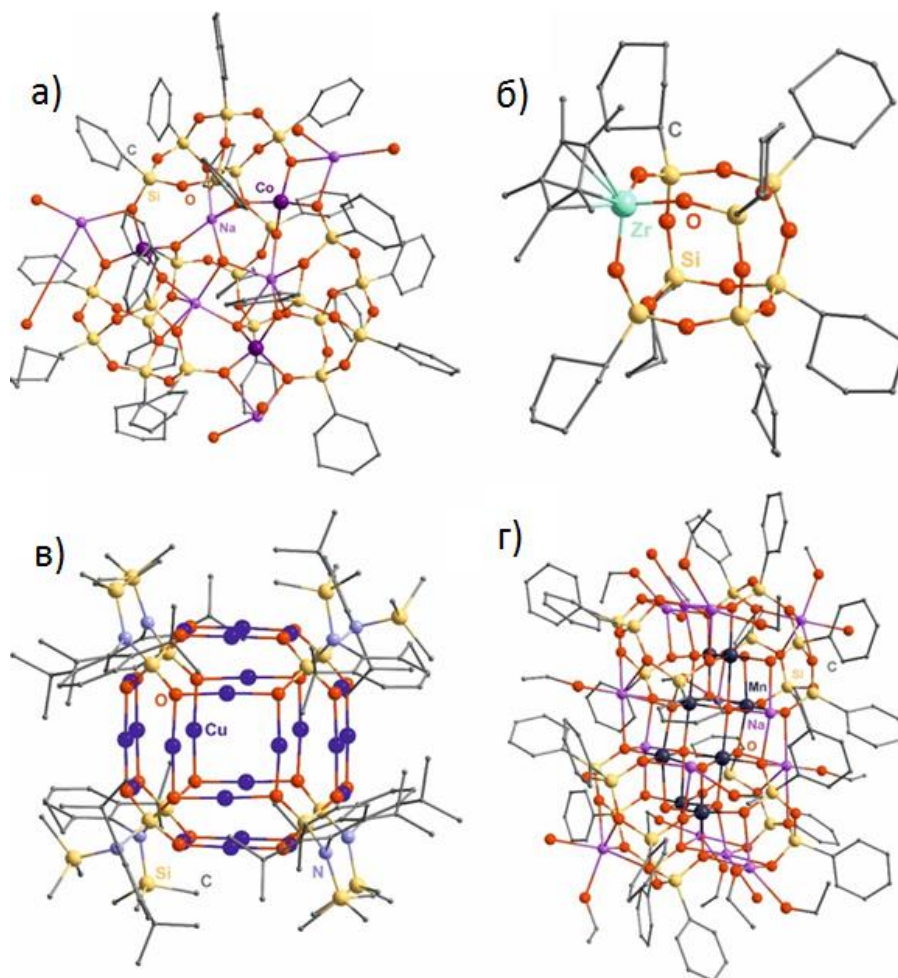
## 2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 2.1 Металлосилоксаны и металлогермоксаны

Металлосилоксаны (МОС) представляют собой широкий класс соединений, состоящих из базового структурного фрагмента  $R_xSi-O-M$ , где  $M$  – это атом металла,  $R$  – любой органический заместитель, а  $x = 1, 2, 3$ . В общем виде все основные способы синтеза такого рода соединений можно разделить на два [1;2]. Первый тип заключается в использовании реакции обменного взаимодействия между моно-, ди- и трисиланолами  $[R_{4-x}Si(OH)_x]$  и их ближайшими производными – ацетокси-, этокси-, и метоксисиланами, а также силанолятами щелочных металлов (для производных моно- и дисиланолов) – с соответствующими соединениями металлов (как с их солями, так и с металлоорганическими производными, например, с  $SrTiCl_3$ ), или напрямую через стадию «активации» связи кислород-водород посредством взаимодействия с бис(триметилсилил)амидом щелочного металла [4]. Второй подход заключается либо в расщеплении циклических силоксанов под действием соли/комплекса вводимого металла, либо расщеплении/взаимодействии силанолята щелочного металла с соответствующим соединением металла [2]. Среди получаемых таким образом металлосилоксанов выделяются полиэдрические металлосилескквиоксаны – структуры, способные формировать оксокластеры металлов с разной нуклеарностью. Первые сообщения о таких соединениях появились в 1986 г., в классических работах советских (комплекс с ядерностью  $Na_6Co_3$ , рисунок 1а) и американских (комплекс с ядерностью  $Zr_1$ , рисунок 1б) химиков [1, с. 66, 82]. В настоящее время каркасные металлосилескквиоксаны представляют собой большое семейство соединений, включающее комплексы с рекордно высокой нуклеарностью:  $Cu_{24}$  (рисунок 1, в) [5],  $Na_{14}Mn_8$  (рисунок 1, г) [6],  $Cu_{16}Na_2$  [7],  $Cu_{10}Cs_6$  [8],  $Cu_{11}Na_2$  [9],  $Cu_9Na_6$  [10],  $Na_8Fe_6$  [1, с. 88-89],  $Na_{12}Ni_2$  [11],  $Bi_{12}$  [1, с. 123-124],  $Mn_{11}Na$  [12].

Кроме удивительного разнообразия в геометрии соединений, образуемых металлосилескквиоксанами, большое значение имеют их функциональные свойства: каталитические [13;14], магнитные (включая примеры мономолекулярных магнетиков и спиновых стёкол) [15], фотофизические [16], способность к образованию необычных надмолекулярных структур и наночастиц металлов [1;17], а также использование в качестве анодных материалов [18,19]. Недавние исследования (2020-2021 г.г.) указывают на значительный потенциал лантанидсодержащих соединений, как например: (а) активации малых молекул ( $Yb^{2+}$ ) [20]; (б) использование в качестве сенсоров локальной

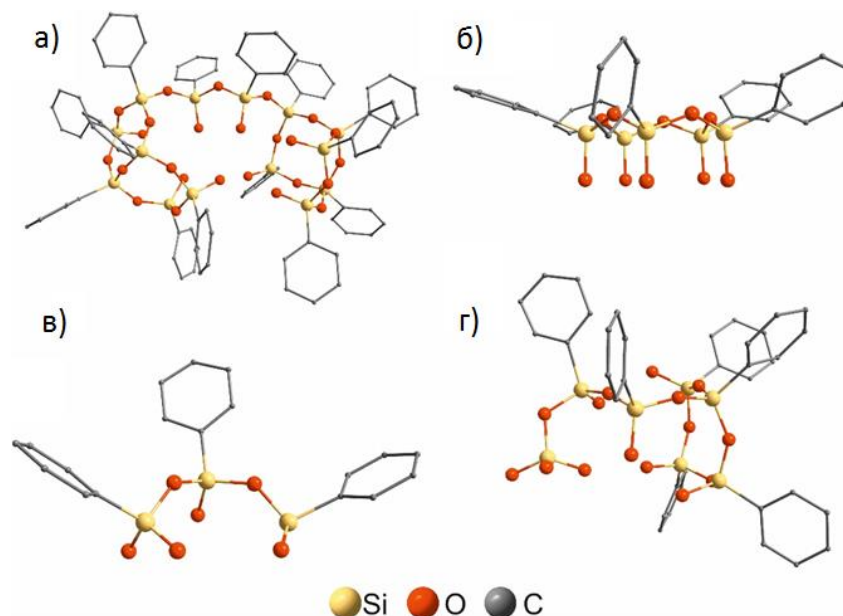
температуры ( $Tb^{3+}/Eu^{3+}$ ) [21]; проявления полифункциональных (мономолекулярный магнетизм/люминесценция) свойств ( $Y^{3+}/Dy^{3+}$ ) [16].



**Рисунок 2.1.** Молекулярные структуры каркасных металлосилескквиоксанов. Первые примеры опубликованных соединений ((а)  $Co_3Na_6$ , (б)  $Zr_1$ ) и примеры соединений с высокой нуклеарностью ((в)  $Cu_{24}$ , (г)  $Na_{14}Mn_8$ ).

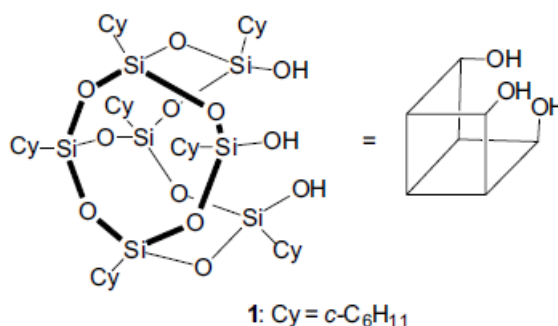
Своеобразие каркасных металлосилескквиоксанов как класса элементоорганических соединений может быть проиллюстрировано широким разнообразием металлов, для которых получены каркасные комплексы (так называемая “Периодическая таблица металлосилескквиоксанов” [22]). Кроме того, каркасные металлосилескквиоксаны демонстрируют большое разнообразие и самих силескквиоксановых лигандов. Типы лигандов включают  $Si_{22}$ - [1, с. 82],  $Si_{14}$ - [23],  $Si_8$ - [1, с. 75-76],  $Si_7$ - [24;25] или  $Si_6$ -[26;27] содержащие кубановые производные (рисунок 2.2а), циклы  $(RSiO_{1.5})_n$  различной размерности ( $n = 4-10$  and  $12$ ) [23;28] (рисунок 2.2б), ациклические лиганды (мономерные [29], димерные [30], тримерные [12], тетрамерные [6;9;10;31], декамерные [11;31;32], рисунок 2.2в), а также конденсированные лиганды некубанового строения –  $Si_6$ -,  $Si_7$ -,  $Si_8$ - [33] или  $Si_{10}$ -содержащие [34;35] (рисунок 2.2г).

Благодаря способности образовывать полициклические (каркасные) структуры, значительный акцент в исследовании металлосилоксанов за последние десятилетия сделан на изучении моноорганозамещенных  $\text{RSiO}_{1.5}$  производных (металлосилсесквиоксанов).



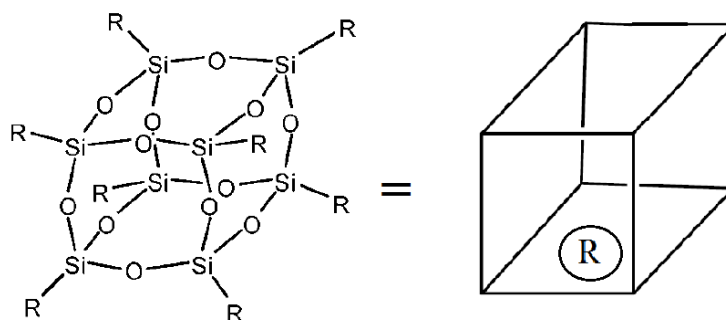
**Рисунок 2.2.** Типы силсесквиоксановых лигандов в структурах металлосилсесквиоксановых лигандов: (а) конденсированный кубановый лиганд, (б) циклический лиганд, (в) ациклический лиганд; (г) конденсированный лиганд некубанового строения.

Эти соединения могут быть получены либо реакциями синтонов (наиболее часто – кубановых), либо в результате взаимодействия низкомолекулярных силанолятов щелочных металлов с соединениями металлов главных групп, переходных металлов, лантаноидов и актиноидов [1;2]. В общем виде кубановые синтоны представляют собой частично конденсированные силсесквиоксаны (в случае **1** – 7 звеньев; рисунок 2.3), имеющие в своём составе три свободные ОН-группы.



**Рисунок 2.3.** Молекулярное и схематическое представление синтона **1** – частично конденсированного силсесквиоксана.

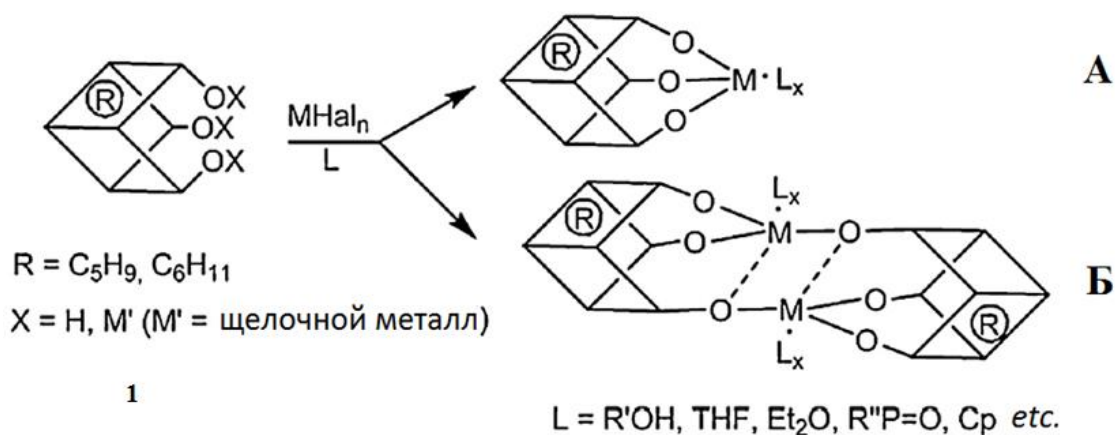
Эти синтоны выступают в роли матриц, которые образуются по реакции медленного гидролиза соответствующих хлорсиланов в смеси ацетон-вода [1, с. 66]. Полностью конденсированный органосилескквиоксан **2**, состоящий из 8 звеньев ( $[\text{RSiO}_{1,5}]_8$ , рисунок 2.4), является наиболее распространённым типом среди всего семейства силескквиоксанов (на 2016 год – 1113 из всех известных 1157) [2, с. 236], что объясняется более широким набором диапазоном углов в цепи Si–O–Si в каркасах с меньшим или бóльшим количеством звеньев, чем в случае 8-звенного.



**Рисунок 2.4.** Молекулярное и схематическое представление восьмизвенного силескквиоксана **2**, где R – органический заместитель.

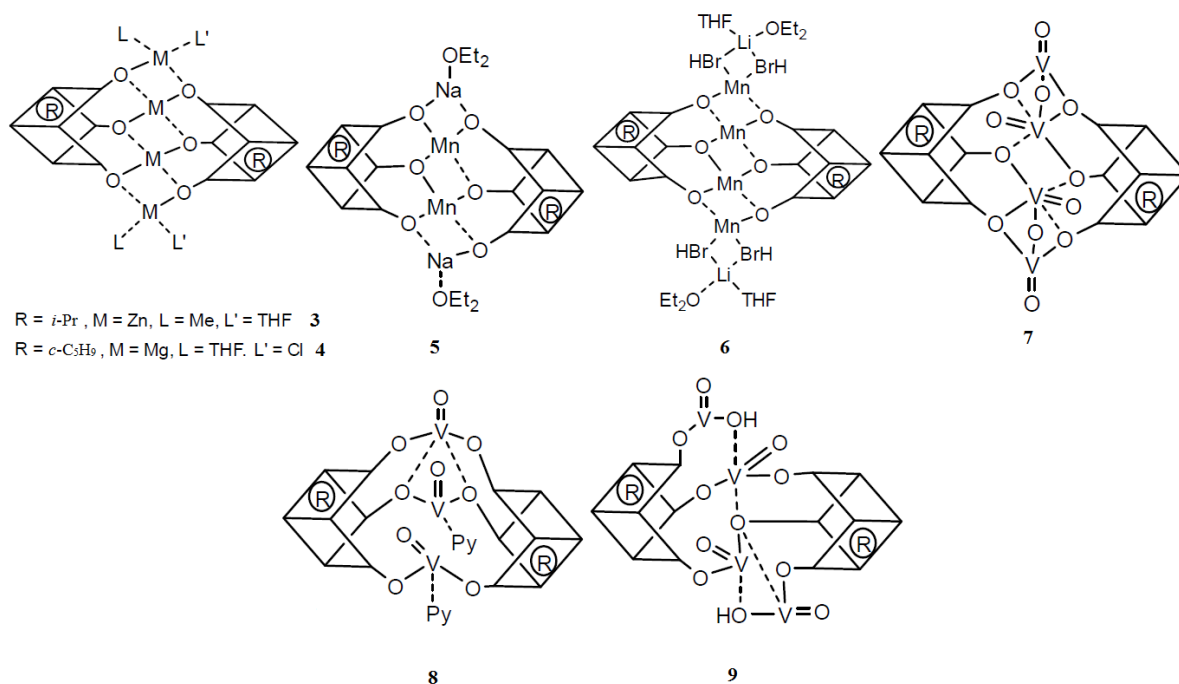
Однако, как ясно из строения, наиболее подходящей матрицей для введения иона металла является **1**, так как ионы металла будут выступать ещё одной вершиной, заполняющие недостающее звено в строении кубанового каркаса. Преимущество использования таких синтонов заключается в том, что можно заранее предположить строение получаемого каркаса, так как кремниевая матрица не будет претерпевать химических превращений в ходе синтеза. В тоже время для введения иона металла в кубановый силескквиоксан **2** используется функционализация органического заместителя R, в результате чего можно получать органическо-неорганические гибридные материалы [36;37]. В этой связи при использовании синтонного подхода был получен целый ряд металлосилескквиоксанов, содержащих как непереходные, так и переходные металлы: Li, K, Be, Al, In, Sc, Sm, Yb, U, Ti, Zr, Ta, Cr, Cu, Ca, Ti, Zr, Yb, Mn, V, Nb, Er, Ta [2, с. 236] и Fe [38]. Общая схема синтеза представлена на рисунке 2.3. В зависимости от природы металла и окружающего его лиганда металлосилескквиоксана на основе синтона **1** могут быть получены как с мономерной кубической (схема А, рисунок 2.5), так и с димерной (схема Б, рисунок 2.5) структурой. Кроме того, существуют примеры металлосилескквиоксанов, полученных на основе синтонного подхода, которые отличаются от представленных на рисунке 2.5. В частности, возможно введение более двух атомов металла за счёт координационных взаимодействий, хотя довольно часто для этого требуется присутствие дополнительных

лигандов и щелочного металла, а также поливалентного металла (рисунок 2.6) [2, с. 237-238].



**Рисунок 2.5.** Схема введения металла в частично конденсированный силсесквиоксан, где R – органический заместитель.

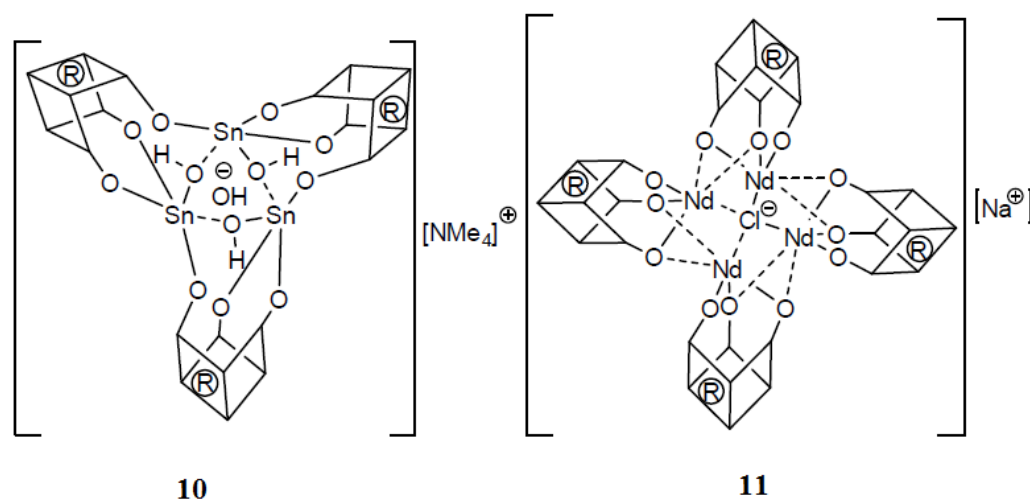
Особо выделяются ванадийсодержащие металлосилсесквиоксаны, которые способны образовывать каркасы со смешанной валентностью V (соединения 7-9, рисунок 2.6).



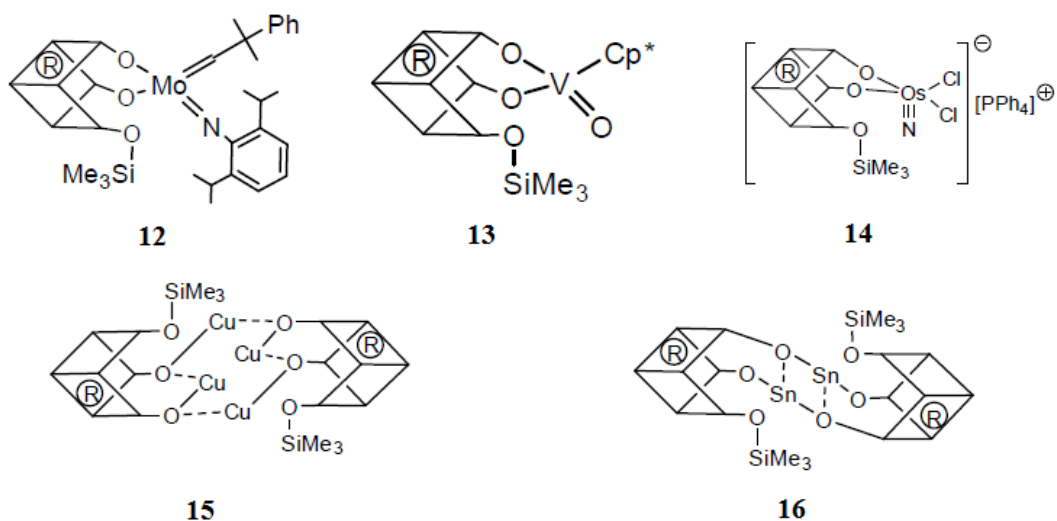
**Рисунок 2.6.** Полиэдрические металлосилсесквиоксаны 3-9 (5, 6 –  $R=c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ ; 7, 8, 9 –  $R=c\text{-C}_5\text{H}_9$ ).

Кроме того, возможна и тримеризация, и тетрамеризация исходных кубановых фрагментов в случае введения Sn(IV) 10 или Nd (III) 11 (рисунок 2.7) [1, с. 72; 2, с. 237-238].

Существует и иной способ получения металлосилсесквиоксанов на основе синтонного подхода, который заключается в замещении одной из свободных ОН-групп на триметилсилильную  $-\text{SiMe}_3$  (или иными силильными группами) или на ион щелочного металла, позволяя тем самым учитывать координационные свойства вводимого металла. В результате остаются свободными две ОН-группы, которые вступают во взаимодействие с ионом металла, давая либо ди-, либо монокубановые каркасы **12-16** (рисунок 2.8). [1, с. 72;2, с. 237-239]. Бóльшее количество примеров представлено в соответствующей монографии 2018 года [1].

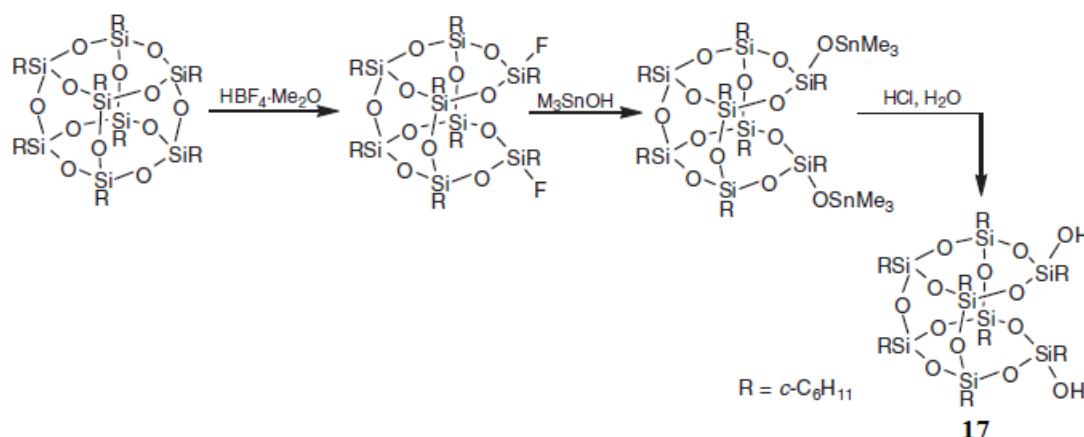


**Рисунок 2.7.** Три- и тетракубановые полиэдрические металлосилсесквиоксаны **10, 11** (**10** –  $\text{R}=\text{c-C}_5\text{H}_9$ ; **11** –  $\text{R}=\text{i-Pr}$ ).

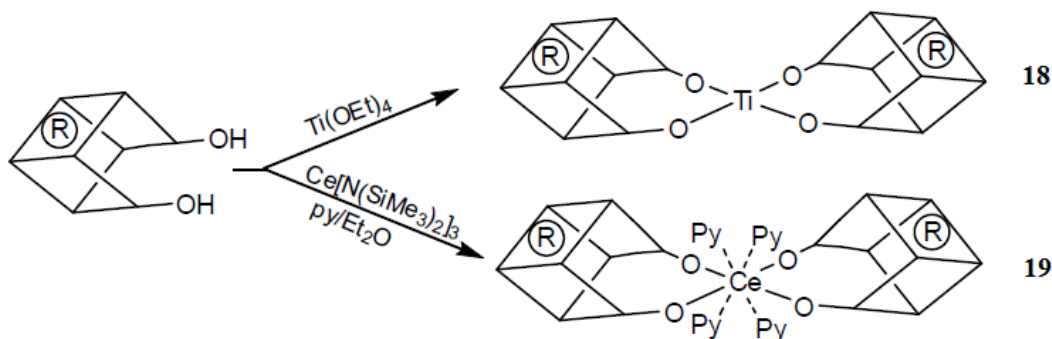


**Рисунок 2.8.** Некоторые примеры полученных ди- и монокубановых полиэдрических металлосилсесквиоксанов **12-16** (**12, 14, 15** –  $\text{R}=\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ ; **13, 16** –  $\text{R}=\text{c-C}_5\text{H}_9$ ).

Впоследствии стало возможным использовать восьмизвенный кубановый синтон **17**, но содержащий две свободные OH-группы, который был получен Ф. Фехером в 1998 году из восьмизвенного силсесквиоксана  $[c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{SiO}_{1.5}]_8$  (рисунок 2.9) [2, с. 238-239]. Структура полученных из синтона **17** комплексов Ti(IV) **18** и Ce(IV) **19** принципиально не отличается от ранее синтезированных исходя из синтона **1**, однако в ходе получения **19** происходит окисление  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Ce}^{4+}$  (рисунок 2.10) [1, с. 75-76].



**Рисунок 2.9.** Схема синтеза частично конденсированного силсесквиоксана с двумя OH-группами **17**.

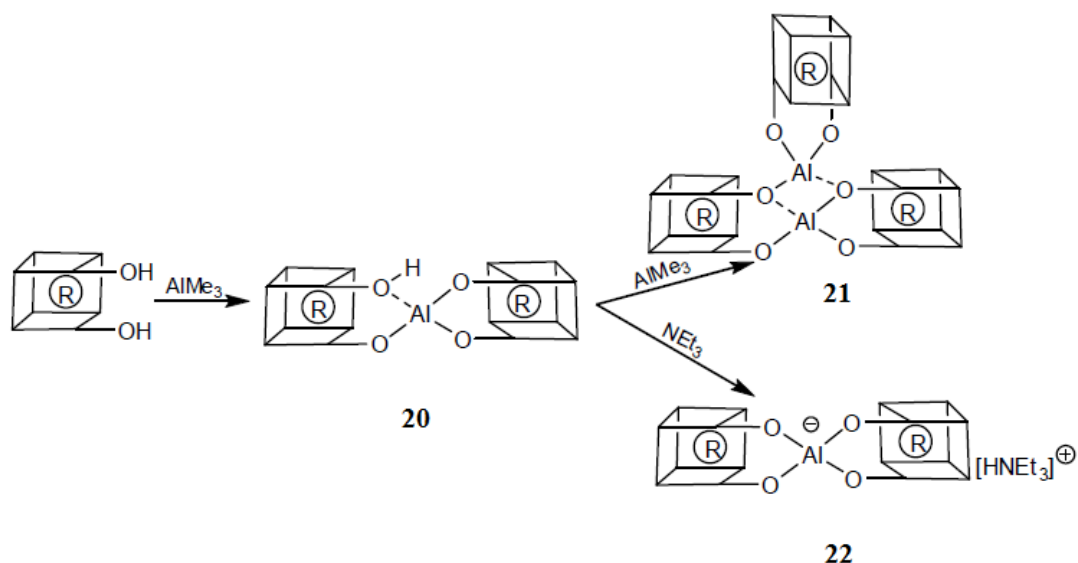


**Рисунок 2.10.** Синтез каркасов **18** и **19** из силсесквиоксана **17** с двумя OH-группами ( $\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{11}$ ).

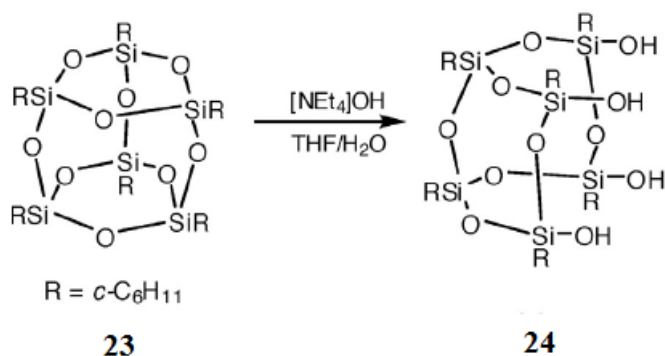
Стоит отметить, что при получении алюминийсодержащего каркаса из **17** (где  $\text{R} = n\text{-C}_5\text{H}_9$ ) происходит перестройка дикубанового алюминиевого силсесквиоксана **20**, что объясняется слабыми основными свойствами атома кислорода во фрагменте Si-OH, что в свою очередь и способствует образованию более стабильных соединений **21** и **22** (рисунок 2.11) [1, с. 76].

Круг используемых синтонов вскоре был расширен и до содержащих четыре OH-группы в силсесквиоксаном лиганде **24**, который был получен реакцией «расщепления» шестизвенного силсесквиоксана **23** в присутствии основания (рисунок 2.12) [2, с. 241].

Лиганд **24** реагирует с этоксидом ниобия(V), образуя динуклеарный кластер **25**, который в присутствии влаги превращается в тетра核арный  $\mu$ -оксокластер **26** (рисунок 2.13) [26].



**Рисунок 2.11.** Схема синтеза и перегруппировок алюминийсодержащих силесквиоксанов **20-22** ( $\text{R} = \text{c-C}_5\text{H}_9$ ).



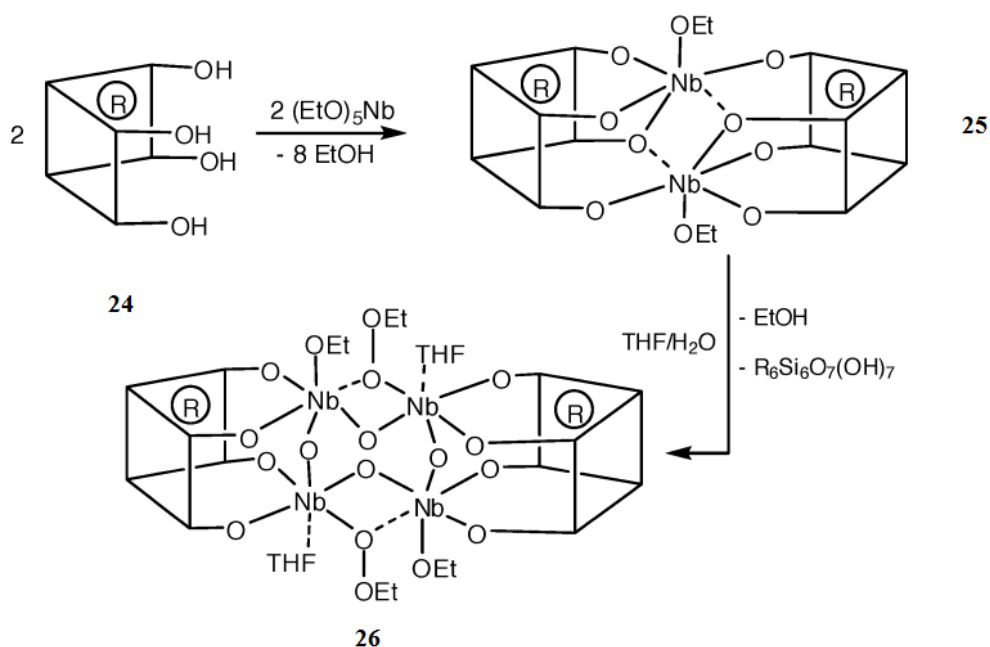
**Рисунок 2.12.** Схема синтеза шестизвенного силесквиоксаного «открытого» лиганда **24**, содержащего 4 свободные OH-группы.

Важно отметить, что синтонный подход позволяет с высокой долей вероятности предсказывать геометрию образующихся металлосилесквиоксанов, а также состав синтезируемых соединений. Кроме того, до сегодняшнего дня силесквиоксанные лиганды продолжают рассматриваться в качестве аналогов поверхностей силикатов, на которых находится атом металла, что существенно для развития не только гетерогенного катализа, но и, в частности, координационной химии актиноидов [39].

Другое основное направление в синтезе металлосилесквиоксанов предполагает реакции самосборки с использованием силоксанолятного прекурсора  $[\text{RSi}(\text{O})\text{OM}]_n$ , где M – ион щелочного металла. Привлекательной особенностью данного подхода,



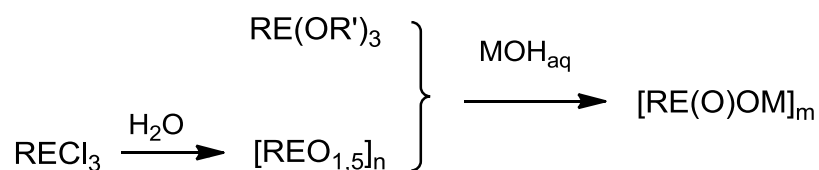
использующего низкомолекулярные силанолятные реагенты, является отсутствие на стадии синтеза силсесквиоксанового лиганда – он формируется *in situ* в ходе реакции самосборки металлосилсесквиоксана.



**Рисунок 2.13.** Схема синтеза Nb-содержащего силсесквиоксана **25**, а также перегруппировка **25** в **26** ( $\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$ ).

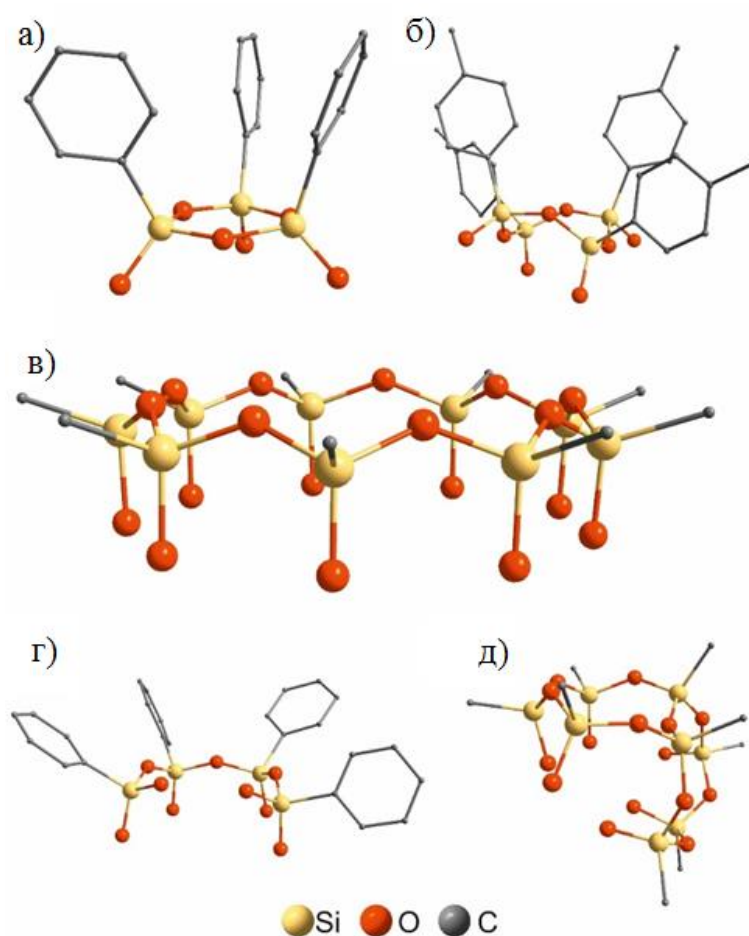
Это обеспечивает значительное разнообразие форм как силсесквиоксановых лигандов (циклических, ациклических и конденсированных), так и возникающих металлопроизводных. Примечательно, что именно подобный, но уже «германолятный», подход позволил ранее разработать новый класс элементоорганических соединений – металлогермесквиоксаны [40-42].

В общем виде получение низкомолекулярных силанолятов и германолятов представляет собой частичное щелочное расщепление триалкоксисилана (триалкоксигермана) либо продукта гидролитической поликонденсации соответствующего трихлорида щелочью (рисунок 2.14) [2, с. 241].



**Рисунок 2.14.** Синтез органосиланолятов (органогерманолятов). E = Si, Ge.

Для силанолятов известно строение в кристаллической фазе – циклический *цис*-1,3,5-триорганосилоксан-1,3,5-триолат натрия *цис*-[PhSiO(O<sup>-</sup>)Na]<sub>3</sub>·L<sub>n</sub> (рисунок 2.15а), а также его аналог – [PhSi(O)OK]<sub>3</sub>. Кроме того, был выделен *цис*-[PhSiO(O<sup>-</sup>)]<sub>4</sub>·L<sub>m</sub> (L = H<sub>2</sub>O, ROH) (рисунок 2.15б) [2, с. 241, с. 245-248]. Для германолятов соответствующие структурные данные пока не получены, но совпадение типов структур некоторых каркасных металлосилесквиоксановых и металлогермесквиоксановых комплексов позволяет предположить определённую аналогию и для промежуточных соединений (далее обсуждение реакций самосборки будет показано на примере кремнийсодержащих соединений).

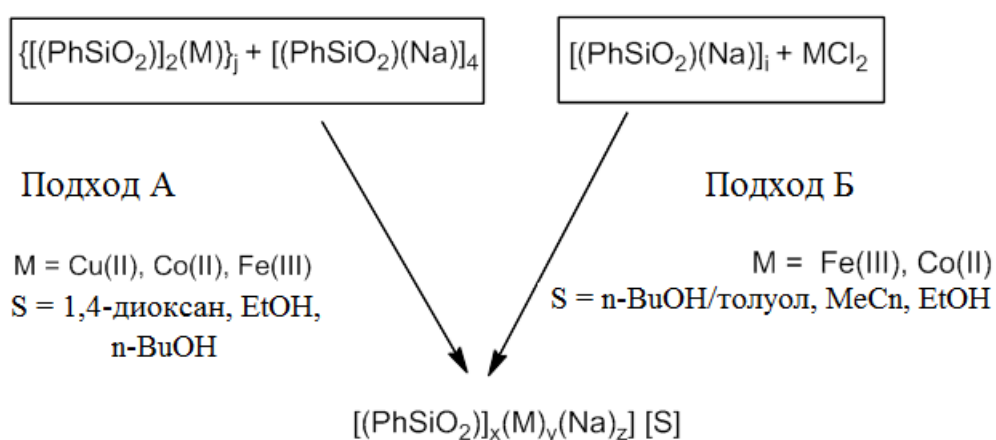


**Рисунок 2.15.** Реорганизация силесквиоксанового скелета при синтезе металлосилесквиоксанов. Циклические три- (а) и тетрамерные (б) натрийсиланоляты (исходные реагенты). Примеры циклических (с), ациклических (д) и конденсированных (е) силесквиоксановых лигандов в силесквиоксановых каркасных комплексах переходных металлов.

Более того, обменное взаимодействие силанолятов с солями поливалентных металлов приводит к значительному многообразию структур силесквиоксановых лигандов в составе каркасов – не только циклическим геометриям (рисунок 2.15в), но

также ациклическим (рисунок 2.15г) и конденсированным (рисунок 2.15д). Эта структурная гибкость делает молекулярный дизайн каркасов при использовании силоксанолятного подхода особенно разнообразным.

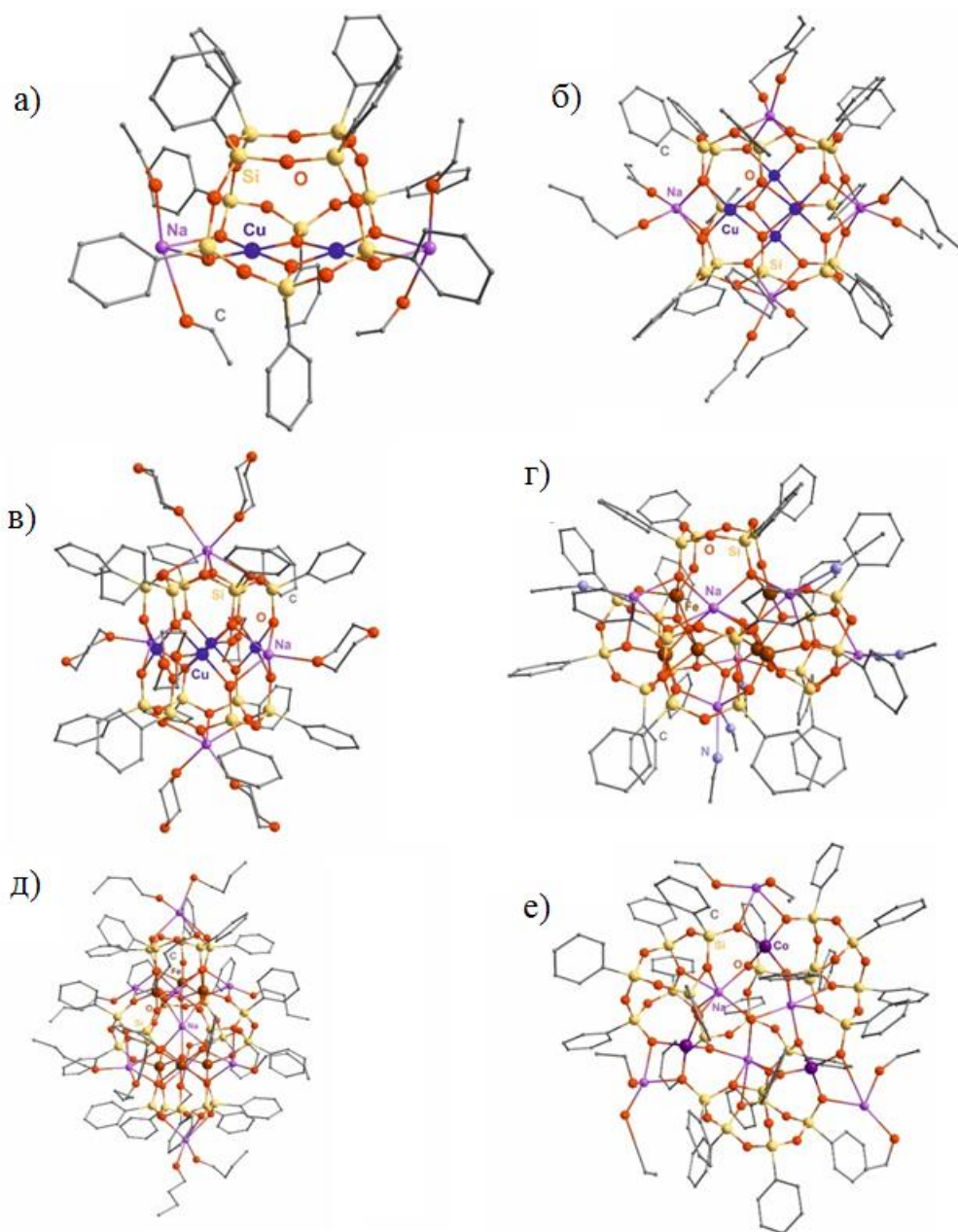
Первый способ в силоксанолятном синтезе каркасных металлосилескквиоксанов описывает примеры соединений, при котором ионы щелочных металлов также присутствуют в составе получаемых каркасов. Это достижимо либо частичном расщеплении полимерного металлосилескквиоксана силоксанолятом натрия (подход А, рисунок 2.16) [43], либо при неполном замещении ионов натрия в силоксаноляте при взаимодействии с солью переходного металла (подход В, рисунок 2.16) [2;4;28;44].



**Рисунок 2.16.** Общие методы синтеза каркасных металлосилескквиоксанов. Подход А: частичное расщепление полимерного металлосилескквиоксана силанолатом натрия. Подход Б: частичное замещение ионов натрия исходного силанолата поливалентными ионами металлов.

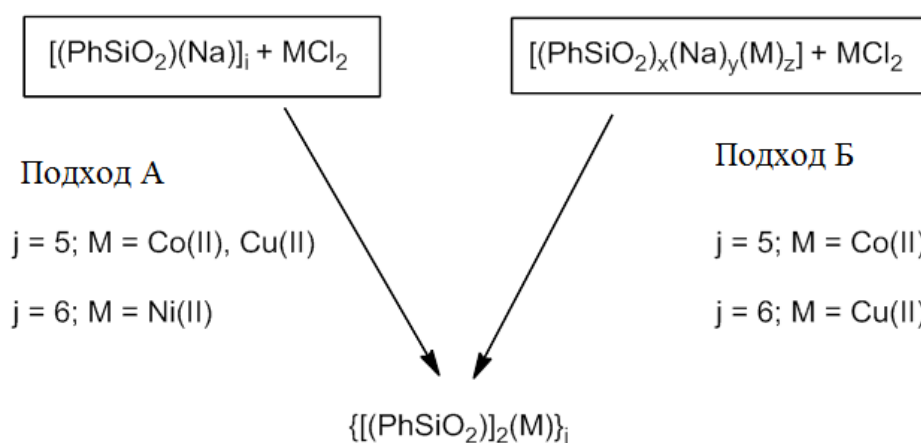
В результате применения этих подходов было описано несколько типов натрийсодержащих металлосилескквиоксанов **27-32**. Примечательно, что эти соединения включают большое разнообразие силескквиоксановых лигандов. Так, соединение  $[(\text{Ph}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{18})(\text{Cu})_2(\text{Na})_2 \cdot 4\text{EtOH}]$  **27** имеет в своём составе конденсированный лиганд состава  $\text{Ph}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{18}$ . В его структуру входят один тетра- и два пентамерных циклических фрагмента (рисунок 2.17а) [34;45]. Соединение  $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})_{12}(\text{Cu})_4(\text{Na})_4 \cdot 8\text{BuOH}]$  **28** включает циклический лиганд состава  $\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24}$  с седловидной геометрией (рисунок 2.17б) [45;46]. В тоже время соединение  $[\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2(\text{Cu})_4(\text{Na})_4]$  **29** сэндвичевой структуры с тем же типом нуклеарности  $\text{Cu}_4\text{Na}_4$  включает два цисоидных циклических лиганда состава  $\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12}$  (рисунок 2.17в). Два Fe(III)-содержащих комплекса также характеризуются глубокими различиями в строении силескквиоксановых лигандов. Комплекс  $[(\text{Ph}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{21})\{(\text{PhSiO}_2)_5\}_2(\text{O}^{2-})_2(\text{Fe})_6(\text{Na})_8(\text{BuOH})_{9,6}(\text{toluene})]$  **30** со структурой «азиатского фонарика» содержит один ациклический  $\text{Ph}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{23}$  и два цисоидных

циклических  $\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10}$  лиганда (рисунок 2.17Г). В свою очередь, комплекс со схожим типом нуклеарности –  $\text{Fe}_6\text{Na}_6 - \{(\text{PhSiO}_2)_5\}_2\{(\text{PhSiO}_2)_4\}_2\text{Fe}_6\text{Na}_6(\text{O}^{2-})_3(\text{MeCN})_{8.5}(\text{H}_2\text{O})_{8.44}$  **31** содержит только циклические лиганды – одну пару состава  $\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10}$  и  $\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8$  (рисунок 2.17Д) [47]. Наконец, соединение  $[(\text{Ph}_{22}\text{Si}_{22}\text{O}_{39})(\text{Co})_3(\text{Na})_6] \cdot (\text{EtOH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$  **32** со структурой «паутина» содержит лиганд сложной структуры, включающий три кубановых силесквиоксановых фрагмента (рисунок 2.17е) [48;49].



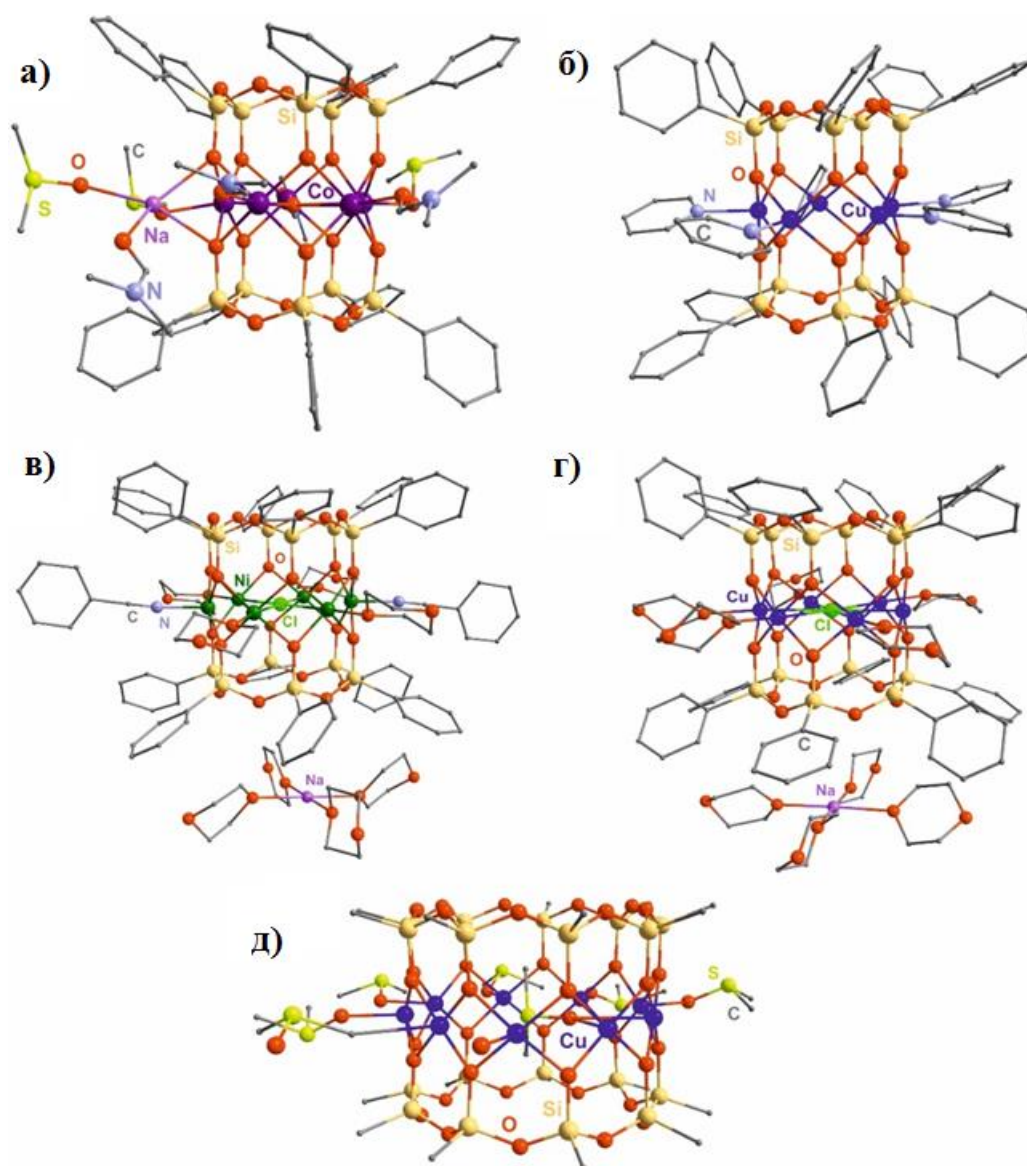
**Рисунок 2.17.** Молекулярные структуры каркасов, полученных при использовании этих подходов частично замещения и частично расщепления полимера: (а)  $[(\text{Ph}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{18})(\text{Cu})_2(\text{Na})_2 \cdot 4\text{EtOH}]$  **27**, (б)  $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})_{12}(\text{Cu})_4(\text{Na})_4 \cdot 8\text{BuOH}]$  **28**, (в)  $[\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2(\text{Cu})_4(\text{Na})_4]$  **29**, (г)  $[(\text{Ph}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{21})\{(\text{PhSiO}_2)_5\}_2(\text{O}^{2-})_2(\text{Fe})_6(\text{Na})_8(\text{BuOH})_{9.6}(\text{toluene})]$  **30**, (д)  $\{(\text{PhSiO}_2)_5\}_2\{(\text{PhSiO}_2)_4\}_2\text{Fe}_6\text{Na}_6(\text{O}^{2-})_3(\text{MeCN})_{8.5}(\text{H}_2\text{O})_{8.44}$  **31**, (е)  $[(\text{Ph}_{22}\text{Si}_{22}\text{O}_{39})(\text{Co})_3(\text{Na})_6] \cdot (\text{EtOH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$  **32**.

Второй способ в силоксанолятном синтезе каркасных металлосилсесквиоксанов заключается в полном замещении ионов натрия в исходном силоксаноляте ионами переходного металла (подход А, рисунок 2.18), либо в переметаллировании  $M(II), Na$ -фенилсилсесквиоксанов (замене ионов натрия дополнительным количеством ионов  $M(II)$ ) (подход В, рисунок 2.18). Эти подходы выявили четкую тенденцию к образованию призматических каркасов с центральным металлоксидным поясом, координированным по принципу сэндвича двумя цисоидными силсесквиоксановыми лигандами. Атомное соотношение  $Si/M$  для каркасов такого типа составляет 2/1. Примечательно, что нуклеарность соединений такого типа определяется выбором сольватирующего лиганда(ов). Пентаядерные соединения известны для соединений кобальта(II) –  $\{[(PhSiO_2)_5]_2(Co)_5(NaOH)\}[DMF]_5[DMSO]_4$  **33** [48], координированного диметилформамидными и диметилсульфоксидными лигандами (рисунок 2.19а) – и меди (II) –  $\{[(PhSiO_2)_5]_2(Cu)_5[Py]_8$  **34**, координированного пиридиновыми лигандами (рисунок 2.19б) [50]. Гексаядерные каркасы известны для соединений никеля(II) –  $\{(PhSiO_2)_6\}_2(Ni)_6(NaCl)[dioxane]_{13}[PhCN]_2(H_2O)_2$  **35** [51], координированного молекулами 1,4-диоксана, бензонитрила и воды (рисунок 2.19в) – и меди(II) –  $\{[(PhSiO_2)_6]_2(Cu)_6(NaCl)[dioxane]_{12}[H_2O]_2$  **36**, координированного молекулами 1,4-диоксана и воды (рисунок 2.19г) [52]. Нонаядерное соединение известно только для меди(II) –  $\{[(MeSiO_2)_9]_2(Cu)_9[DMSO]_8$  **37**, координированное молекулами диметилсульфоксида и воды (рисунок 2.19д) [33].



**Рисунок 2.18.** Общие методы синтеза каркасных металлосилсесквиоксанов. Подход А: полная замена ионов натрия исходного силоксанолята поливалентными ионами металлов.

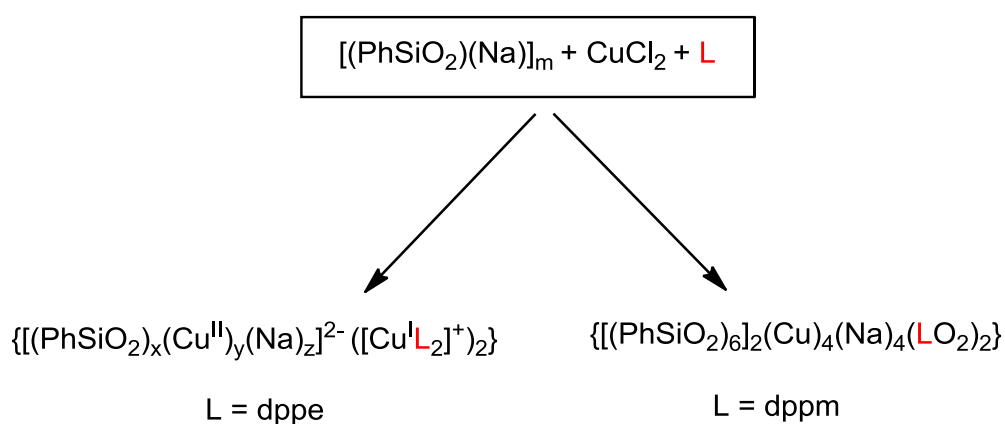
Подход Б: трансметаллирование ионов натрия в  $M(II), Na$ -фенилсилсесквиоксанах дополнительным количеством ионов  $M(II)$ .



**Рисунок 2.19.** Молекулярные структуры каркасов: (а)  $[\{(\text{PhSiO}_2)_5\}_2(\text{Co})_5(\text{NaOH})][\text{DMF}]_5[\text{DMSO}]_4$  **33**, (б)  $[\{(\text{PhSiO}_2)_5\}_2(\text{Cu})_5[\text{Py}]_8$  **34**, (в)  $[\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2(\text{Ni})_6(\text{NaCl})][1,4\text{-доксан}]_{13}[\text{PhCN}]_2(\text{H}_2\text{O})_2$  **35**, (г)  $[\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2(\text{Cu})_6(\text{NaCl})[1,4\text{-диоксан}]_{12}[\text{H}_2\text{O}]_2$  **36**, (д)  $[\{(\text{MeSiO}_2)_9\}_2(\text{Cu})_9[\text{DMSO}]_8$  **37**.

Третий подход в силоксанолятном синтезе каркасных металлосилесквиоксанов заключается в самосборке медьсодержащих каркасов в присутствии дополнительных бидентатных лигандов. Первая группа таких соединений была получена при использовании донорных P,P-лигандов (рисунок 2.20): комплексообразование с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном (dppe) (рисунки 2.20 и 2.21) позволила получить два типа комплексов [10]. Оба соединения демонстрируют необычный эффект перераспределения ионов меди между лигандами двух типов – dppe и силесквиоксанами. Первый тип комплекса, соединение  $[\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2(\text{Cu})_4(\text{Na})_2(\text{Cu})_2(\text{dppe})_4][\text{EtOH}]_4$  **38** включает каркасный  $\text{Cu}_4\text{Na}_2$ -силесквиоксанный анионный фрагмент, содержащий два

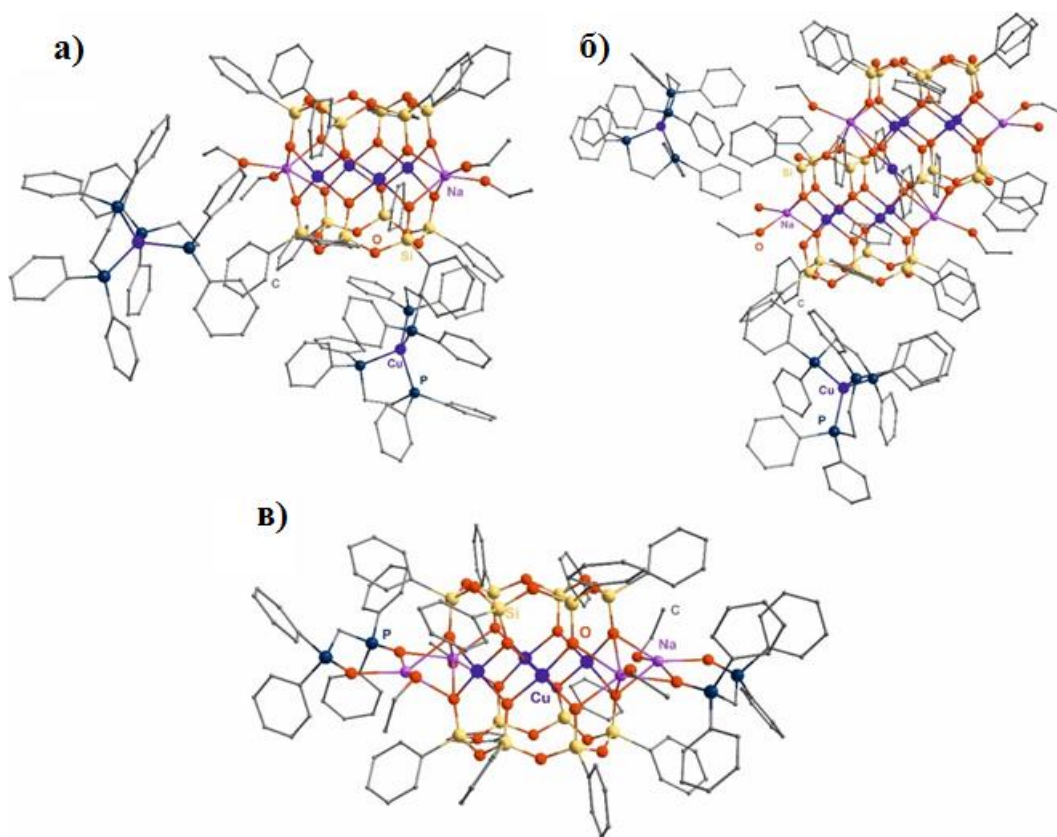
циклических гексамерных силсесквиоксановых лиганда, схожих с описанными для соединений **35-36**. Баланс зарядов комплекса **38** достигается за счёт присутствия двух катионных фрагментов  $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dppe})_2$  (рисунок 2.21а). Второй тип комплекса  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_6]_2(\text{PhSiO}_{1.5})_4(\text{CuO})_8(\text{NaO}_{0.5})_4\{\text{Cu}(\text{O}_{0.5})_4\}\text{Cu}_2(\text{dppe})_4][\text{EtOH}]_8[\text{toluene}]_2[\text{H}_2\text{O}]_2$  **39** содержит те же катионные фрагменты, но анионный каркасный компонент принципиально отличается от соединения **38**. Необычный по структуре каркас с нуклеарностью  $\text{Cu}_9\text{Na}_4$  включает одновременно две пары циклических  $(\text{PhSiO}_2)_6$  и ациклических  $(\text{PhSiO}_2)_4$  силсесквиоксановых лигандов (рисунок 2.21б). Примечательно, что использование схожего Р,Р-лиганда (1,1-бис(дифенилфосфино)метана,  $\text{dppm}$ ) приводит к другому принципу самосборки каркаса. Полученный комплекс  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_6]_2(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4[(\text{dppmO}_2)_2]_2[\text{EtOH}]_4[\text{toluene}]_4$  **40** (рисунок 2.21в) не содержит внешнесферных катионных фрагментов [53].  $\text{Dppm}$  лиганды окисляются *in situ* до соответствующих фосфиноксидов и как линкеры координируют два иона натрия, с образованием каркаса с нуклеарностью  $\text{Cu}_4\text{Na}_4$ . Это соединение также дополнительно содержит два гексамерных  $(\text{PhSiO}_2)_6$  силсесквиоксановых лиганда. Эти особенности – тип нуклеарности и число/размерность силсесквиоксановых лигандов – указывают на определённое сходство комплексов **40** и **29**. Однако можно отметить существенные структурные различия в структурах этих соединений. В частности, мостиковый характер  $\text{dppmO}_2$  лигандов вызывает другой тип расположения ионов натрия.



**Рисунок 2.21.** Общие методы синтеза каркасных металлосилсесквиоксанов: самосборка под влиянием бидентатных Р,Р-лигандов.

Соединение **29** характеризуется двумя принципами расположения ионов натрия: два иона располагаются в экваториальных положениях, а два – в аксиальных (краун-эфирных по отношению к циклическим силсесквиоксановым лигандам). В соединении **40** все четыре иона натрия располагаются в экваториальных положениях, что и позволяет им координироваться с фосфиноксидными лигандами. Такой связывающий эффект  $\text{dppmO}_2$

лигандов вызывает эллипсоидное сжатие призматического каркаса **40** (расстояние между противоположными атомами кремния в **40** равно 5.114Å, а для **29** - 5.254Å).

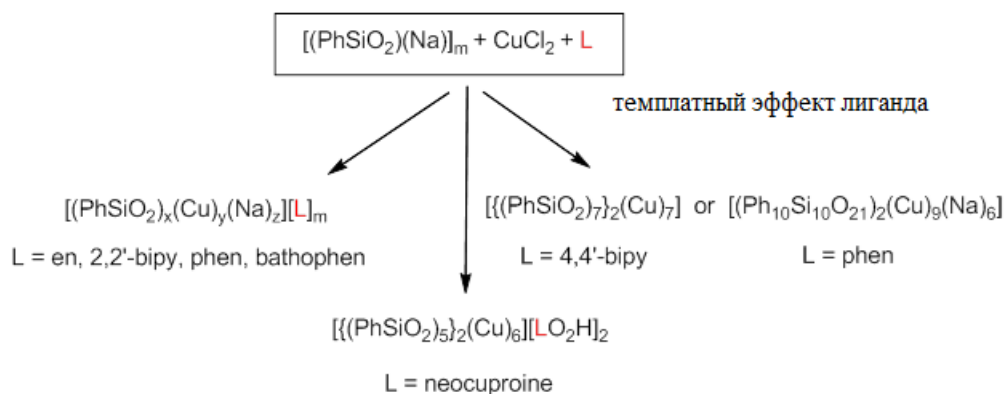


**Рисунок 2.22.** Молекулярные структуры каркасов: (а)  $[\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2(\text{Cu})_4(\text{Na})_2(\text{Cu})_2(\text{dppe})_4][\text{EtOH}]_4$  **38**, (б)  $[\{(\text{PhSiO}_{1.5})_6\}_2\{(\text{PhSiO}_{1.5})_4\}_2(\text{CuO})_8(\text{NaO}_{0.5})_4\{\text{Cu}(\text{O}_{0.5})_4\}\text{Cu}_2(\text{dppe})_4][\text{EtOH}]_8[\text{toluene}]_2[\text{H}_2\text{O}]_2$  **39**, (в)  $[\{(\text{PhSiO}_{1.5})_6\}_2(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4[(\text{dppmO}_2)_2]_2][\text{EtOH}]_4[\text{toluene}]_4$  **40**

Стоит отметить, что принципиально другие эффекты реакций самосборки были отмечены для процессов с участием донорных N,N-лигандов (рисунок 2.23). Первое – и наиболее распространенное – направление в этих реакциях подразумевает «классическую» координацию азотсодержащего лиганда. К таким типам реакций относят взаимодействие с тремя типами лигандов семейства 2,2'-бипиридина (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, батофенантролин), которые приводят к комплексам со схожей молекулярной геометрией –  $[(\text{PhSiO}_2)_5]_2(\text{Cu})_6(\text{HO})_2(\text{bipy})_2][\text{DMSO}]_{2.5}$  **41**,  $[(\text{PhSiO}_2)_5]_2(\text{Cu})_6(\text{HO})_2(\text{phen})_2][\text{DMSO}]_4$  **42**,  $[(\text{PhSiO}_2)_5]_2(\text{Cu})_6(\text{HO})_2(\text{bathophen})_2][\text{MeCN}]_8$  **43** (рисунок 2.24а-в) [54]. Соединения включают идентичный центральный узел с двумя эллипсоидными силесквioxановыми циклами  $[(\text{PhSiO}_2)_5]$ , образующими каркас скошенной сэндвичевой геометрии. Эти лиганды координируют два практически линейных медьсодержащих тримерных фрагмента. При этом два противоположных иона меди в **41-43** дополнительно координированы соответствующими N,N-лигандами (bipy для **41**, phen для



**42**, bathophen для **43**). Важно упомянуть, что все ионы меди в комплексах **41-43** – это  $\text{Cu}^{2+}$ . Очевидно, что вносимые ими 12 положительных зарядов не могут быть скомпенсированы двумя пентамерными силсесквиоксанными лигандами, дающими 10 отрицательных зарядов. Двумя дополнительными носителями отрицательных зарядов в **41-43** являются гидроксид-анионы.

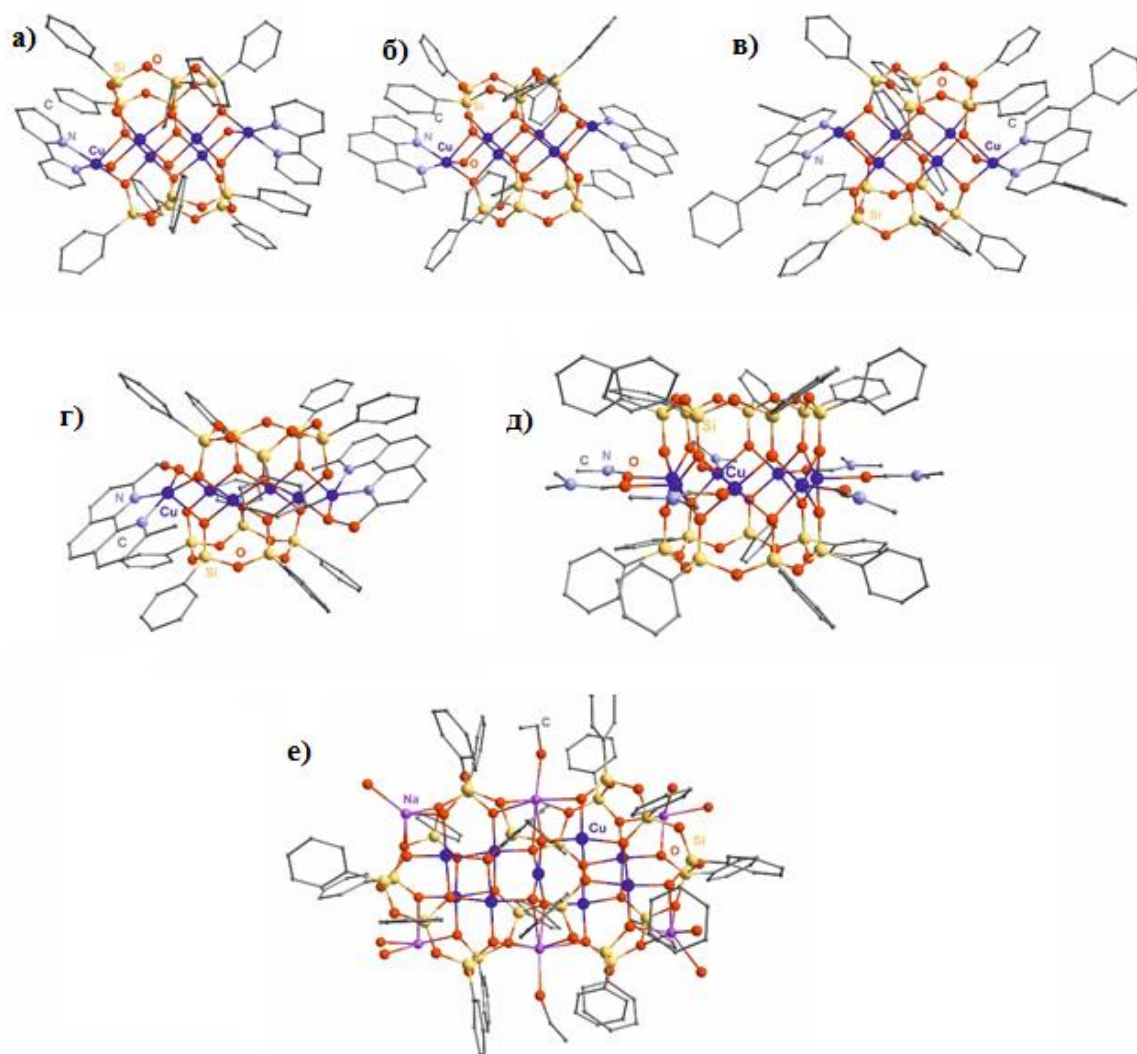


**Рисунок 2.23.** Общие методы синтеза каркасных металлосилсесквиоксанов: самосборка под влиянием бидентатных N,N-лигандов.

К необычному результату приводит реакция с участием другого типа N,N-лиганда – 2,9-диметил-1,10-фенантролина. В ходе этого взаимодействия было отмечено необычное энзимоподобное окисление одной метильной группы неocupроина с образованием геминального диола  $-\text{CH}(\text{OH})-(\text{OH})$ . Один из гидроксильных  $-\text{OH}$  фрагментов диола координирует ион меди с образованием узла состава  $-\text{CH}(\text{OH})(\text{O}\cdots\text{Cu}^{\text{II}})$ . Одновременно, атомы азота неocupроинового лиганда также принимают участие в координации иона меди. В результате такая гибридная N,O-координация способствует образованию комплекса состава  $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{Cu})_6(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)][\text{DMF}][\text{dioxane}]_{0.5}$  **44** (рисунок 2.24г) [55]. Также в соединении **44** присутствуют два циклических лиганда состава  $[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_5$ , аналогичных лигандам в комплексах **41-43**.

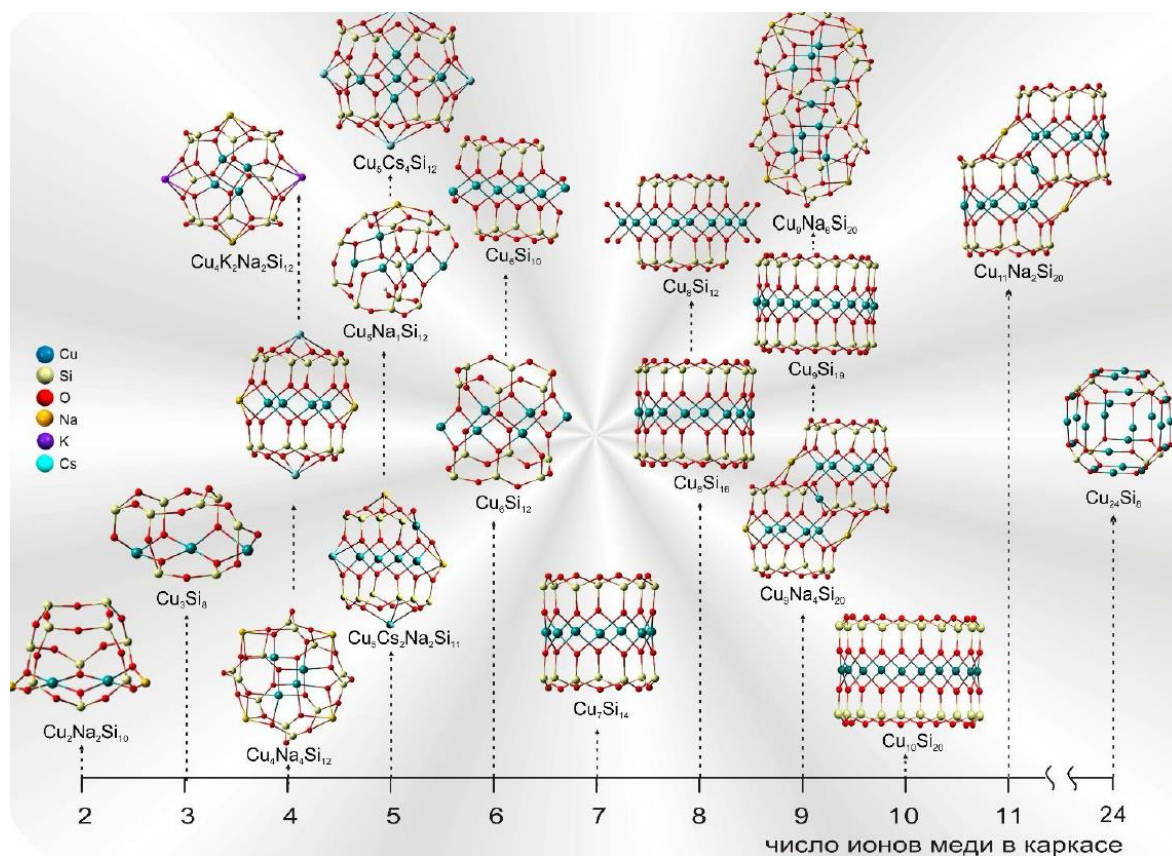
Другой принцип самосборки медьсилсесквиоксанов наблюдался для реакций с участием 4,4'-бипиридина или 1,10-фенантролина. В обоих случаях наблюдалось образование необычных каркасов: в первом случае был синтезирован первый пример гептаядерного каркасного силсесквиоксана, призматического комплекса состава  $[(\text{PhSiO}_2)_7]_2(\text{Cu})_7[\text{DMF}]_{10}$  **45** (рисунок 2.24д) [56]. Примечательно, что обычный (без участия азотного лиганда) синтез призматических каркасов приводит к значительно более распространённым гексаядерным соединениям, например, упоминавшимся выше комплексам **35-36**. Во втором случае, присутствие фенантролина позволило получить нетривиальный каркас  $[(\text{Ph}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{21})_2(\text{Cu})_9(\text{Na})_6][\text{EtOH}]_9$  **46** (рисунок 2.24е) [31]. Это

соединение включает только крупные ациклические декамерные лиганды, что беспрецедентно для металлосилесквиоксанов. Тип молекулярной геометрии этого соединения («арахис») принципиально отличается от других – также весьма редких – структур нонаядерных силесквиоксанов **37** и **39**. Можно утверждать, что образование соединений с таким типом геометрии связано с присутствием в реакционной среде фенантролина, в противном случае можно было бы ожидать CuNa-содержащего соединения с геометрией по типу «градирня» – каркаса, также сольватированного этанольными лигандами. Необычно, что оба лиганда – 4,4'-бипиридин в случае **41** и фенантролин в случае **42** – не входят в состав получающихся каркасов, что можно назвать (с определёнными ограничениями) темплатным эффектом лигандов.



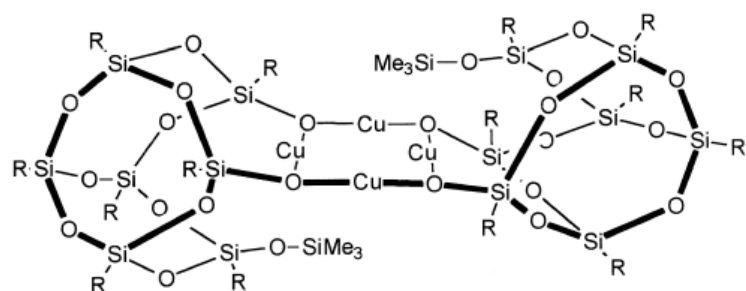
**Рисунок 2.24.** Молекулярные структуры каркасов: (а)  $[(\text{PhSiO}_2)_5]_2(\text{Cu})_6(\text{HO})_2(\text{bipy})_2][\text{DMSO}]_{2.5}$  **41**, (б)  $[(\text{PhSiO}_2)_5]_2(\text{Cu})_6(\text{HO})_2(\text{phen})_2][\text{DMSO}]_4$  **42**, (в)  $[(\text{PhSiO}_2)_5]_2(\text{Cu})_6(\text{HO})_2(\text{bathophen})_2][\text{MeCN}]_8$  **43**, (г)  $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{Cu})_6(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)][\text{DMF}][\text{dioxane}]_{0.5}$  **44**, (д)  $[\{(\text{PhSiO}_2)_7\}_2(\text{Cu})_7][\text{DMF}]_{10}$  **45**, (е)  $[(\text{Ph}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{21})_2(\text{Cu})_9(\text{Na})_6][\text{EtOH}]_9$  **46**.

Важно отметить, что среди всех описанных на данный момент металлосилесквиоксанов, наибольшее количество описано именно медьсодержащих (структурное разнообразие Cu-силесквиоксанов, рисунок 2.25).

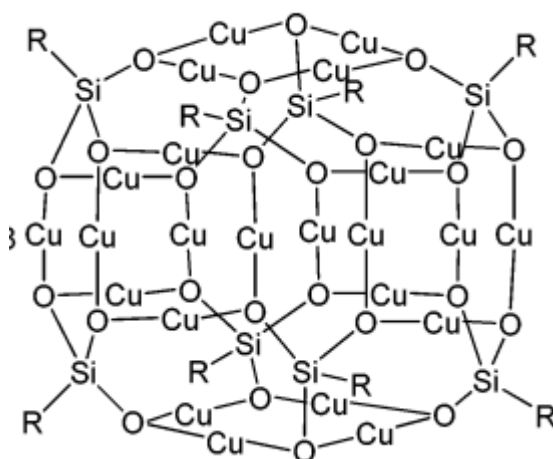


**Рисунок 2.45.** Разнообразие типов структур каркасных медьсилесквиоксанов.

В частности, существуют два структурных типа медьсодержащих силесквиоксанов, полученных при использовании не силанолятного синтетического подхода, но безусловно заслуживают быть упомянутыми в этой главе. Дополнительное отличие этих молекулярных геометрий от структур, показанных выше,— это формирование каркасов при участии другого типа ионов меди –  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . Так, группой Ф. Эдельмана в 2000 году был предложен комплекс **47**, который был синтезирован исходя из кубанового силесквиоксанового синтона и тетрамерного буюксида меди(I). Примечательно, что структура формирующегося бискубанового медьсилесквиоксана сохраняет геометрию ионов меди исходного буюксида (рисунок 2.46, вверху) [1, с. 91-92]. В свою очередь группой Х. Жу и Г. Рёски получен в 2010 году, исходя из трисиланола и мезитила меди(I), наиболее высокоядерный комплекс, известный для медьсилесквиоксанов к настоящему моменту,— соединение **48** [5]. Этот  $\text{Cu}_{24}^{\text{I}}$  оксокластер **48** содержит в качестве силесквиоксановых лигандов исключительно мономерные фрагменты  $\text{RSiO}_{1.5}$  (рисунок 2.46, внизу).



47

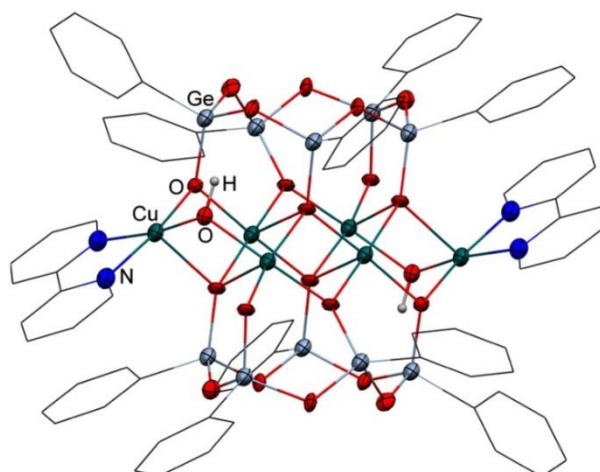


48

**Рисунок 2.46.** Структуры  $\text{Cu}_4^{\text{I}}$ - (вверху) и  $\text{Cu}_{24}^{\text{I}}$  (внизу) силсесквиоксанов

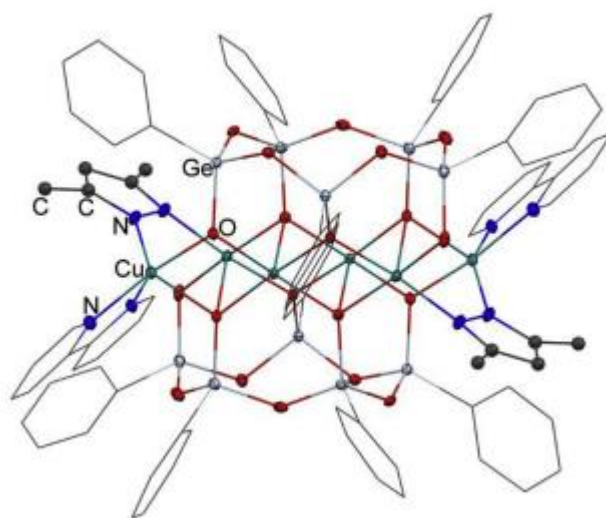
В качестве общего вывода к этой части обзора литературы можно отметить лидирующее положение медьсодержащих силсесквиоксанов, наиболее легко образующихся в синтетических реакциях показанных типов. Высокая каталитическая активность медьсилсесквиоксанов в реакциях окислительной функционализации углеводородов пероксидами [13;14] указывает на значительные перспективы для дальнейшего изучения этой области координационных соединений.

В отношении медьгермесквиоксанов можно также отметить их высокую каталитическую активность в окислительной функционализации C-H соединений [28]. При этом количество известных медьгермесквиоксанов значительно уступает структурному изобилию медьсилсесквиоксанов. В частности, комплекс медьгермесквиоксана с 2,2'-бипиридином **49** (рисунок 2.47) – редкий пример полной структурной аналогии металлгерм- и силсесквиоксанов (см. обсуждавшийся выше комплекс **41**) [57].



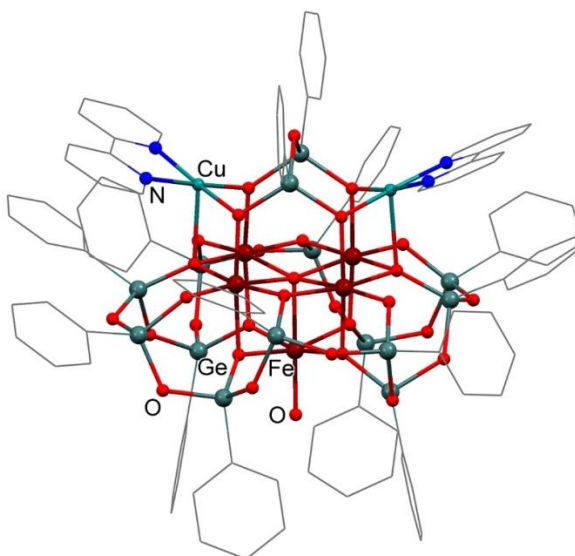
**Рисунок 2.47.** Молекулярная структура  $[(\text{PhGeO}_2)_5]_2(\text{Cu})_6(\text{HO})_2(\text{bipy})_2[\text{EtOH}]_5$  **49**

В свою очередь, аналоги комплекса медьфенилгермесквioxсана с двумя парами N,N-лигандов – 2,2'-бипиридином и 3,5-диметилпиразолом –  $(\text{PhGeO}_2)_{10}\text{Cu}_6(2,2'\text{-bipy})_2(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_2[\text{MeOH}][\text{MeCN}]$  **50** (рисунок 2.48) среди металлосилесквioxсанов отсутствуют [58]. Это соединение – редкий образец трисгетеролептического комплекса меди. Два пентамерных циклических лиганда, несущих 10 отрицательных зарядов, координируют по принципу «сэндвича» центральный пояс, включающий шесть ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Баланс зарядов комплекса **50** достигается за счёт присутствия двух анионных пиразолатных лигандов. Характер комплексообразования двумя типами N,N-лигандов в структуре **50** различен – 2,2'-бипиридины хелатируют ионы меди, а 3,5-диметилпиразолаты играют роль мостика между соседними ионами меди.



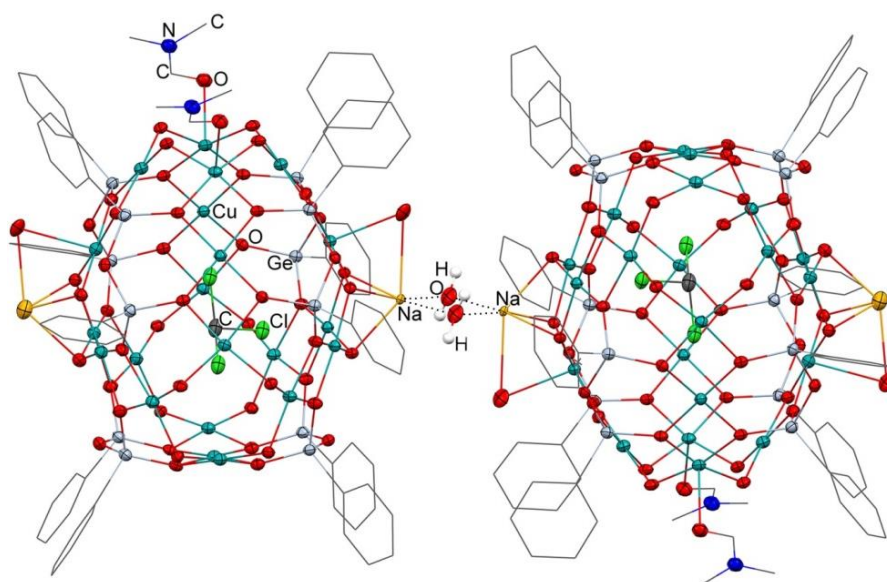
**Рисунок 2.48.** Молекулярная структура  $(\text{PhGeO}_2)_{10}\text{Cu}_6(2,2'\text{-bipy})_2(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_2[\text{MeOH}][\text{MeCN}]$  **50**.

Необычной структурой обладает также первый пример каркасного гермесквioxсана, содержащего два типа переходных металлов, медь и железо, комплекс  $\{[\text{Fe}_5\text{O}_{17}(\text{OH})]\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{PhGeO})_{12}(\text{PhGe})_2\text{O}\}$  **51** [59]. В структуре соединения можно выделить центральный остов необычного состава  $\text{Cu}_2\text{Fe}_5\text{Ge}_2\text{O}_{19}$ , каждый ион меди дополнительно координирован 2,2'-бипиридином. В состав этого фрагмента входит малый ациклический гермесквioxсанный лиганд состава  $(\text{PhGe})_2\text{O}$ . Второй гермесквioxсанный лиганд в структуре комплекса также необычен – это крупный додекамерный циклический фрагмент  $(\text{PhGeO})_{12}$ .



**Рисунок 2.49.** Молекулярная структура  $\{[\text{Fe}_5\text{O}_{17}(\text{OH})]\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{PhGeO})_{12}(\text{PhGe})_2\text{O}\}$  **51**.

Соединения **49-51** были получены при использовании  $\text{PhGe}(\text{OMe})_3$  в качестве исходного реагента. Переход к олигомерному реагенту  $[\text{PhGeO}_{1.5}]_n$  потребовал высоких нагрузок по расщепляющему реагенту ( $\text{NaOH}$ ) для получения растворимого германолата. Получаемый «натрийобогащенный» германолат  $\{\text{PhGeONa}_3\}$  *in situ* соответственно позволил провести обменную реакцию со значительно большим количеством ионов меди. В результате был получен комплекс с рекордно высокой нуклеарностью,  $\text{Ge}_{24}\text{Cu}_{42}\text{Na}_2$  **52** (рисунок 2.50) [42]. Комплекс **52** включает два каркасных компонента, содержащих исключительно малые ациклические гермесквioxсанные лиганды  $(\text{PhGe})_2\text{O}$ . Они координируют три фрагмента состава  $\text{Cu}_3\text{O}_8$  и шесть фрагментов состава  $\text{Cu}_2\text{O}_6$ , дополнительными лигандами являются внешнесферные молекулы диметилформамида и инкапсулированная молекула хлороформа. Димеризация комплекса осуществляется за счёт «контактов» ионов натрия каждого каркасного фрагмента и мостиковых молекул воды.



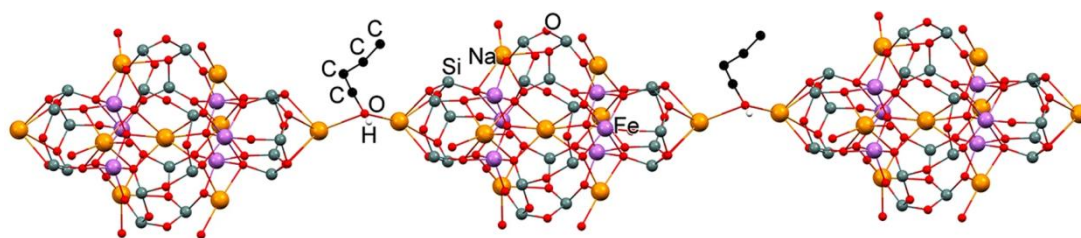
**Рисунок 2.50.** Молекулярная структура  $[(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{O}_5)_{12}\text{Cu}_{42}\text{Na}(\text{OH})_{40}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})][\text{DMF}]_2[\text{H}_2\text{O}]$  **52**.

За последние годы также получило развитие супрамолекулярная химия металлосилесквиоксанов. Особенность гетерометаллических CuNa-комплексов с противоположащими ионами щелочных металлов позволяет рассматривать эти внешнесферные ионы как потенциальные факторы надмолекулярного дизайна. Подход к супрамолекулярным композициям с медьсилесквиоксанами в роли необычных SBU (secondary building units) реализован, чаще всего, двумя путями: а) координационные взаимодействия ионов щелочных металлов и сольватирующих лигандов; б) эффект краун-эфира или межмолекулярные связи ( $\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействия).

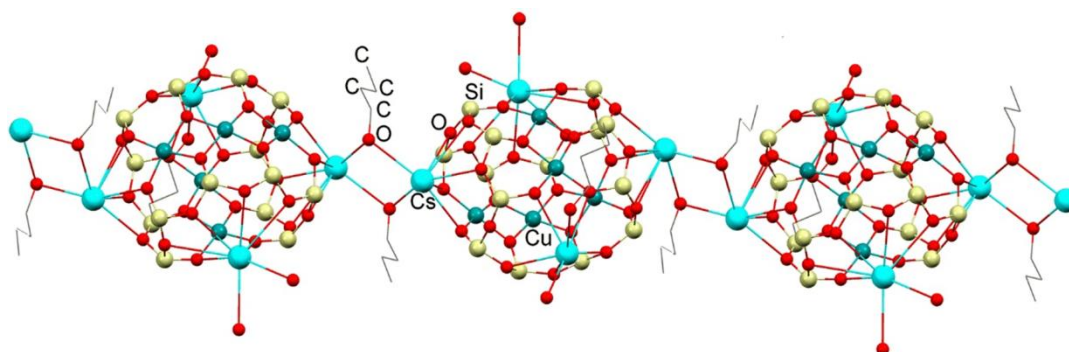
В супрамолекулярных соединениях отдельные молекулы объединяются в 1D, 2D или 3D структуры за счёт невалентных взаимодействий. Металлосилесквиоксаны способны образовывать все три типа надмолекулярных ансамблей. До сих пор такие структуры были обнаружены преимущественно для соединений, содержащих фенильные группы у атомов кремния.

Молекулы Fe,Na-металлосилесквиоксана **53** формируют 1D надмолекулярную цепную структуру за счёт многократной координации ионов натрия с молекулами сольвата *n*-бутанола (рисунок 2.51) [47].

Та же архитектура наблюдается для цепи молекул Cu<sub>4</sub>Cs<sub>4</sub>-металлосилесквиоксана **54**, где каркасы связаны молекулами *n*-бутанола, координирующие ионы цезия (рисунок 2.52) [35].

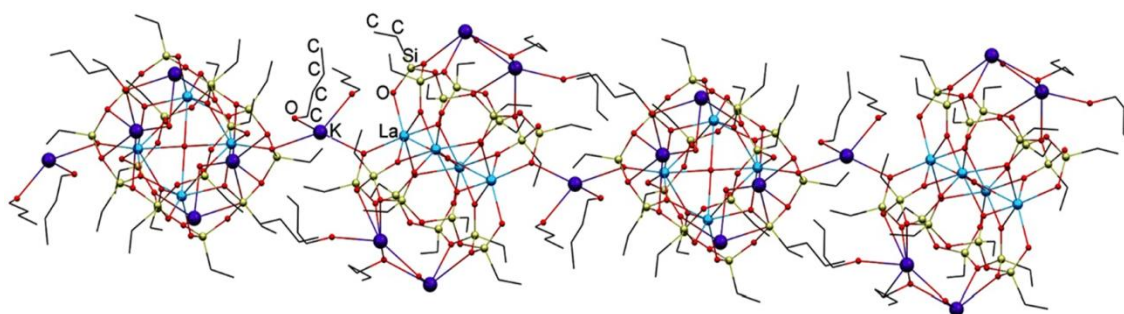


**Рисунок 2.51.** 1D структура  $\text{Fe}_6\text{Na}_8$ -металлосилсесквиоксана **53**.



**Рисунок 2.52.** 1D структура  $\text{Cu}_4\text{Cs}_4$ -металлосилсесквиоксана **54**.

Координация ионов калия с молекулами *n*-бутанола позволяет образовать 1D надмолекулярную структуру металлосилсесквиоксана  $\text{La}_4\text{K}_5$  **55**, несущих винильные заместители у атомов кремния (рисунок 2.53) [60].



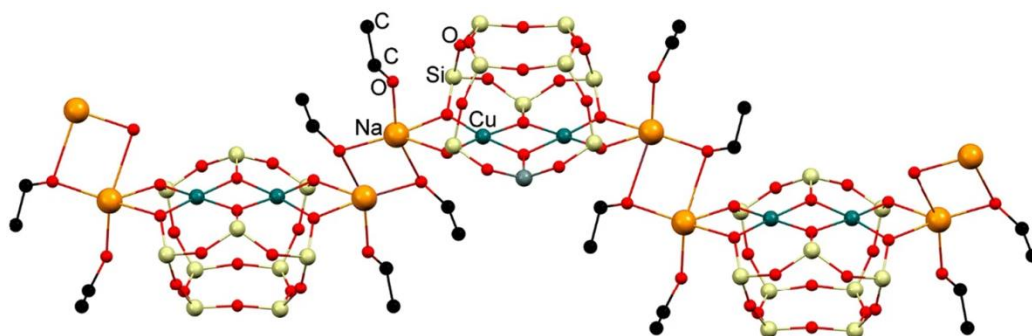
**Рисунок 2.53.** 1D структура  $\text{Ln}_4\text{K}_5$ -металлосилсесквиоксана **55**.

$\text{Cu}_2\text{Na}_2$ -металлосилсесквиоксан **56** образует надмолекулярную структуру, в которой межмолекулярная связь реализуется за счёт координационных «контактов» ионов натрия и сольватирующих молекул этанола, в результате чего формируется 1D координационная полимерная структура изгнутаго типа (рисунок 2.54) [34;35]. Винилсилсесквиоксан **57**, содержащий  $\text{Cu}_4\text{Cs}_4$ , образует (через бутанольные мостики) 2D супрамолекулярную организацию (рисунок 2.55) [8].

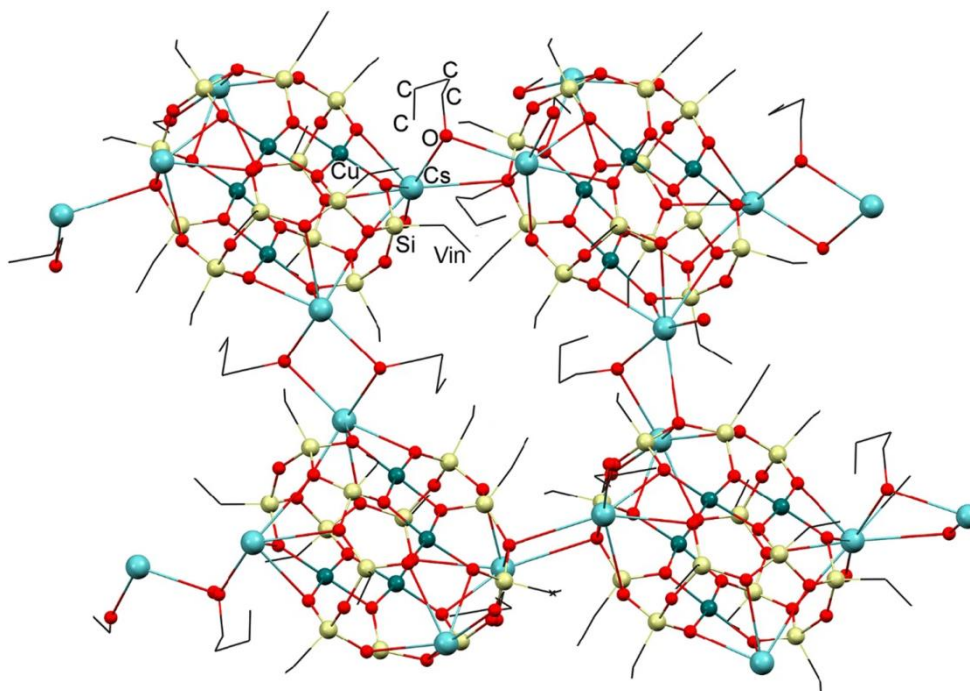
В качестве линкеров при образовании надмолекулярных структур могут выступать не только молекулы спирта. Например, молекулы DMF способствуют сборке 1D структур  $\text{Cu}_4\text{Cs}_2\text{Na}_2$ -металлосилсесквиоксана, которые имеют различные типы каркасной



архитектуры (**58**, **59**; рисунок 2.56) [35]. Интересно, что эти соединения содержат ионы натрия и цезия, но только ионы цезия участвуют исключительно в построении надмолекулярного ансамбля. Это показывает принципиальную разницу в «потенциале связи» даже для металлов одной и той же группы периодической таблицы.



**Рисунок 2.54.** 1D структура  $\text{Cu}_2\text{Na}_2$ -металлосилсесквиоксана **56**.



**Рисунок 2.55.** 2D структура  $\text{Cu}_4\text{Cs}_2$ -металлосилсесквиоксана **57**.

Кроме того, никельсодержащие металлосилсесквиоксаны способны к супрамолекулярной «агрегации».  $\text{Ni}_4\text{K}_2\text{Na}_4$ -металлосилсесквиоксан **60** образуют 1D координационный полимер с катионами калия и молекулами этанола (рисунок 2.57) [11]. Ионы натрия не участвуют в формировании надмолекулярной структуры, что подтверждает отмеченный выше эффект неподходящего размера.

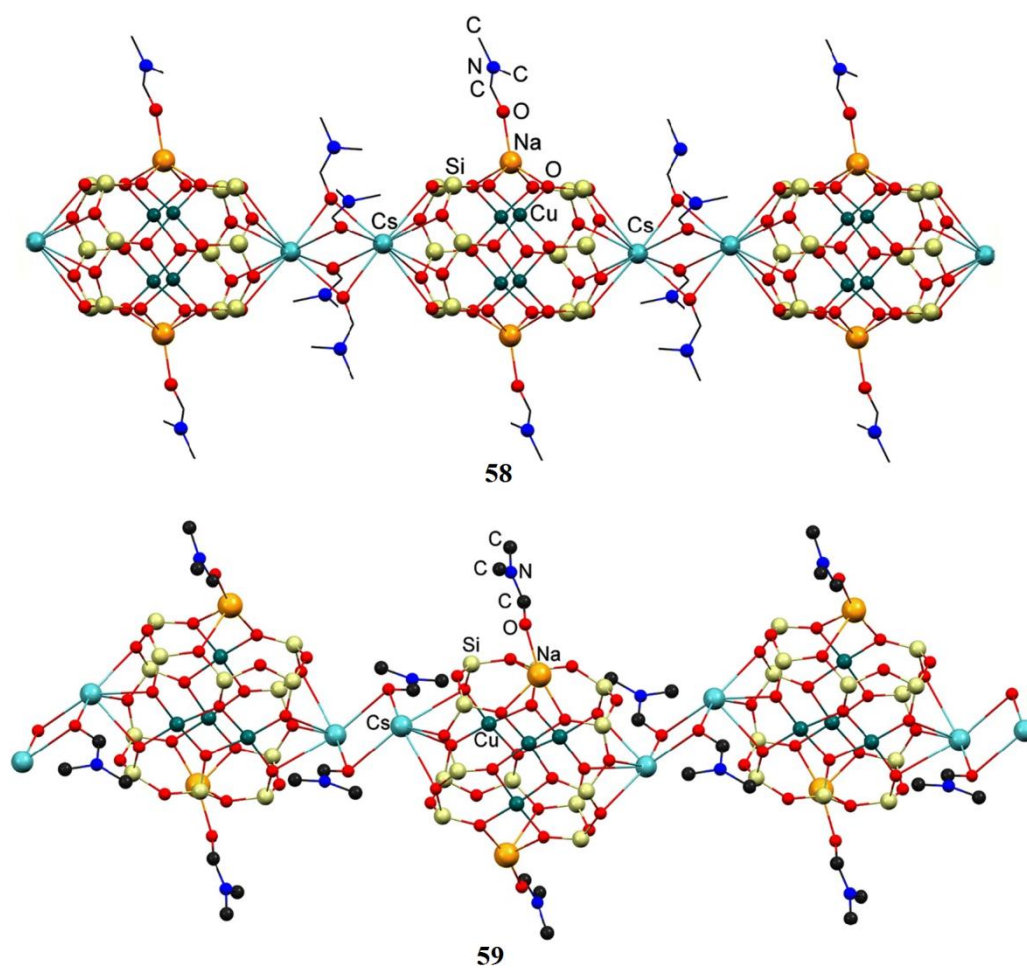


Рисунок 2.56. 1D структура  $\text{Cu}_4\text{Cs}_2\text{Na}_2$ -металлосилсесквиоксанов **58** (вверху) и **59** (внизу) с разными типами архитектуры каркасов.

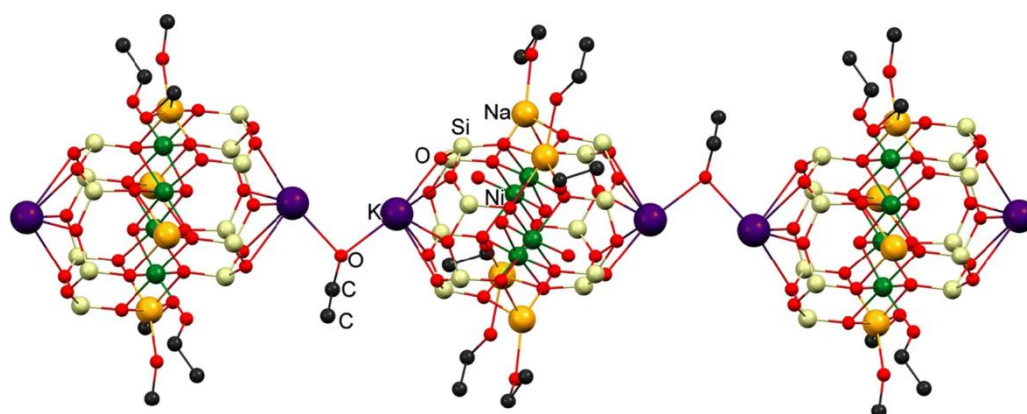
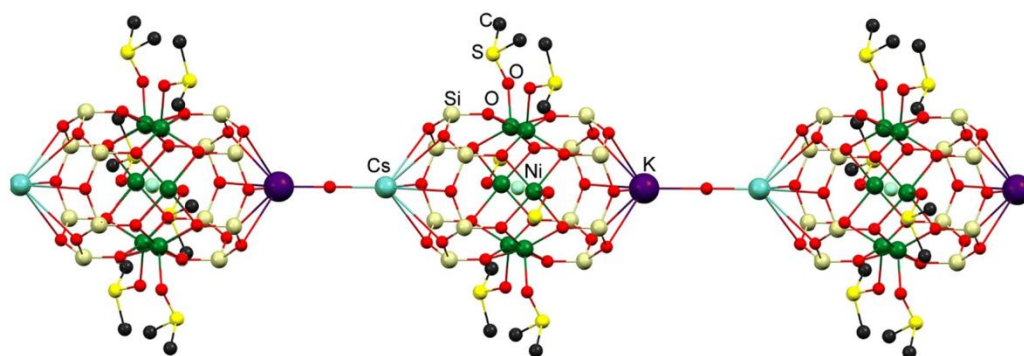


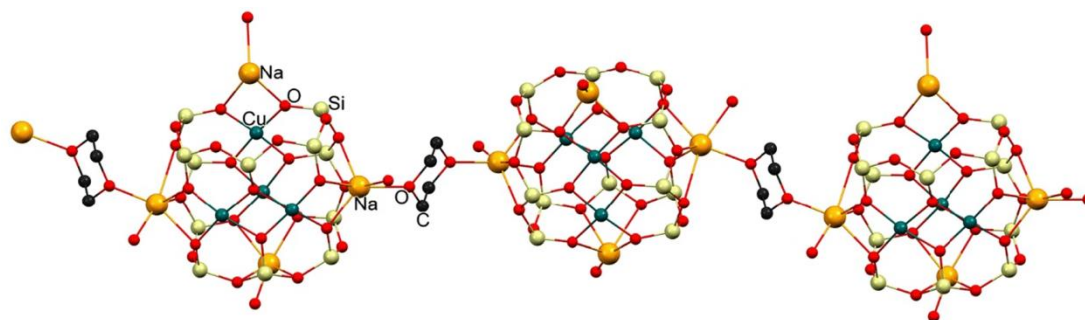
Рисунок 2.57. 1D структура  $\text{Ni}_4\text{K}_2\text{Na}_4$ -металлосилсесквиоксана **60**.

$\text{Ni}_6\text{KCs}$ -металлосилсесквиоксан **61** образует 1D надмолекулярную структуру за счёт молекулярных связей воды (рисунок 2.58) [11]. Важно отметить, что молекулы сольватирующего лиганда ДМСО не участвуют в 1D-цепи (лиганды ДМСО координируются только с ионами никеля внутри самого каркаса).



**Рисунок 2.58.** 1D структура  $\text{Ni}_6\text{KCs}$ -металлосилескквиоксана **61**.

1,4-Диоксан является сильнодействующим агентом, который индуцирует координацию молекул каркаса. «Глобулярный»  $\text{Cu}_4\text{Na}_4$ -металлосилескквиоксан **28** [46], сольватированный молекулами бутанола, кристаллизуется в виде «островков» с изолированными каркасами. При замене растворителя н-бутанола системой 1,4-диоксан/этанол образуется 1D координационный полимер **62** (рисунок 2.59) [35].



**Рисунок 2.59.** 1D структура  $\text{Cu}_4\text{Na}_4$ -металлосилескквиоксана **62**.

Отмечено, что варьирование «примесного» сольвата (сольвата помимо самого 1,4-диоксана) влияет на характер образующейся надмолекулярной структуры. При переходе к системе диоксан/бензонитрил (вместо сольватной системы диоксан/этанол, как в случае **60**) образуется сетчатая 2D структура. Крайне необычным является то, что соединение между каркасами происходит через два типа линкеров: через связи  $\text{Na}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{Na}$  и  $\text{Na}-(\text{H}_2\text{O})_3-\text{Na}$  (**63**, рисунок 2.60) [35]. Более того, при переходе к никелю выделен трёхмерный координационный полимер  $\text{Ni}_2\text{Na}_{12}$  **63** (рисунок 2.61) [11]. Результат формирования трёхмерной структуры объясняется бóльшим количеством ионов Na, входящих в каркас, что существенно увеличивает возможности координации натриевых центров с диоксановыми «мостиками».

$\text{Cu}_4\text{Cs}_2\text{K}_2$ -металлосилесквиоксан **65** также образует 3D координационный полимер с 1,4-диоксаном; одним линкером выступает «мостик» из ионов калия, а два других линкера образованы ионами цезия (рисунок 2.62) [8].

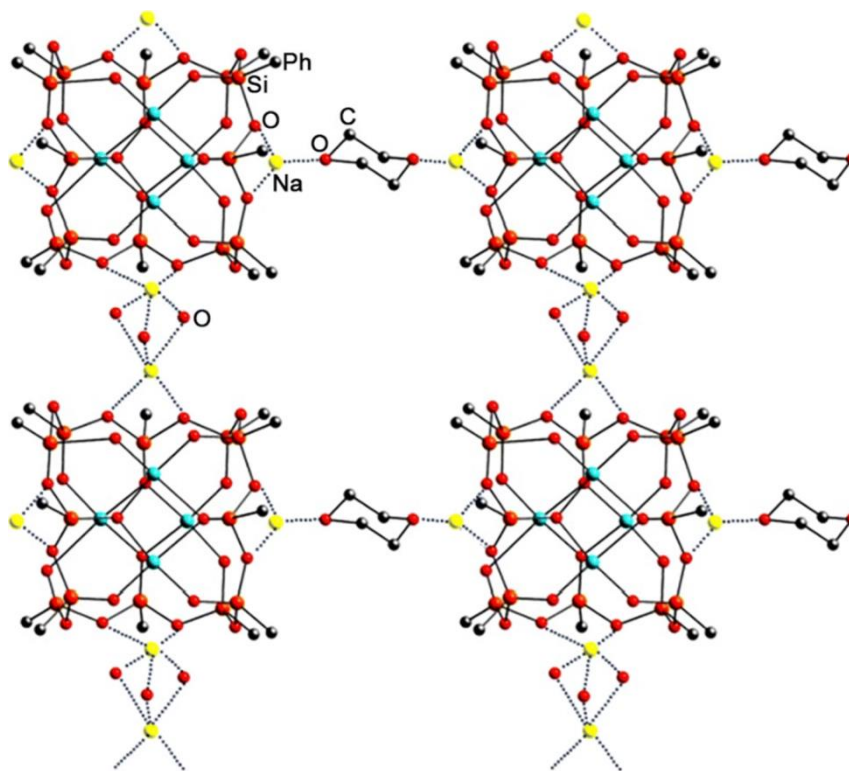


Рисунок 2.60. 2D структура  $\text{Cu}_4\text{Na}_4$ -металлосилесквиоксана **63**.

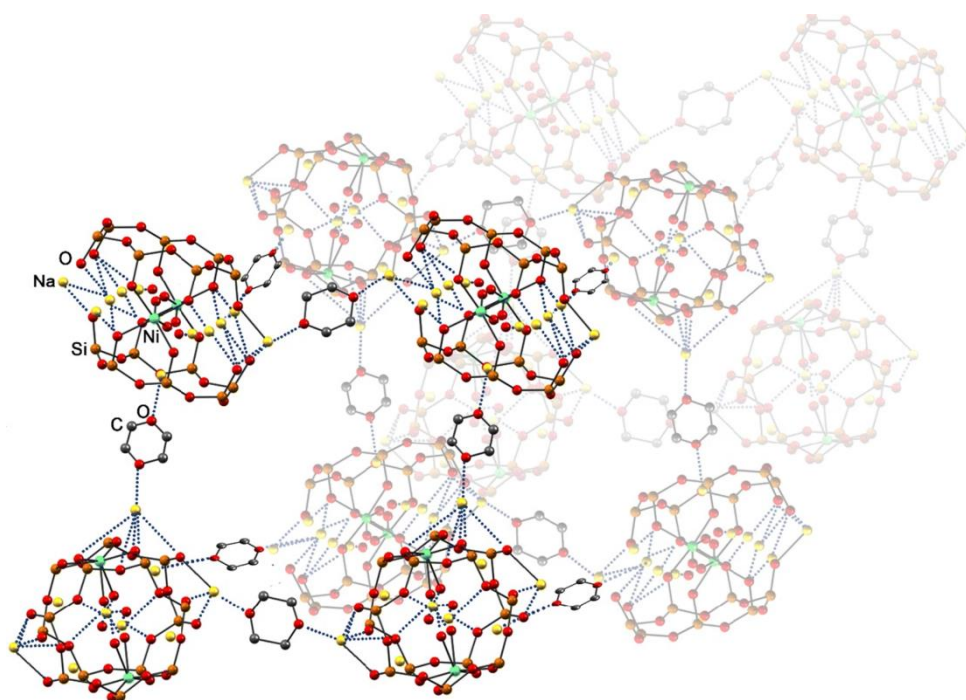
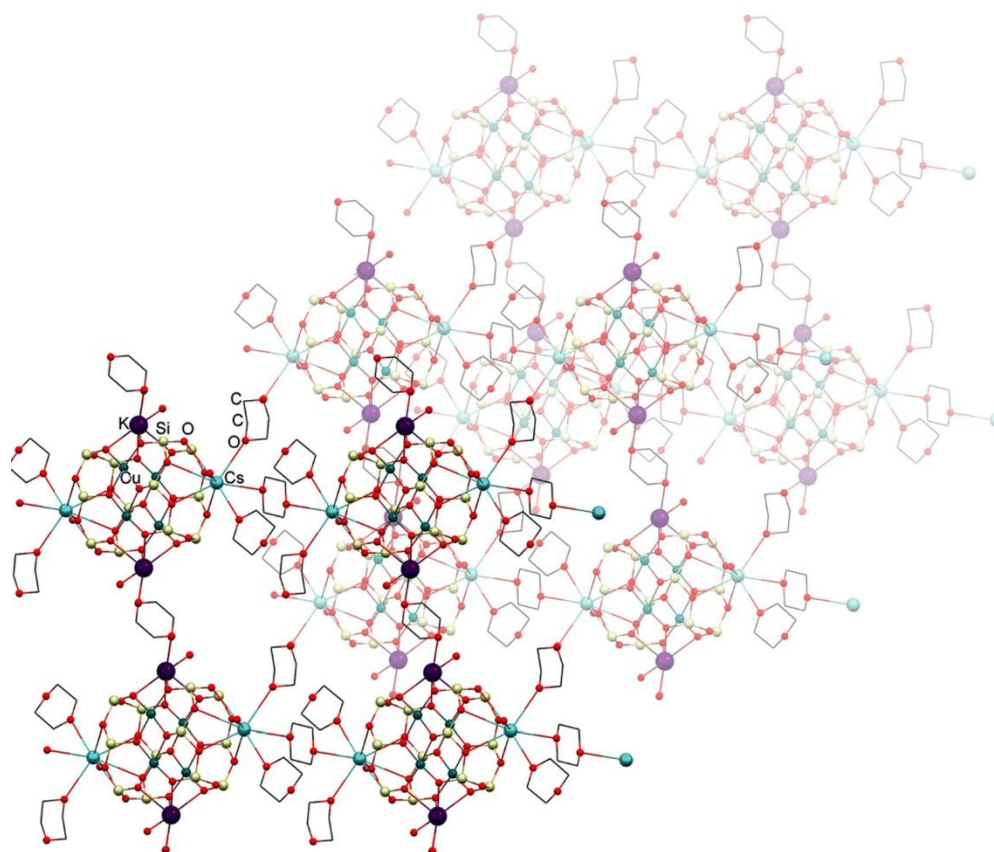


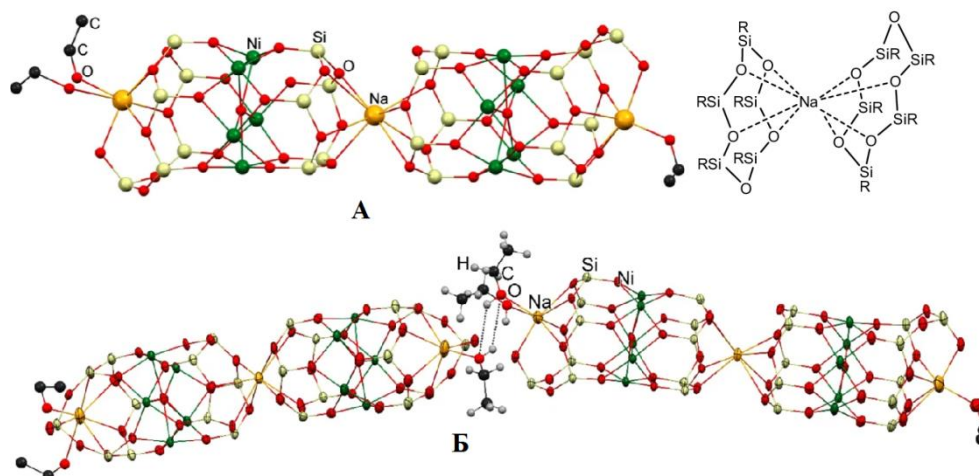
Рисунок 2.61. 3D структура  $\text{Ni}_2\text{Na}_{12}$ -металлосилесквиоксана **64**.



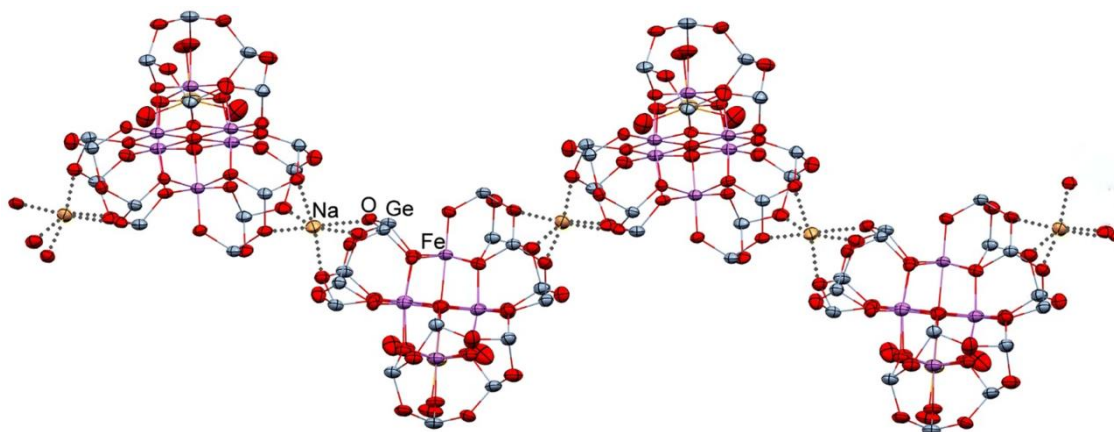
**Рисунок 2.62.** 3D структура  $\text{Cu}_4\text{Cs}_2\text{K}_2$ -металлосилсесквиоксана **65**.

Ограниченное количество структур проявляет неожиданные особенности в образовании металлосилсесквиоксанов (эффект краун-эфира). В первую очередь это касается одновременной координации иона натрия с двумя силоксанолятными циклами соседних каркасов (соединение **66**, рисунок 2.63). Формирование координационной полимерной структуры происходит за счёт двух типов соединительных мостиков: (1) димеризация каркасов и (2) соединение димерных каркасов в линейную цепь за счёт водородных связей между молекулами этанола, координированными атомами натрия (рисунок 2.63) [61].

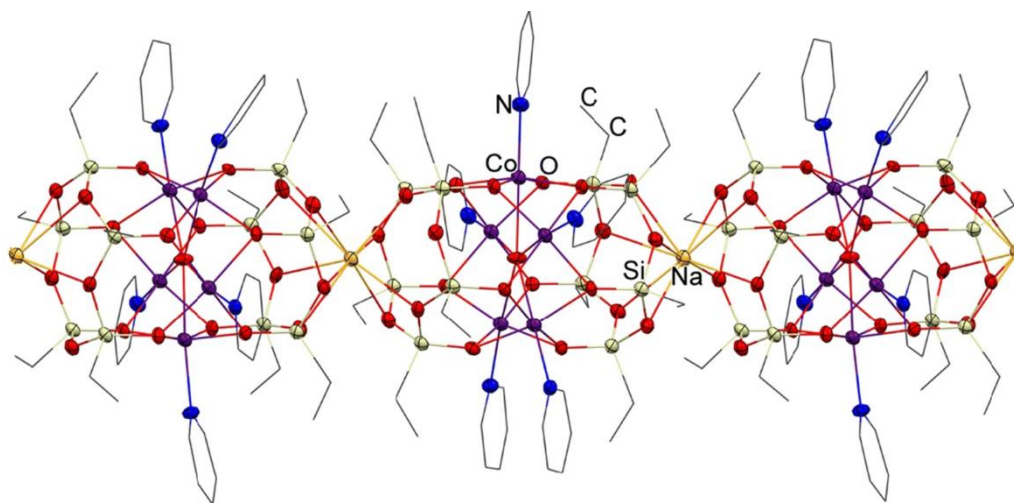
Еще более ярким примером является образование надмолекулярной структуры на основе  $\text{Fe}_6\text{Na}_2$ -металлосилсесквиоксана **67** исключительно за счёт взаимодействий, подобных координации катионов краун-эфиром. Каркасы объединяются в зигзагообразную цепочечную структуру ионами натрия (рисунок 2.64) [62]. Аналогичный принцип формирования 1D координационного полимера реализован в  $\text{Co}_5\text{Na}$ -металлосилсесквиоксане **68** с винильными заместителями у атомов кремния (рисунок 2.65) [50].



**Рисунок 2.63.** Димеризация  $\text{Ni}_5\text{Na}_3$ -металлосилсесквиоксана **66** (4-винилбензильные группы на атомах кремния не показаны) (А), формирование координационной структуры полимера за счёт двух типов соединительных «мостиков» (Б).



**Рисунок 2.64.** Цепочечная надмолекулярная структура **67**.



**Рисунок 2.65.** 1D координационный полимер  $\text{Co}_5\text{Na}$ -металлосилсесквиоксана **68**.

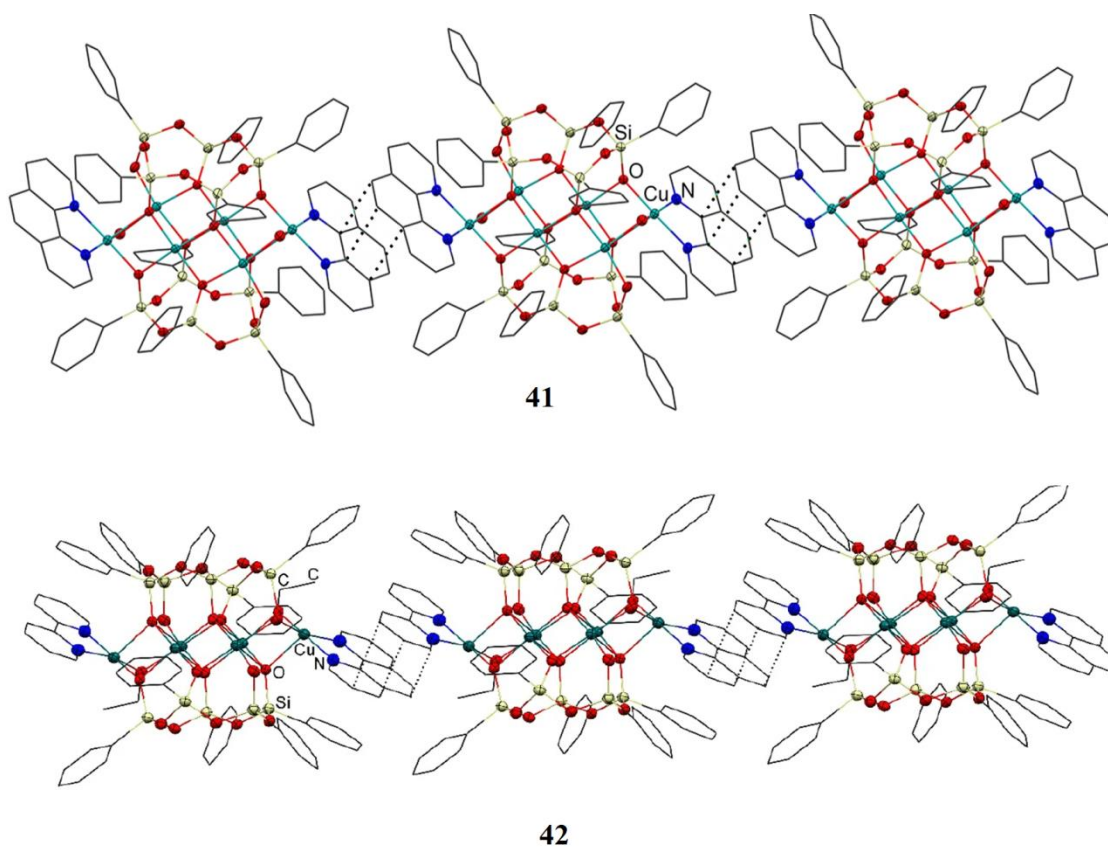
Эти соединения можно рассматривать как неординарные способы формирования супрамолекулярных структур, поскольку долгое время считалось, что подходы к «связыванию» силоксанов, подобный краун-эфиру, невозможен. Дополнительным подтверждением этого утверждения является тот факт, что в структурах металлосилесквиоксанов атомы кислорода фрагментов Si–O–Si никогда не участвуют в заполнении координационной сферы поливалентного металла. Тем не менее, обзор 2021 года указывает на то, что роль краун-эфира для циклосилоксанов значительно расширилась за последние годы [63].

Анализ структур полученных соединений дает дополнительную информацию по этому вопросу (формирование краун-эфирных фрагментов через силоксановые или гермоксановые циклы). В этих случаях ионы щелочных металлов находятся вне плоскости цикла. По всей видимости, это наблюдение аналогично эффекту краун-эфира, когда ионы щелочных металлов циклически связываются с атомами кислорода посредством ион-дипольных взаимодействий. Некоторая комплементарность была выявлена для системы шестичленного силоксанового цикла и иона натрия, обеспечивая координацию натрия для большинства кислородных центров. Увеличение размера цикла приводит к потере такой выгодной множественной координации. С другой стороны, сокращение размера цикла также не лучший вариант. Таким образом, образование подобных краун-эфирных структур металлогерм- и силесквиоксанов может быть очень специфичным и зависит от многих факторов, включая: (а) природу (электронные эффекты) металлов; (б) свойства кристаллической упаковки; (в) стерические свойства заместителей на атомах кремния/германия.

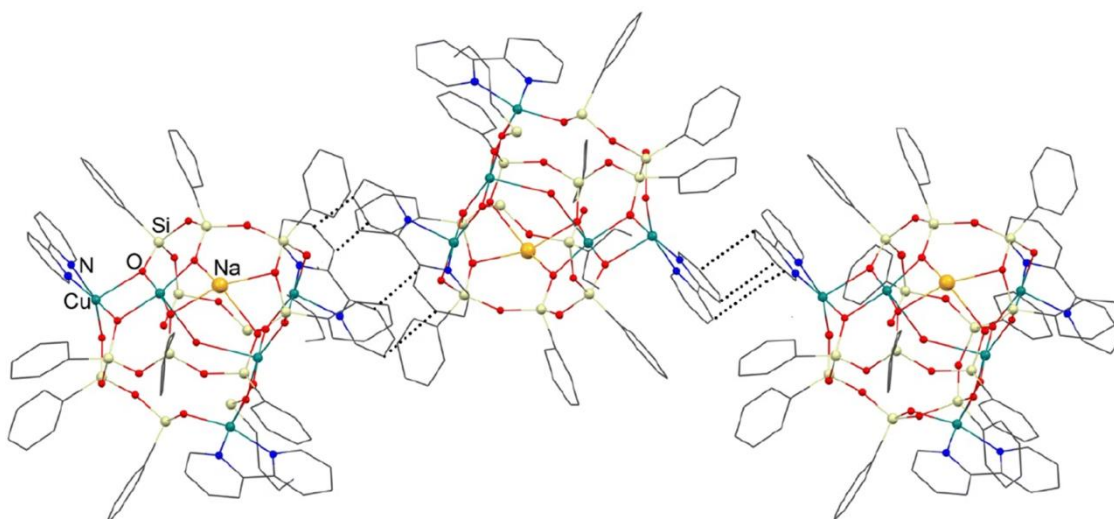
Стэкинг-взаимодействия между лигандами, входящих в структуру получаемых каркасов, как уже было сказано выше, также приводят к образованию надмолекулярных систем на основе металлосилесквиоксанов, например,  $\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействия в Cu-металлосилесквиоксанах между фенантролиновыми или бипиридиновыми лигандами (комплексы **41** и **42**, рисунок 2.66) [54], включая и примеры с щелочными металлами в составе (комплекс **69**, рисунок 2.67) [64].

Кратко резюмируя представленную выше информацию, можно заключить, что каркасные металлосил- и гермесквиоксаны представляют собой достаточно крупное семейство металлокомплексов, представители которого отличаются особенностями молекулярной геометрии (в частности, тип нуклеарности варьирует от Cu<sub>1</sub> до Cu<sub>42</sub>). Достаточно разнообразны и методы синтеза этих соединений, при этом особенно выделяются удобные *one-pot* силанолятные подходы. Кроме того, эти подходы позволяют

легко вводить в структуры каркасов дополнительные органические лиганды, что делает потенциал дизайна этих комплексов практически неограниченным.



**Рисунок 2.66.** Стэкинг-взаимодействия в  $\text{Cu}_6$ -металлосилсесквиоксанах **41** и **42**.



**Рисунок 2.67.** Стэкинг-взаимодействия в  $\text{Cu}_6$ -металлосилсесквиоксанах **69**.

Наиболее результативным направлением прикладного использования этих соединений в последние годы стали катализируемые ими окислительные реакции амидирования [14] и функционализации углеводородов пероксидами [13]. Ранее не изучавшимся, но весьма



перспективным направлением исследования каталитических свойств этих соединений, на наш взгляд, являются реакции кросс-сочетания.

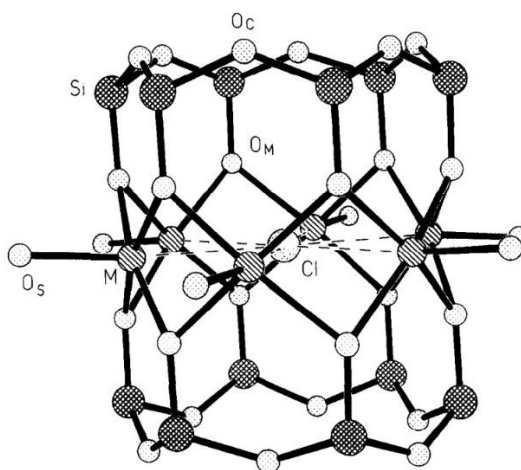
Кроме того, в перспективе открывается подход к более широкому кругу 3D координационных полимеров на основе металлосилескквиоксанов [28]. Учитывая тот факт, что медьсодержащие металлосилескквиоксаны демонстрируют способность к формированию металл-органических координационных полимеров (MOF) и учитывая востребованность MOF в катализе [65;66], в качестве магнитных материалов [67] и материалов-переключателей [68], дальнейшие исследования в данной области имеют существенный потенциал.

## 2.2 Марганецсилескквиоксаны

За последние годы большое внимание исследователей стали привлекать высокоспиновые молекулы, содержащие атомы переходных металлов и обладающие уникальными физическими свойствами. Наличие органических лигандов в координационном соединении позволяет экранировать межмолекулярные обменные взаимодействия между электронами металлов, что делает молекулу магнитноизолированной. Среди этого типа соединений наиболее перспективными являются комплексы, относящиеся к классу мономолекулярных магнитов (SMM, single-molecular magnets) и содержащие ионы марганца в различных степенях окисления в качестве парамагнитных центров:  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  **70**,  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  **71**,  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}_3\text{Cl}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3[\text{PhC}(\text{O})\text{CH}=\text{CPhCO}]_3$  **72**,  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Me-p})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (4\text{-MeCC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})$  **73** [69],  $\text{Mn}^{\text{II}}_{16}\text{Mn}^{\text{IV}}_{14}\text{O}_{24}(\text{OH})_8(\text{O}_2\text{CCH}_2t\text{Bu})_{32}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeNO}_2)_4$  **74**,  $\text{Mn}^{\text{II}}_6\text{Mn}^{\text{IV}}_6\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{X}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$  (X = Br, Cl) **75,76**, и  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_8(\text{O}_2\text{PPh}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$  **77**. В этих кластерах внутримолекулярная обменная связь часто представляет собой комбинацию обменных взаимодействий, имеющих разные знаки для разных групп электронов. В результате полный спин молекулы обычно не соответствует количеству неспаренных электронов. Например, первый SMM, соединение  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  **78**, содержит 44 неспаренных электрона, тогда как полный спин равен всего 10 [70]. За счёт большого основного состояния  $S = 10$  и сверхобменных взаимодействий атомов металлов через кислородные мостики соединение **78** демонстрирует блокирование намагниченности при низкой температуре и эффект гистерезиса [71]. Таким образом, синтез новых типов высокоспиновых соединений марганца открывает возможности для исследования природы обменных взаимодействий и получения магнитных материалов.

При этом металлосилесквиоксаны, содержащие ионы марганца, остаются малоизученными, а марганецгермесквиоксаны вообще не описаны в научной литературе. Ниже будут перечислены все известные примеры этих соединений.

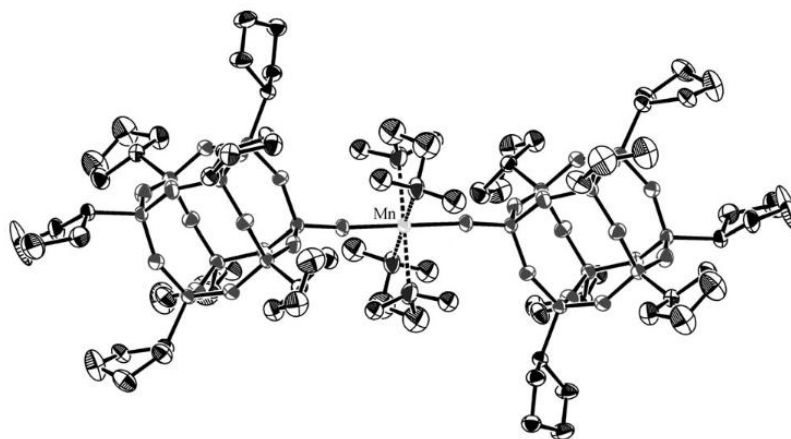
Группа С. В. Линдемана в 1992 году получила по реакции частичного гидролиза фенилсесквиоксана  $[\text{PhSiO}_{1.5}]_n$  эквимолярным количеством  $\text{NaOH}$  в присутствии  $n\text{BuOH}$  с последующим добавлением  $\text{MnCl}_2$  соединение  $\text{Na}([\text{PhSiO}_2]_6\text{Mn}_6(\mu_6\text{-Cl})(\text{O}_2\text{SiPh})_6) \cdot 10n\text{BuOH}$  **79** (рисунок 2.68) [72].



**Рисунок 2.68.** Структура гексаядерного марганецсилесквиоксана **79** с инкапсулированным хлорид-анионом. Внешнесферный ион натрия не показан для упрощения.

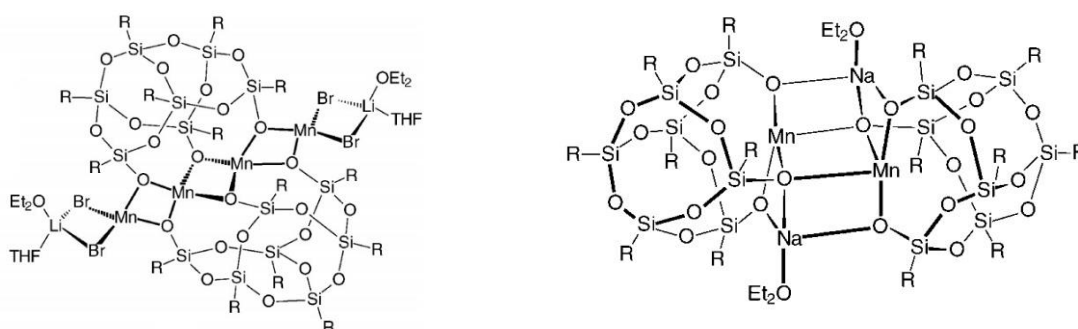
Силесквиоксановые лиганды этого комплекса – два цисоидных гексамерных фрагмента состава  $[\text{PhSiO}_{1.5}]_6$ . В соответствии с структурным принципом этого соединения, лиганды в структуре **79** координируют центральный  $\text{Mn}_6$  пояс, формируя сэндвичевый каркас. Структура характеризуется присутствием инкапсулированного хлорид-аниона. Внешнесферный ион натрия находится в псевдо краунэфирной позиции у одного из силесквиоксановых циклов.

В 2005 году группа К. Копере и Ж.-М. Бассе описала биссилесквиоксанный моноядерный комплекс  $[\{(c\text{-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiO}\}_2\text{Mn}(\text{tmeda})_2]$  **80** (рисунок 2.69), синтезированный фактически на основе синтонного подхода – реакцией  $(c\text{-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{SiOH}$  с  $[\text{Mn}(\text{CH}_2t\text{Bu})_2(\text{tmeda})]$  [73]. Ион  $\text{Mn}^{\text{II}}$  в **80** связан с двумя силесквиоксановыми фрагментами в *транс*-положении и координирован двумя тетраметилэтилендиаминами (TMEDA) в экваториальной плоскости. Особенностью соединения **80** является полностью конденсированная (« $\text{Si}_8$ -кубановая») структура силесквиоксановых компонент.



**Рисунок 2.69.** Структура комплекса моноядерного марганецсилесквиоксана с тетраметилэтилендиамином **80**.

Группой Ф.Т. Эдельмана в 2008 году были получены два биссилесквиоксановых комплекса  $[(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{O}_3\text{Mn}_2\text{Br})\text{LiBr}(\text{THF})(\text{Et}_2\text{O})]_2$  **81** и  $\text{Na}[(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{O}_3\text{Mn})\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  **82** (рисунок 2.70) с использованием синтонного подхода [74].

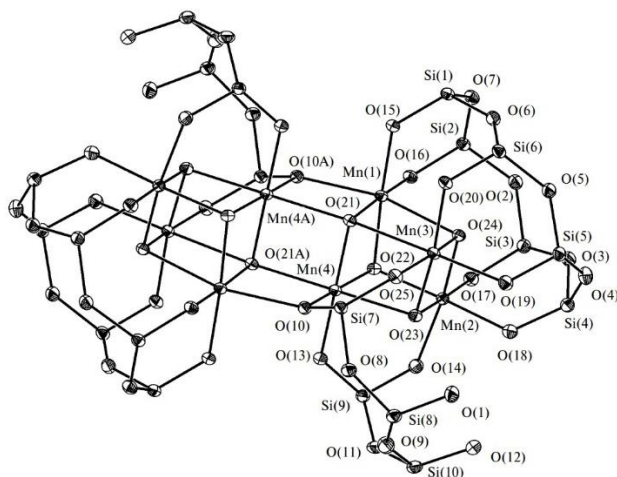


**Рисунок 2.70.** Структуры тетраядерного **81** (справа) и биядерного **82** (слева) марганецсилесквиоксанов.

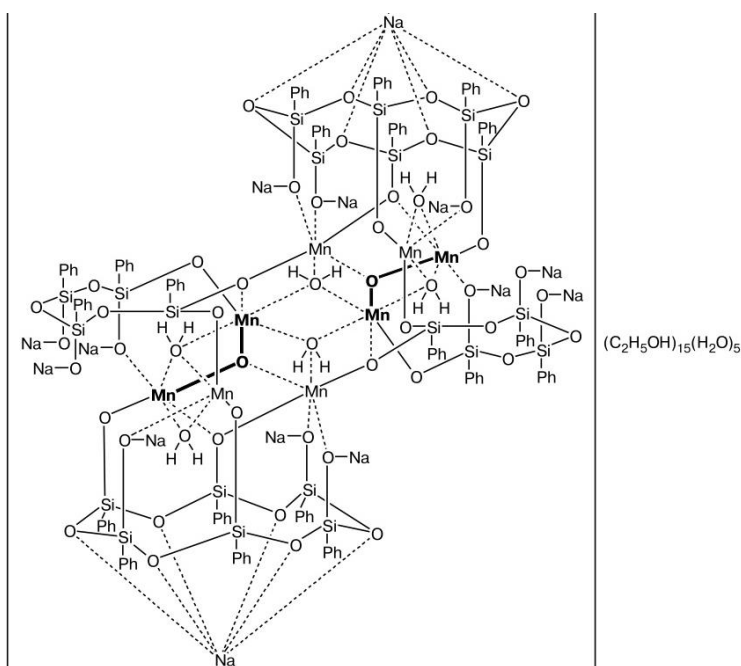
Комплексы **81** и **82** включают в себя разомкнутые «Si<sub>7</sub>-кубановые» силесквиоксаны (не содержащие ни одного атома кремния в вершине куба), при этом структуры **81** и **82** существенно отличаются друг от друга по строению, что обусловлено различиями в природе дополнительных металлоцентров, входящих в состав соединений – Li и Na. Литийсодержащее соединение **81** содержит линейный фрагмент из четырех ионов марганца, которые координированы двумя силесквиоксановыми лигандами. Линейный фрагмент дополнительно расширен за счёт присутствия двух ионов лития, связанных с ионами марганца мостиковыми бромидными лигандами. Это приводит к образованию необычной гексаметаллической цепи состава LiMn<sub>4</sub>Li. Натрийсодержащее соединение **82**

представляет собой димер необычного комплексного фрагмента – силсесквиоксанового лиганда, координирующего плоскочватратный металлоксидный узел состава  $\text{MnONaO}$ .

Группой М. М. Левицкого в 2011 году был описан комплекс  $(\text{PhSiO}_{1.5})_{20}(\text{MnO})_8(\text{NaO}_{0.5})_{12} \cdot 2\text{NaOH} \cdot 15\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  **83** (рисунки 2.71 и 2.72), который был получен по реакции частичного щелочного расщепления триэтоксифенилсилана с последующим взаимодействием с  $\text{MnCl}_2$  [6].

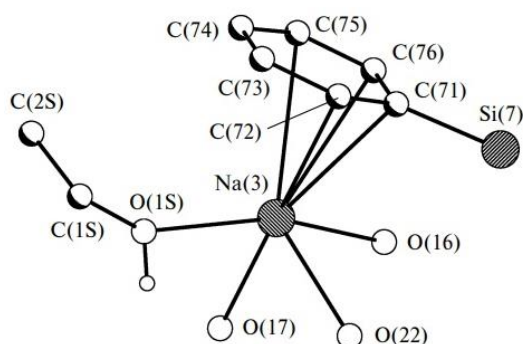


**Рисунок 2.71.** Упрощённая структура октаядерного металлосилсесквиоксана **83**. Фенильные группы у атомов кремния, сольватирующие лиганды и ионы натрия не показаны для наглядности.



**Рисунок 2.72.** Молекулярная структура соединения **83**.

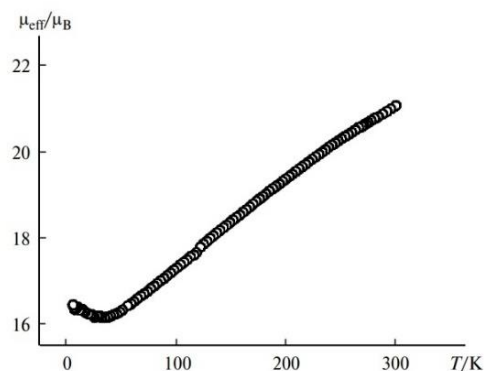
Структура соединения **83** обладает редкой для металлосилесквиоксанов особенностью – присутствием ациклических (тетрамерных) силесквиоксановых лигандов. Два таких лиганда координируют два иона марганца. Два циклических же шестизвенных силесквиоксановых лиганда (аналогичных лигандам в соединении **79**) координируют по три иона марганца каждый. Все четыре силесквиоксановых лиганда (по псевдокраун-эфирному принципу) координируют четыре иона натрия, а остальные десять ионов натрия входят в состав силанолятных групп  $\text{SiONa}$ , при этом два иона натрия реализуют уникальную для металлосилесквиоксанов металлоценовую координацию с фенильными группами у атомов кремния (рисунок 2.73).



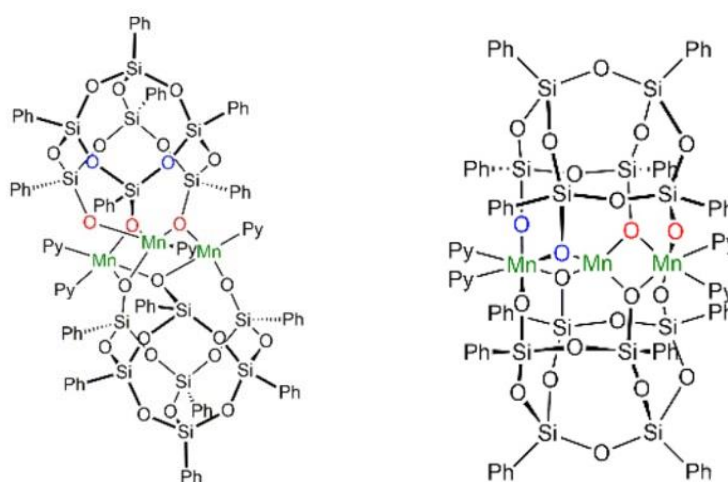
**Рисунок 2.73.** Взаимодействие атома натрия с  $\pi$ -системой фенильного кольца в **83**.

Также были изучены магнитные свойства соединения **83** [75]. Измерения показали, что при 300 К магнитный момент для **83** составляет 21 мкБ (ожидаемый магнитный момент равен 21 мкБ). При низких температурах  $\mu_{\text{eff}}$  монотонно уменьшается и достигает минимального значения 16  $\mu_{\text{B}}$  при  $T = 40$  К (рисунок 2.74). Наблюдаемое уменьшение эффективного магнитного момента при охлаждении образца объясняется вовлечением различных спиновых состояний молекул с ферромагнитным и антиферромагнитным взаимодействиями, имеющими соответствующие бoльцмановские заселенности. Монотонное увеличение эффективного магнитного момента с 16 до 21 мкБ можно объяснить конкуренцией между этими состояниями и постепенным тепловым заселением.

В 2021 году группой М. Здиллы было описано семейство комплексов  $\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{Ph}_7\text{Si}_7\text{O}_{12})_2\text{Pyr}_4$  **84**,  $\text{Mn}_3(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})_2\text{Pyr}_4$  **85**,  $\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{Bpy})_2(\text{Py})_2$  **86** и  $\text{Mn}_3\text{Li}_2(\text{Ph}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{OPh}_7\text{Si}_7\text{O}_{12})\cdot\text{DMF}_5\cdot\text{Pyr}$  **87** (рисунки 2.75 и 2.76) на основе синтонного подхода [23]. Стоит отметить, что структура соединения **84** обладает определённым сходством с соединением **81** – два незавершено кубановых  $\text{Si}_7$  фрагмента также координируют центральный марганецсодержащий пояс. В отличие от соединения **81**, в этот фрагмент входят только три иона марганца, дополнительно координированные пиридиновыми лигандами.



**Рисунок 2.74.** Температурная зависимость эффективного магнитного момента для **83**.

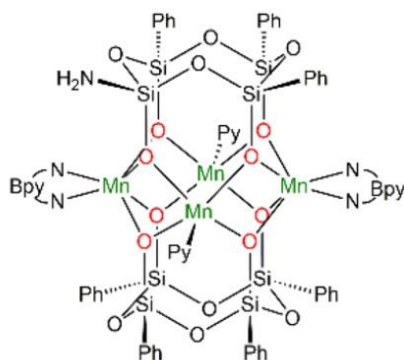


**Рисунок 2.75.** Структура трёхъядерных марганецсилесквиоксанов **84** (слева) и **85** (справа).

Соединение **85**, в свою очередь, содержит значительно более редкие для химии металлосилесквиоксанов незавершенно кубановые фрагменты  $\text{Si}_6$  (представляющие собой кубановый остов без двух кремниевых вершин). Два этих лиганда содержат четыре гидроксильные группы, которые связывают (с образованием сэндвичевой структуры) центральный пояс, включающий три линейно расположенных иона марганца (рисунок 2.75, справа). Наличие такого типа геометрии потребовало частичного окисления ионов  $\text{Mn}^{\text{II}}$  исходного реагента  $\text{Mn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  до степени окисления 3+. Внешние ионы марганца в этом линейном фрагменте ( $\text{Mn}^{\text{III}}$ ) дополнительно координированы пиридиновыми лигандами.

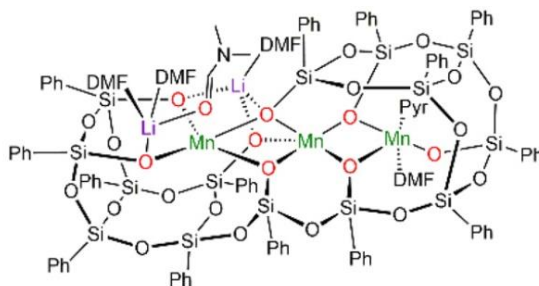
Комплекс **86** (рисунок 2.76) представляет собой первый пример марганецсилесквиоксана, полученного за счёт реакции комплексообразования с бидентатным донорным N,N-лигандом – 2,2'-бипиридином). В структуре соединения **86** присутствуют тетрамерные силесквиоксановые лиганды (в отличие от соединения **83** –

циклические). Два лиганда формируют сэндвичевую геометрию комплекса, координируя центральный марганецсодержащий пояс. Пояс включает четыре иона марганца в плоскоквадратичной конфигурации. Противлежащие ионы марганца содержат одинаковый набор дополнительных лигандов: два иона координированы пиридином, два – 2,2'-бипиридином.



**Рисунок 2.76.** Структура тетраядерного марганецсилсесквиоксана **86**.

Гетерометаллическое ( $Mn_3Li_2$ ) соединение **87** обладает нетривиальным строением – это первый пример металлосилсесквиоксана с *in situ* конденсацией  $Si_7$ -кубановых силсесквиоксановых лигандов (рисунок 2.77). Сформировавшийся единый  $Si_{14}$  дикубановый фрагмент координирует близкий к линейному тримерный фрагмент  $Mn...Mn...Mn$ . При этом структура комплекса несимметрична – только один из ионов марганца содержит дополнительный пиридиновый сольват. Кроме того, один из двух кубановых лигандов содержит размокнувшие фрагменты, включающие две группировки  $SiOLi$ . Ионы лития в этих фрагментах дополнительно координированы диметилформамидом.

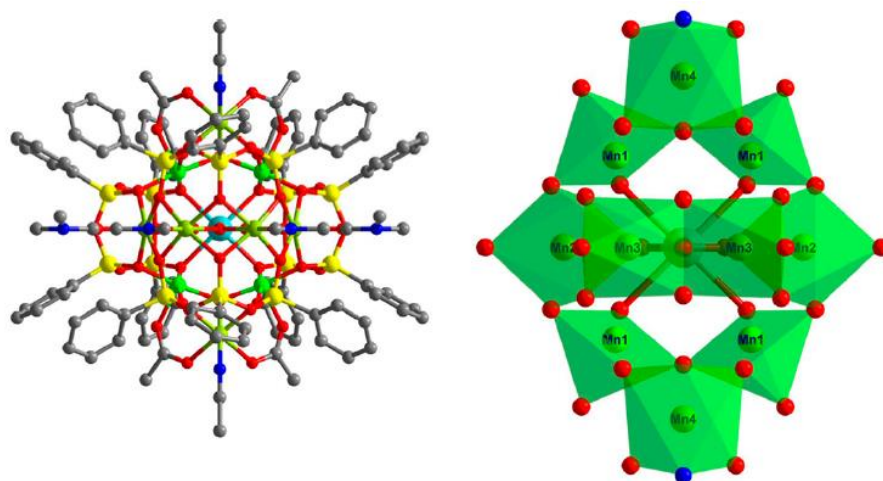


**Рисунок 2.77.** Структура трехядерного марганецсилсесквиоксана **87**.

Группой Д. Суня в 2021 году был описан комплекс  $(Et_3NH)[Mn^{II}_6Mn^{III}_4Na(CO_3)(OH)_2(Ph_4Si_4O_8)_2(Ph_3Si_3O_7)_2(MeCOO)_4(DMF)_4(MeCN)_2]$  **88** (рисунок 2.78) посредством взаимодействия полученного раствора силанолята натрия с

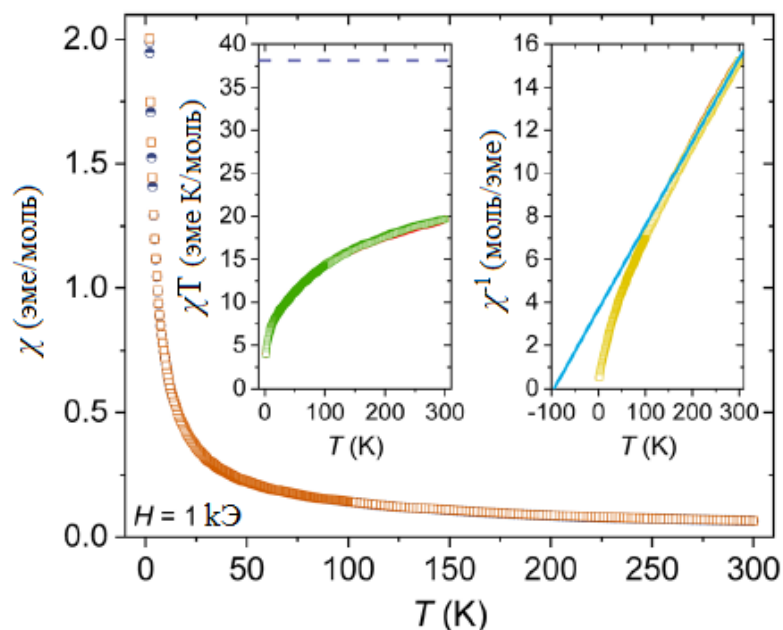
ацетатом марганца (II) в DMF/MeCN [12]. Соединение представляет собой наиболее высокоядерный (в расчёте только на ионы марганца) марганецсилесквиоксан. Кроме того, это соединение демонстрирует целый ряд дополнительных структурных особенностей. Во-первых, как и комплекс **83**, структура **88** содержит различные типы силесквиоксановых лигандов – два циклических тетрамерных и два ациклических тримерных. Это первый пример тримерных силесквиоксановых лигандов в структуре металлосилесквиоксанов. Во-вторых, как и в соединении **84**, происходит частичное окисление ионов марганца(II) исходного реагента  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  до ионов марганца(III). Присутствие в структуре также иона натрия делает комплекс **84** уникальным соединением с ионами металлов в трёх разных степенях окисления –  $\text{Na}^{\text{I}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ . Наконец, самосборке этого соединения способствует самопроизвольная фиксация  $\text{CO}_2$  с образованием карбонатной группы. Дополнительный структурный компонент структуры **88** – это вносимый ацетатом марганца карбоксилат. Таким образом, формированию геометрии **88** способствуют лиганды четырёх типов.

Исследование магнитных свойств **88** (рисунки 2.79-2.80) показало, что произведение  $\chi T$  уменьшается с понижением температуры, что говорит об эффективных антиферромагнитных взаимодействиях между ионами Mn. Значение  $\chi T$  при комнатной температуре намного ниже значения 38,1 эме К/моль, ожидаемого для невзаимодействующих шести ионов Mn(II) и четырех ионов Mn(III), что свидетельствует о значительном антиферромагнитном взаимодействии даже при высоких температурах.

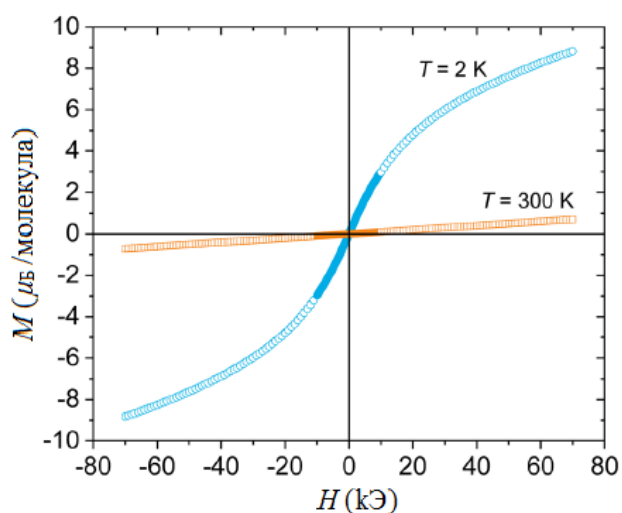


**Рисунок 2.78.** Структура декаядерного марганецсилесквиоксана **88** (слева); представление металлоцентров соединения **88** как полиэдров (справа).





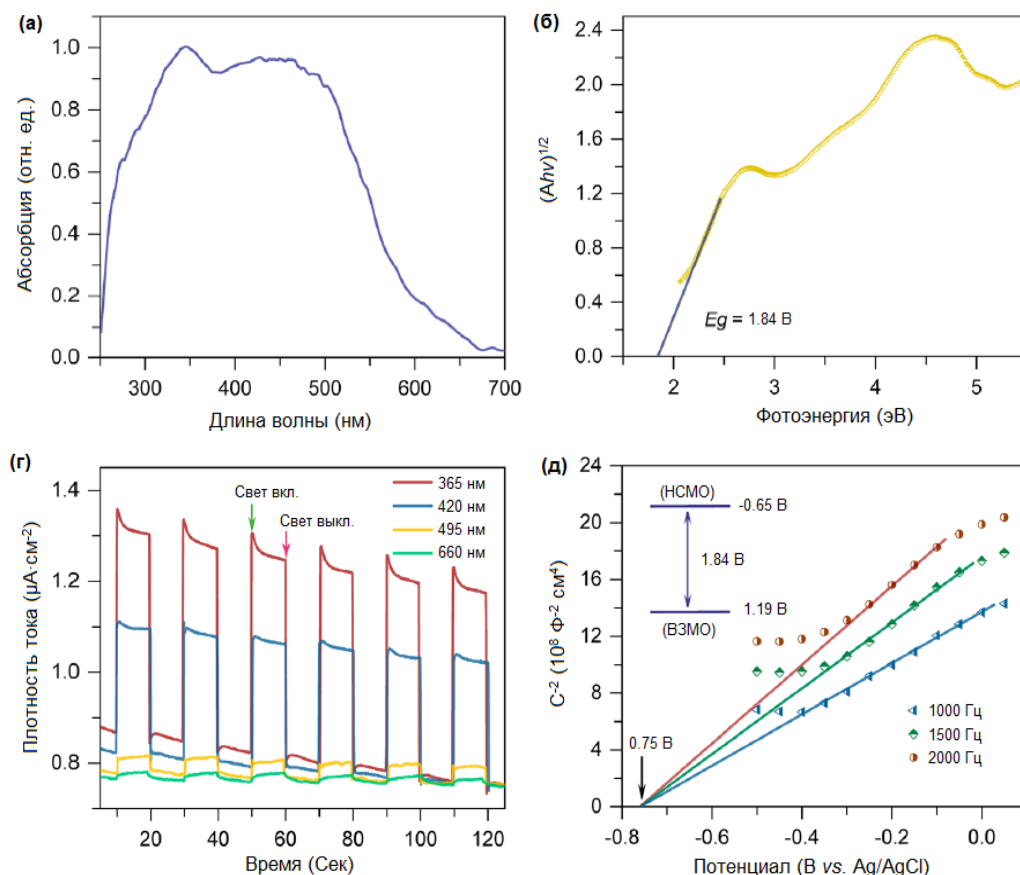
**Рисунок 2.79.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $zfc$  (кружки) и  $fс$  (квадраты), измеренные в поле 1 кЭ для **88**. На левой вставке показана температурная зависимость произведения  $\chi(T)$ , а штриховая линия представляет собой теоретически ожидаемое значение  $\chi T$  для невзаимодействующих ионов 6 Mn(II) и 4 Mn(III). На правой вставке показана температурная зависимость обратной восприимчивости, а линия представляет собой аппроксимацию зависимости Кюри-Вейсса.



**Рисунок 2.80.** Зависимость намагниченности от магнитного поля, измеренная при 2 и 300 К для **88**.

Спектр диффузного отражения в УФ-видимой области соединения **88** (рисунок 2.81a) характеризуется присутствием широкой полосы поглощения, которую можно отнести к сумме сигналов  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода и переноса заряда лиганд-металл [76]. На основании соотношения  $E_g = 1240/\lambda$  [77] оптическая ширина запрещённой зоны для **88** составила 1,84 эВ, что полностью соответствует значению, определяемому функцией

Кубелки–Мунка (рисунок 2.81б) [78]. Как известно, способность поглощения видимого света и узкая ширина запрещённой зоны являются предпосылкой для фотокатализа в видимом свете [79].



**Рисунок 2.81.** (а) Твердотельный УФ-видимый спектр и (б) рассчитанная ширина запрещённой зоны для **26**; (в) Фотоэлектрические отклики плёнки **88**, полученной капельным методом, при облучении светом с различной длиной волны ( $\lambda = 365, 420, 495$  и  $660$  нм соответственно); (г) Графики Мотта-Шоттки для плёнки **88**, полученные при различных частотах 1000, 1500 и 2000 Гц соответственно (вставка: расчётная диаграмма уровней энергии).

Учитывая широкое поглощение, были исследованы фотоэлектрохимические свойства для тонкой плёнки **88** (рисунок 2.81 в, г), полученной капельным способом («drop casted technique» [80]). Было отмечено, что плёнка **88** при прерывистом облучении светодиодным светом ( $\lambda = 365, 420, 495$  и  $660$  нм соответственно) генерирует сильные фототоки и демонстрирует хорошую воспроизводимость как в видимом, так и в УФ-диапазоне. Было также показано, что тонкая плёнка **88** демонстрирует полупроводниковые свойства n-типа и свойства фотоэлектрического преобразователя.

Суммируя информацию, представленную в этой разделе, можно отметить, что марганецсилесквioxиды представляют собой весьма редкое семейство

металлокомплексов – 11 соединений, причём до 2021 года это семейство включало в себя лишь 6 примеров. При этом потенциал исследования этих соединений весьма высок. В фундаментальном отношении эта группа металлокомплексов привлекательна широким диапазоном молекулярного строения (нуклеарность варьируется от  $Mn_1$  до  $Mn_{10}$ ; возможно получение гетерометаллических и гетеролигандных объектов; синтез некоторых марганецсилесквиоксанов успешно реализован удобными подходами без использования токсичных реагентов). В функциональном отношении марганецсилесквиоксаны продемонстрировали свой потенциал как молекулярные магнетики и объекты, применимые для создания фотоэлектрических устройств. Тем не менее, в научной литературе не представлено ни одного примера использования марганецсилесквиоксанов в катализе, несмотря на большой интерес к металлосилесквиоксановым катализаторам вообще [81]. Дополнительный интерес к марганецсодержащим силесквиоксановым катализаторам обусловлен широкой распространённостью этого элемента и его относительной низкой токсичностью в сравнении с многими 3d-металлами. Перспективным направлением исследования каталитических свойств этих соединений, на наш взгляд, являются реакции окислительного амидирования (см. главу 2.4).

### 2.3 Реакция Чана-Эванса-Лама

Формирование связей углерод-азот остается одной из наиболее востребованных реакций в тонком органическом синтезе из-за распространённости фрагментов C-N в активных фармацевтических субстанциях (АФС) [82-85], в этой связи необходимость дальнейших разработок более эффективных методов образования связей C-N остаётся актуальной задачей химической науки.

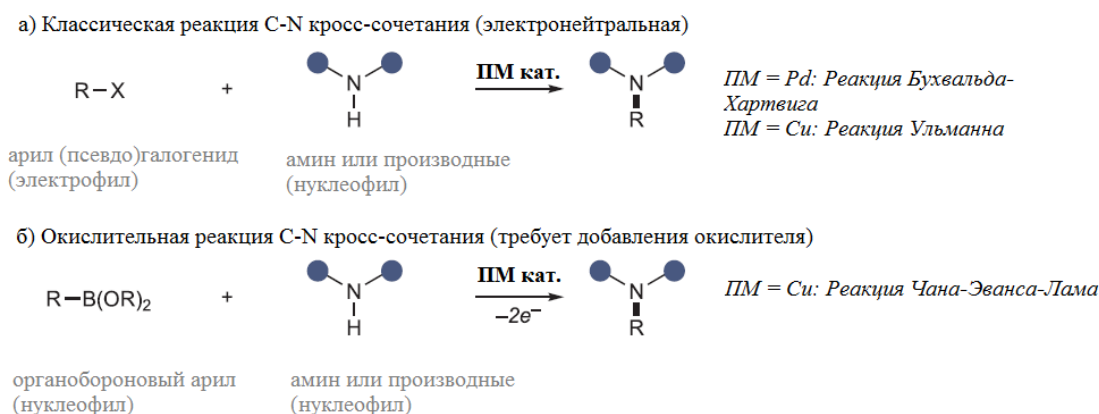
Значительная часть существующих работ посвящена получению арильных и гетероарильных фрагментов, содержащих функциональные азотосодержащие группы, посредством реакций, катализируемых переходными металлами. Катализируемые палладием реакции образования связи C-C широко использовались для получения такого рода систем, которые позволили бы перейти к более сложным (гетеро)арильным структурам [86;87]. Разработка аналогичных методов, катализируемых переходными металлами и приводящих к образованию связи углерод-азот, стали поворотным пунктом в фармацевтической химии [88;89].

Наиболее распространёнными способами образования связи C-N являются: сочетание карбоновых кислот и аминов с образованием амидов, алкилирование,

восстановительное аминирование и реакции арильного нуклеофильного замещения  $S_NAr$  [82-84]. Среди этого набора особенно важной является реакция  $S_NAr$ , так как она позволяет образовывать ариламины из легкодоступных арилгалогенидов. Ариламины обладают физико-химическими свойствами, отличными от алкиламинов, в том числе фармакофорными [86], однако применение  $S_NAr$  невозможно для широкого круга субстратов. По этой причине широкое распространение получили реакции кросс-сочетания.

### 2.3.1. Реакции кросс-сочетания в образовании связи C–N

Существует два основных подхода к реакции кросс-сочетания с образованием связи C–N, которые катализируются переходными металлами (ПМ). Первый – это классические сочетания электрофил-нуклеофил, к которым относятся реакции Бухвальда-Хартвига и Ульмана-Гольдберга. Второй подход – окислительный (сочетание нуклеофил-нуклеофил), например, реакция Чана-Эванса-Лама (рисунок 2.82).

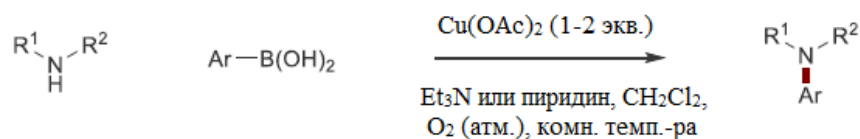


**Рисунок 2.82.** Общие подходы к образованию связи C–N.

Первый пример C–N электрофильно-нуклеофильного кросс-сочетания – реакция арилгалогенидов с амином или с амидом с использованием стехиометрических или каталитических количеств меди, описанное более 100 лет назад Ф. Ульманом и И. Гольдбергом [90;91]. Применение этой реакции было ограничено низкими выходами и жёсткими условиями синтеза. Современные варианты реакции Ульмана-Гольдберга, основанные на добавлении лигандов, значительно расширили её применимость [92]. Работы Т. Мигиты [93], а также Л. Богера и Д. Панека [94], привлекли большое внимание к Pd-катализируемой реакции C–N кросс-сочетания. Важный вклад в эту область внесли открытия Д. Хартвига и С. Бухвальда 1994-1995 г.г. [95-98]. Изучение механизма реакции и предложенные более мягкие условия синтеза (по сравнению с реакцией Ульмана-

Гольдберга) привели к широкому распространению реакции Бухвальда-Хартвига для каталитического образования связи C–N из арил(псевдо)галогенидов [89;99;100]. Несмотря на детальные исследования влияния различных лигандов, применимость этой реакции по-прежнему имеет свои ограничения, как то: а) нагревание реакционной смеси; б) использование дорогих Pd (пре)катализаторов; в) использование, как правило, сильных оснований [101;102]. Переход к менее дорогостоящему металлу, а также увеличение скорости окислительного присоединения, привёл к развитию C–N кросс-сочетания на никельсодержащих катализаторах [103], отражённых в работах Э. Хьюза, Р. Крамера, Г.-Ж. Кристау, С. Бухвальда, И. Форты [104-109]. Однако эти процессы также имеют свой ряд недостатков: использование чувствительных к воздуху Ni(0) катализаторов и дорогостоящих лигандов. Также не определён к настоящему моменту круг оптимальных лигандов, поэтому часто применяются ранее предложенные для палладиевого катализа [110]. Комбинация никелевого и фотоокислительно-восстановительного катализа [111], а также электрохимических методов [112;113], показали возможность альтернативных подходов к образованию связи C–N. Эти подходы позволили: а) снизить температуру реакций; б) перейти к простым солям Ni(II); в) отойти от использования фосфиновых лигандов. Параллельно с этим развитие области фотоокислительно-восстановительного катализа увеличило арсенал методов образования связей C<sub>Ar</sub>–N, которые, по всей видимости, не включают в себя стадию восстановительного присоединения, известную для классического палладиевого катализа [114].

Катализируемая переходными металлами реакция кросс-сочетания нуклеофила с нуклеофилом является альтернативным подходом к формированию связи C–N. Внимание к окислительному способу кросс-сочетания на меди началось с работ В. Додонова [115;116], Д. Бартона [117;118] и Д. Чана [119], использовавших производные арилвисмута. Также в качестве исходных субстратов были предложены соединения арилсвинца [120-122]. Позднее Д. Чан показал, что удобными нуклеофилами могут выступать силоксаны [123] и арилстаннаты [124]. Несмотря на определённые преимущества (недорогие медьсодержащие катализаторы, мягкие условия), использование этих реакций было ограничено дорогостоящими, неуниверсальными и малодоступными субстратами. Прорывом в этой области было открытие в 1998 году реакции кросс-сочетания бороновых кислот с аминами (реакция Чана-Эванса-Лама) (рисунок 2.83) [125-127]. Важными преимуществами этого процесса является удобные условия (комнатная температура, слабые основания, кислород воздуха) и использование доступных арилбороновых кислот.



**Рисунок 2.83.** Реакция Чана-Эванса-Лама.

За последние два десятилетия было показано, что в качестве N-нуклеофила (ароматические и алифатические амины, амиды, карбамиды, сульфонамиды, NH-содержащие фрагменты гетероциклические соединения – пиразолы, имидазолы, триазолы, бензимидазолы *etc.*) в эту реакцию могут быть введены аналоги – O-нуклеофилы (фенолы [125], карбоксильные кислоты [128]), S-нуклеофилы, P-нуклеофилы [129-132],– что приводит к образованию не только новым C–N связям, но и C–O, C–S, C–P и даже C–Se. Это обуславливает подход к различным гетероциклическим соединениям [132;133]. Тем не менее, необходимо отметить, что общих рекомендаций для проведения этой реакции пока не предложено, и незначительные изменения в проведении синтеза оказывают существенное влияние на ход реакции. Так, Д. Канди с сотр. отметили «несколько капризный характер этой реакции» [134], что резко усложняет выбор условий при переходе к другим субстратам [135]. Необходимо подбирать и источник Cu, и окислитель, и основание, и растворитель, и лиганд, и температуру и даже, вполне вероятно, введение дополнительных компонентов, что обусловлено самим механизмом реакции [136]. Именно тот факт, что незначительное варьирование параметров приводит к резкому изменению направлению реакции, и обуславливает трудность разработки методик для данной реакции, несмотря на кажущуюся простоту.

#### 2.3.4. Резюме по реакции кросс-сочетания Чана-Эванса-Лама

За последние 20 лет реакция Чана-Эванса-Лама стала удобным инструментом тонкого органического синтеза благодаря мягким условиям ведения синтеза, использованию недорогих реагентов, а также широкому ряду создаваемых библиотек органических соединений. Важный момент, который необходимо отметить, заключается в том, что существует существенная разница между реакцией Чана-Эванса-Лама и часто сравниваемым с ней аминированием по Бухвальду-Хартвигу. В этих процессах используются разные металлы и реакции носят разный характер (классическая реакция кросс-сочетания и реакция окислительного кросс-сочетания). Более того, катализ на Pd является дискретным (в реакции участвует один атом металла), и для этого катализа описано влияние электронных эффектов лиганда. В свою очередь, реакция Чана-Эванса-Лама значительно сложнее: (а) тип субстрата сильно влияет на ход реакции на самых

разных стадиях; (б) в каталитическом цикле участвуют несколько атомов меди; (в) протекание дополнительных превращений, приводящих к системам, состав которых сложно интерпретировать. Обновление данных по процессам окислительного сочетания [137], а также развитие расчётных методов, безусловно, будут способствовать нахождению оптимальных условий реакции для образования связей С–Х и расширению круга используемых субстратов.

#### 2.4. Синтез амидов

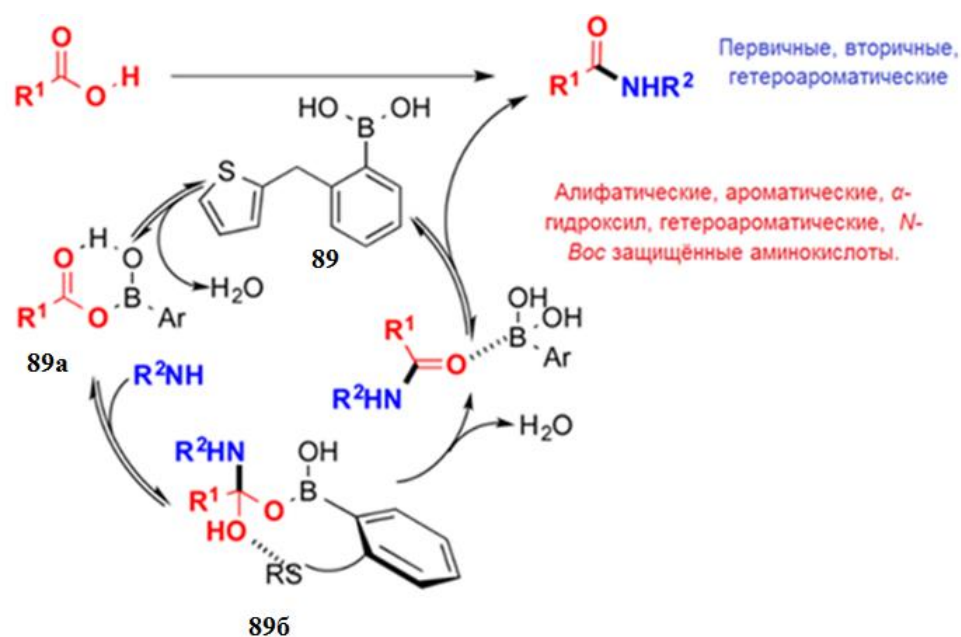
Амиды (карбоксамиды,  $R^1-C(O)-NR^2R^3$ ) являются важным классом органических соединений, методы получения которых продолжают оставаться одними из самых используемых в органическом синтезе [138]. Неотъемлемым преимуществом амидных групп является высокая полярность, высокая устойчивость и конформационное разнообразие. Достаточно сказать, что, в частности, на 2011 год около 50% описанных в литературе соединений (3566 молекул), обладающих биологической активностью, имели в своём составе амидный фрагмент [84]. Более того, согласно базе данных лекарственных веществ, около 25% как природных, так и синтетических фармпрепаратов содержат одну или несколько амидных связей в своём составе [139]. Также амидные группы составляют основу таких материалов, как нейлон, гидрогели, моющие средства, пестициды, антиадгезивные материалы, матрицы для создания гетерогенных катализаторов, а также биосовместимые матрицы для роста клеток. Кроме того, пластмассы, содержащие в цепи амидные фрагменты (полиамиды), применяются в качестве термопластов, характеризующихся хорошими механическими, электрическими и термическими свойствами и обладающих высокой температурной стойкостью. Волокна полиамидов служат основой для производства протезов и хирургических нитей, а также для создания искусственных кровеносных сосудов. В свою очередь функциональные амидные группы могут играть роль промежуточных звеньев для получения химических веществ с высокой добавленной стоимостью, таких как нитрилы, аминокислоты, пептиды, амины и металлоорганические координационные полимеры (MOF) (например, для создания материалов для транспортной доставки лекарственных веществ). Таким образом, разработка новых методов получения амидов является важным направлением современной химической науки в связи с широким применением веществ и материалов, содержащих амидные группы.

К основным способам синтеза амидов относят прямую конденсацию соответствующих карбоновых кислот и амидов, однако эта реакция требует жёстких условий ( $T > 100$  °C) для того, чтобы избежать образования карбоксилат-аммониевых солей

[140, с. 12030], поэтому применение реакции прямой конденсации карбоновых кислот с аминами носит ограниченный характер, а чувствительные субстраты – например, производные аминокислот – практически не подходят для таких жёстких условий. Классические, и используемые до сих пор, реакции синтеза амидов – по Шоттену-Бауману, Уги или Бэкману – обладают рядом недостатков. Например, это использование хлорорганических соединений (ацилхлоридов, реакция Шоттена-Баумана) [141], использование токсичных изонитрилов (реакция Уги), необходимость использования жёстких условий реакции в случае перегруппировки оксимов по Бэкману (использование избытка концентрированной серной кислоты, нагревание  $\{T > 100^{\circ}\text{C}\}$ ) [142]. Здесь можно упомянуть, что недавно стали появляться работы, в которых описаны «зелёные» подходы к проведению реакции Бэкмана [142]. Другие способы синтеза амидов – взаимодействие карбоновых кислот с аминами – включают в себя использование стехиометрических количеств связующих агентов (EDC, HATU и т.д.) [140, с. 12030]. К недостаткам таких превращений можно отнести длительное время и жёсткие условия. При этом для стерически затруднённых или менее реакционноспособных субстратов выходы амидов не превышают умеренные значения. В случае синтеза пептидов выходы также редко превышают 50%. Кроме того, использование связующих реагентов приводит к образованию большого количества побочных продуктов, что не согласуется со вторым принципом «зелёной химии» [143].

Прямое амидирование карбоновых кислот аминами без использования связующих реагентов является идеальной трансформацией для синтеза амидов, поскольку единственным побочным продуктом этой реакции является вода. За последние 25 лет было описано несколько каталитических процессов, среди которых наиболее изученными являются использование борной кислоты и её производных в качестве катализаторов. В 1965 г. П. Нельсон с сотр. сообщили об использовании борных реагентов для синтеза амидов из карбоновых кислот и аминов [140, с. 12030], однако только в 1996 г. группа Х. Ямамото смогла разработать эффективный каталитический метод с использованием производного бороновой кислоты, выступающих фактически кислотами Льюиса при катализе реакции амидирования карбоновых кислот (рисунок 2.84) [140, с. 12030]. С тех пор было синтезировано множество борсодержащих катализаторов и недавним примером эффективного катализатора является (2-(тиофен-2-илметил)фенил)бороновая кислота **89** (рисунок 2.84) [140, с. 12031].





**Рисунок 2.84.** Предполагаемый каталитический цикл прямого амидирования карбоновых кислот, катализируемый бороновой кислотой **89**.

Согласно исследованиям Д. Бланше с сотр. катализатор **89** был успешно применён для прямого амидирования алифатических,  $\alpha$ -гидрокси-, ароматических, гетероароматических кислот, *N*-Вос-защищённых аминокислот, а также первичных, вторичных и гетероциклических аминов. Авторами было высказано предположение, что атом серы в катализаторе **28** играет двойную роль: во-первых, облегчая образование промежуточного соединения ацилоксибороновой кислоты **89a**, а, во-вторых, способствуя «диссоциации» интермедиата **89b**. Кроме того, Д. Бланше с сотр. сообщили об использовании хлорзамещённой бороновой кислоты для каталитического синтеза пептидов из *N*-Вос-защищённых  $\alpha$ -аминокислот и  $\alpha$ -аминоэфиров без рацемизации полученных производных, что значительно расширяет синтетические возможности описанной методики [144]. Более подробно тема применения производных фенилбороновых кислот в качестве катализаторов амидирования карбоновых кислот аминами представлена в обзоре 2016 года [140, с. 12030-12036].

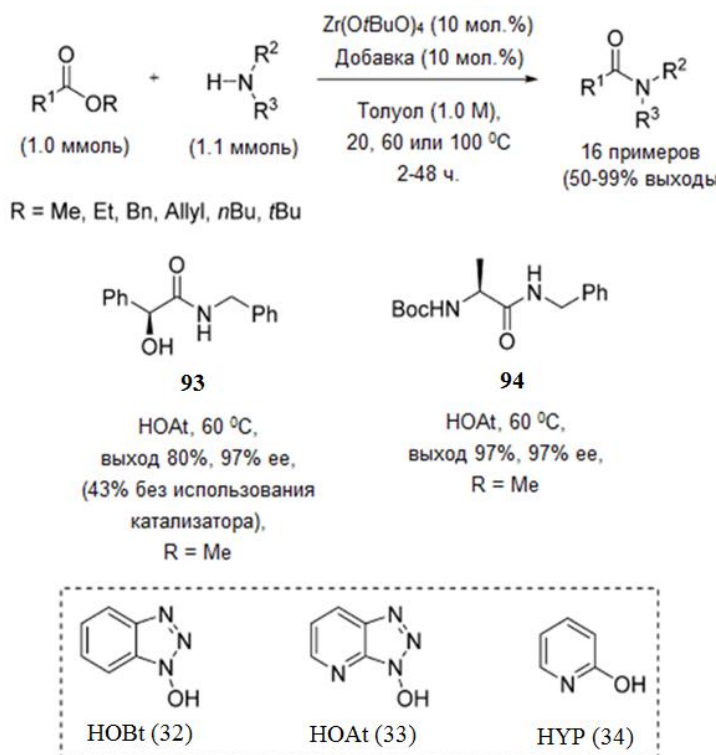
Другой подход к «неклассическим» реакциям синтеза амидов – реакция переамидирования амидов (взаимодействия амидов с аминами с использованием катализатора). В реакцию могут введены как исходные амиды, так и сложные эфиры. Значительный интерес к этой реакции связан с высокой атом-экономичностью процесса [143]. Использование аминов и амидов в качестве исходных субстратов позволяет проводить фактически реакцию обмена между заместителями амидной группы за счёт разрыва связи C–N, присутствующей в исходном амиде, и образования новой связи C–N. К недостаткам такого рода трансформации можно отнести длительное время реакции,

необходимость применения высоких температур и инертной атмосферы, а также использование закрытых реакционных систем. Тем не менее, недавно были предложены способы для преодоления неблагоприятных термодинамических и кинетических факторов, связанных с этим превращением.

Реакция переамидирования самих амидов также представляется интересным подходом к получению амидов. Основная проблема в этой области связана с устойчивостью амидного фрагмента вместе с относительно «кислыми» свойствами фрагмента N–H, способные препятствовать ходу каталитического процесса, так как высока вероятность травления каталитических частиц. Впоследствии эту проблему удалось преодолеть [140].

Переходные металлы и соединения 3d-металлов являются продуктивными катализаторами для реакции переамидирования амидов в виду их высокой доступности по сравнению с другими d-элементами. Например, магнитные наночастицы железа [145] и  $\text{MnO}_2$  [146] являются одними из катализаторов реакции переамидирования первичных аминов. Также недавно был разработан способ, применимый к вторичным аминам и вторичным амидам, при котором реакция катализируется кристаллогидратом соли Fe(III) [147]. Значительное количество примеров реакции переамидирования амидов с помощью аминов приведено в обзоре 2018 года [148].

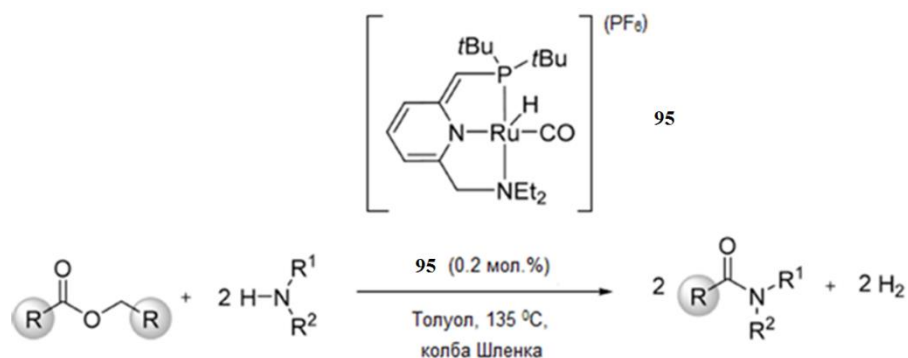
Более удобной альтернативой использованию карбоновых кислот для получения амидов из аминов является использование их ближайших производных – неактивированных сложных эфиров (более подробно термин «активированные» обсуждается в обзоре 2011 г. [149]). По сравнению с карбоновыми кислотами карбоксильная группа сложных эфиров является более электрофильной, что способствует реакции амидирования. В 2005 году Д. Порко с сотр. разработали способ аминолиза неактивированных сложных эфиров с использованием  $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$  (10 мол. %) в сочетании с такими добавками (лигандами), как HOAt **90**, HOBT **91** и HUP **92** (рисунок 2.85) [150]. В этот процесс вступают замещённые ароматические и алифатические сложные эфиры (Me, Et, *n*Bu, *t*Bu, Bn и аллил) и не требуется азеотропное удаление побочного продукта реакции – спирта. Оптически чистые субстраты, такие как метил (S)-(+)-манделат и Boc-Ala-OMe, дают амиды **93** и **94** без (или практически без) эпимеризации (99% ee и 97% ee, соответственно) (рисунок 2.85).



**Рисунок 2.85.** Синтез амидов реакцией аминолиза сложных эфиров.

Важное преимущество обсуждаемой реакции – это высокая хемоселективность между сложным эфиром и лактонами по сравнению с сопряжёнными кетонами, а также между ароматическим амином и алифатическим спиртом [150].

Также для реакции амидирования сложных эфиров описаны и другие катализаторы – гетероциклический карбен [140, с. 12039], фосфазен [140, с. 12040], метилат натрия [140, с. 12040], трифлат лантана [151], никелевые катализаторы [152;153], а также третбутилата натрия без использования органических растворителей и жидкостной хроматографии для очистки полученных амидов [154]. Недавно было показано, что эффективно работает и комплекс марганца (I), дающий широкий набор амидов (арильных, алкильных и т.д.) [155].



**Рисунок 2.86.** Амидирование сложных эфиров, катализируемое Ru(II)-PNN-пинцерным координационным соединением **95**.

Другой подход к реакции каталитического амидирования сложных эфиров был предложен Д. Мильштайном с сотр., которые в 2011 году показали, что рутений(II)PNN-пинцерное координационное соединение **95** может катализировать прямое амидирование сложных эфиров аминами с образованием двух эквивалентов водорода в качестве побочного продукта (рисунок 2.86) [140, с. 12042].

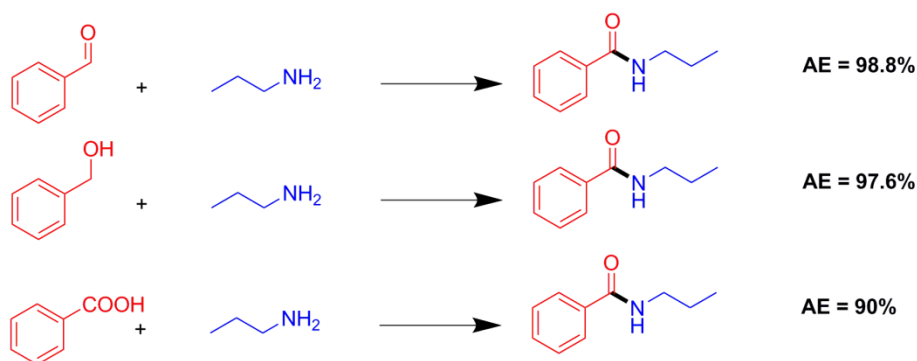
Авторами было показано, что **95** обладает наибольшей активностью в образовании амидной связи из сложных эфиров и аминов среди серии пинцерных лигандов, причём для протекания реакции не требуется основания. Этим способом можно получать как N-монозамещённые амиды, так и N,N-дизамещённые.

Подходы к «неклассическим» синтезам амидов не ограничиваются только использованием карбоновых кислот, неактивированных сложных эфиров и реакцией переамидирования в качестве исходных субстратов. Также существуют способы получения амидов сочетанием нитрилов с первичными спиртами [156] (взаимодействие третичных спиртов или алкенов с нитрилами относится к классическим синтезам и носит название реакции Риттера [157]), азидов с первичными спиртами [158] и т.д. (более подробно «неклассические» методы синтеза амидов представлены в обзоре 2016 г. [140]). Следуя 2-му принципу «зелёной» химии как «атом-экономичность» (atom economy, AE) [142], которая вычисляется как отношение молекулярной массы целевого продукта к молекулярной массе вступающих в реакцию исходных соединений, прямое взаимодействие первичных спиртов или альдегидов с аминами даёт высокий показатель атомной экономичности (рисунок 2.87). Как видно из рисунка 2.87, реакция взаимодействия нитрилов с первичными спиртами имеет 100% атом-экономичность [159], однако подавляющее большинство алифатических и ароматических нитрилов более токсичны и канцерогенны по сравнению с аминами [160;161], поэтому использование аминов в качестве исходных субстратов в реакции амидирования представляется более безопасным. В 2018 году ACS Green Chemistry Institute© провёл круглый стол среди представителей фармацевтических компаний, по итогам которого было признано, что развитие «общих методов каталитического/устойчивого (прямого) образования амидов или пептидов», а также создание новых «экологически безопасных катализаторов», должны оставаться одними из ключевых исследовательских направлений в химии [162].

Катализ реакции амидирования комбинацией первичных спиртов/альдегидов и аминов полностью соответствует этой концепции. Было опубликовано несколько основополагающих работ о каталитических свойствах координационных соединений на основе Ru и Rh для реакции амидирования, но список металлов, которые показали себя

эффективными катализаторами для такого рода превращений, гораздо шире и включает в себя Au, Pd, Ag, Fe, Cu и Ni, [177, с. 12045-12057].

Расчёт атомной экономичности АЕ на примере взаимодействия *n*-пропиламина с соответствующими "источниками" С-О связи (Бензальдегид, Бензиловый спирт, Бензойная кислота)



#### Синтез амидов из спиртов и нитрилов

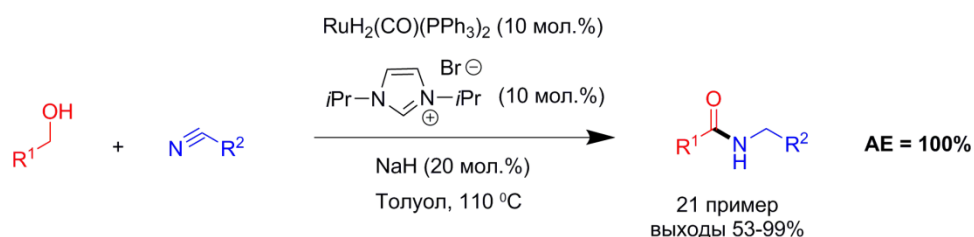
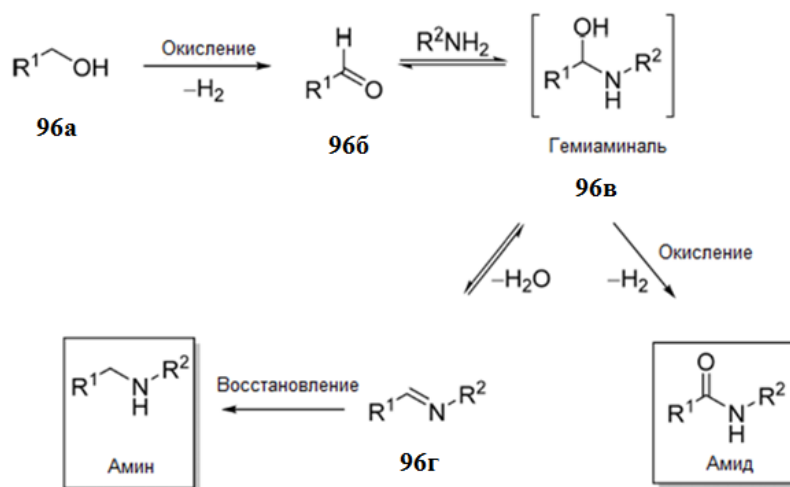


Рисунок 2.87. Расчёт атом-экономичности (АЕ) реакции амидирования.

Общий механизм образования амидов в результате взаимодействия первичных спиртов и аминов показан на рисунке 2.88. На первой стадии происходит окисление первичного спирта **96а** в альдегид **96б**. Затем свободный амин реагирует с альдегидом, образуя гемиаминаль **96в**, из которого в результате второго этапа окисления образуется соответствующий амид. Однако возможно и другое превращение: дегидратация с образованием имида **96г**. Такое направление процесса возможно, если скорость дегидратации выше, чем дегидрирование полуаминального интермедиата **96в**. Таким образом, в целом процесс можно разделить на два типа: 1) амидирование как результат дегидрирования спирта и гемиаминального интермедиата **96в** с возможным использованием акцепторов водорода; 2) окислительное амидирование (ОА), то есть обязательное использование внешнего окислителя.

Первоначально в 1991 году Т. Наота и С. И. Мурахаси использовали  $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$  в качестве катализатора в сочетании с акцептором водорода – бензальацетоном – для

превращения 1,4- и 1,5-аминоспиртов в соответствующие пяти- и шестичленные лактамы (рисунок 2.89, метод А) [140, с. 12045].

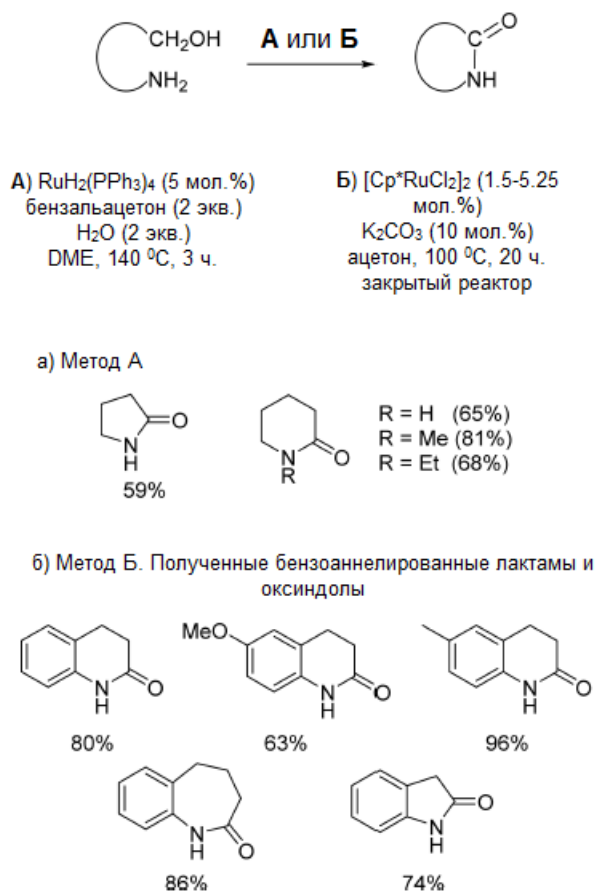


**Рисунок 2.88.** Общая схема синтеза амидов из спиртов/альдегидов через интермедиат **96в**.

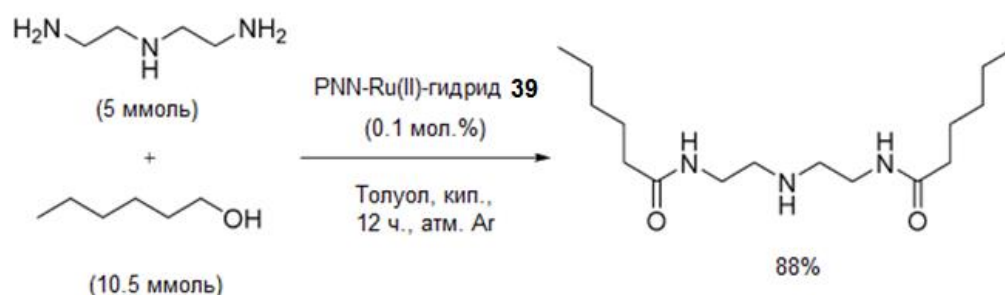
В отсутствие акцептора водорода наблюдается образование исключительно циклических аминов. Добавление двух эквивалентов воды необходимо для обеспечения превращения связанных аминоспиртов, несущих первичную аминогруппу, в лактамы и, таким образом, предотвращения выделения циклических аминов. Впоследствии в 2004 году Р. Ямагучи с сотр. удалось получить пяти-, шести- и семичленные лактамы из ароматических аминоспиртов с использованием  $[Cp^*RhCl_2]_2$  и ацетона, который играет роль одновременно и акцептора водорода, и растворителя (рисунок 2.89, метод Б) [140, с. 12046]. Общий механизм реакции принципиально не отличается от представленного на рисунке 2.88.

Лишь в 2007 г. группа Д. Мильштайна предложила способ прямого амидирования спиртов и аминов, катализируемый рутений(II) PNN-пинцерным координационным соединением **95** [140, с. 12046-12047]. Для этого процесса не требуются ни основные, ни кислотные активаторы (промоторы), также не нужен акцептор водорода. Как и в случае амидирования сложных эфиров, в качестве побочного продукта образуется лишь молекулярный водород. Авторы полагают, что суть реакции заключается в способности деароматизированного пиридинового кольца пинцерного лиганда как ароматизироваться, так и деароматизироваться в ходе превращения катализатора. Загрузка по катализатору составляет всего 0.1 мол. %, а реакция является хемоселективной по отношению к первичной аминогруппе, в то время как вторичная аминогруппа той же молекулы остаётся неактивной (рисунок 2.90). Однако стоит отметить, что менее реакционноспособный

анилин даёт лишь средние выходы амидов, а дибензиламин вообще не вступает в реакцию.



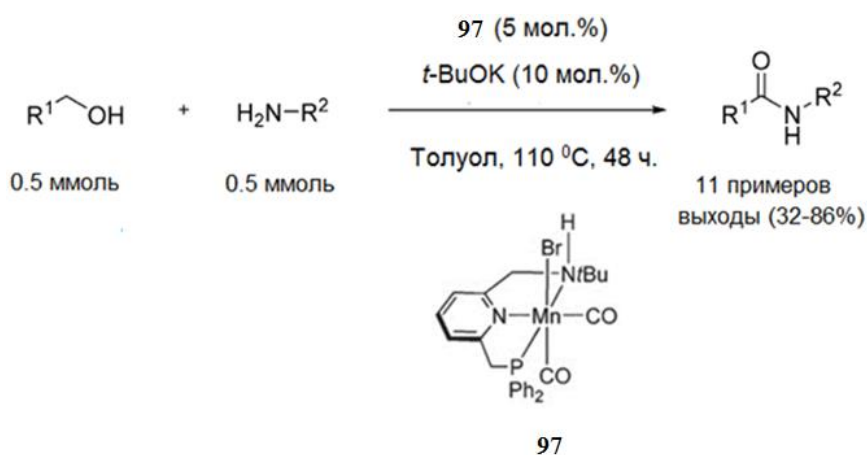
**Рисунок 2.89.** Синтез лактамов из аминокспиртов с использованием Ru и Rh катализаторов.



**Рисунок 2.90.** Хемоселективное амидирование с использованием **95**.

Впоследствии Р. Крэбтри в 2011 г. с соавторами показали, что вторичные амины всё же способны вступать в реакцию амидирования на примере реакции бензилового спирта или 2-фенилэтанола с пиперидином [140, с. 12049]. Особенность этого способа заключается в том, что реакция ведётся без использования растворителя. Из недостатков такого способа можно отметить высокую загрузку амина (6 эквивалентов).

Как было отмечено выше, замена благородных металлов на распространённые 3d-металлы в катализаторах реакции амидирования остаётся актуальной научной задачей. Той же исследовательской группой Д. Мильштайна в 2017 году удалось показать, что PNN-пинцерное координационное соединение Mn(I) **97** катализирует реакцию амидирования из спиртов и аминов (рисунок 2.91) [163], однако катализатор **97** оказался не активен в случае вторичных аминов.



**Рисунок 2.91.** Амидирование из спиртов и аминов при использовании Mn(I) катализатора **97**.

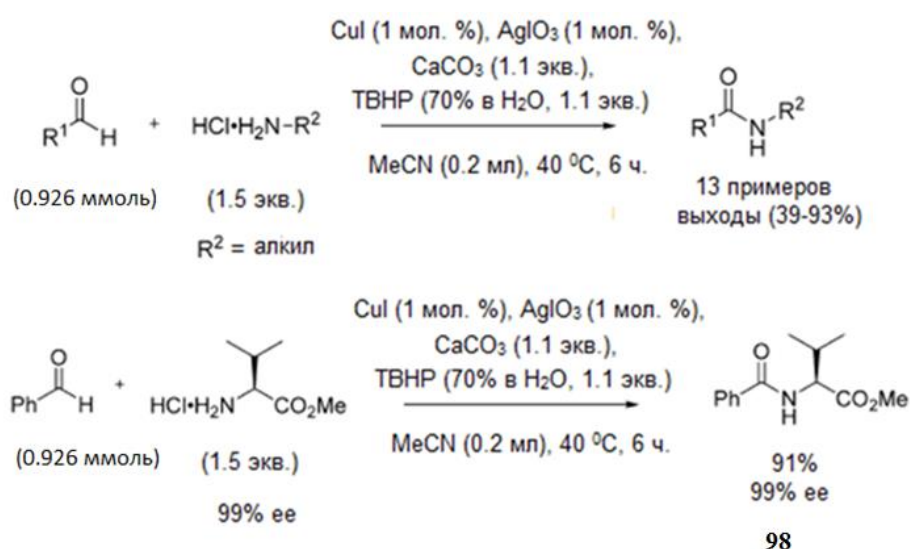
Формально описанный выше способ синтеза амидов, основанный на реакции дегидрирования, представляется оптимальным, так как единственным побочным продуктом реакции является водород. Однако к недостаткам этого подхода надо отнести использование дорогостоящих благородных металлов – Ru, Rh, жёсткие условия ( $T > 100$  °C), а также необходимость использования фосфиновых лигандов. Другой же подход к реакции амидирования, как уже было отмечено, заключается в использовании внешнего окислителя, с помощью которого образуются амиды либо из альдегидов и аминов, либо из первичных спиртов и аминов.

Развитие этого подхода началось в 1983 г., когда Й. Тамаду с сотр. провели реакцию сочетания замещённых ароматических альдегидов с морфолином в присутствии ацетата палладия(II) в качестве катализатора, бромбензола (или 2-броммезитилена) в качестве окислителя, трифенилфосфина в качестве лиганда и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в качестве основания [140, с. 12052].

Лишь 2006 году В. Д. Ю и Ч. Д. Ли предложили способ сочетания гидрохлоридов первичных аминов с альдегидами, катализируемый смесью солей  $\text{CuI}$  и  $\text{AgIO}_3$ , что способствовало значительному прогрессу в области окислительного амидирования (ОА) (рисунок 2.92) [164]. При использовании менее дорогостоящей каталитической системы



по сравнению с ранее описанными до этого,  $\text{CaCO}_3$  в качестве основания и ТВНР (70 мас. % в воде, T-HYRDO©) в качестве окислителя в реакцию вступают первичные амины, включая производные аминокислот. Стоит отметить, что гидрохлорид метилового эфира *L*-валина реагирует с бензальдегидом, образуя соответствующий амид **98** с выходом 94% без рацемизации конечного продукта. Механизм реакции аналогичен представленному на рисунке 2.88.



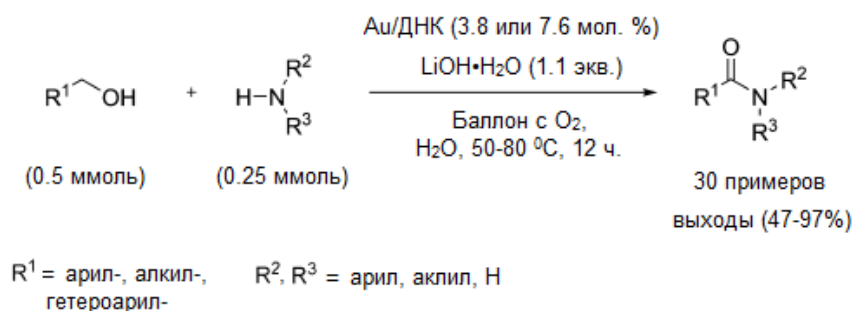
**Рисунок 2.92.** Амидирование альдегидов гидрохлоридами первичных аминов, катализируемая  $\text{CuI/AgIO}_3$ .

Затем в 2007 году группе К. Вольфа удалось разработать подход к синтезу амидов из вторичных аминов и ароматических альдегидов без использования катализаторов [140, с. 12055-12056], где также не наблюдается рацемизации смеси при использовании хирального амина в качестве субстрата, как и в работе 2006 года [164]. В случае синтеза *N,N*-диметилзамещённых бензамидов авторы использовали трис(диметиламино)-боран. Затем К. Р. Редди с сотр. показали, что система  $\text{KI/TBHP}$  катализирует реакцию амидирования альдегидов первичными аминами в воде. При использовании гидрохлоридов аминокислот с хорошими выходами образуются их производные, и при этом не наблюдается рацемизация смеси [165].

Впоследствии было разработано множество подходов для ОА альдегидов из первичных и вторичных аминов или их ближайших производных – гидрохлоридаминов или *N*-хлораминов – с использованием  $\text{H}_2\text{O}_2$  [166],  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O/TBHP}$  [140, с. 12053-12054],  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O/TBHP}$  ( $\text{Cu}_2\text{O/TBHP}$  в случае синтеза незамещённых бензамидов из  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) [140, с. 12054],  $\text{Cu(OAc)}_2\cdot \text{H}_2\text{O/TBHP}$  [167],  $\text{CuI/натрия 5-метилпиридин-2-олат/O}_2(\text{воздуха})$  [168],  $\text{ZnBr}_2\text{/TBHP}$  [169],  $\text{Cu(OAc)}_2\cdot \text{H}_2\text{O/TBHP/NHS}$  [170],  $\text{CuI/TBHP}$

[140, с. 12053], CuCl/ТВНР [171], а также при использовании фотокаталитического подхода [172-174]. Затем были предложены способы амидирования альдегидов в случае производных анилинов или гетероароматических аминов, так как до этого момента ароматические амины оставались практически индифферентными субстратами в этой реакции [140, с. 12053;175-177;140, с. 12074]

В дальнейшем стало очевидным, что имеющейся набор подходов к ОА альдегидов из аминов может быть расширен и на первичные спирты. Основываясь на данных об активности гетерогенных катализаторов Au/TiO<sub>2</sub>, Ru(OH)<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при синтезе амидов [140, с. 12049-12050;178] в 2009 году Т. Исида и М. Харута опубликовали сообщение о *N*-формилировании метанолом аминов в присутствии кислорода воздуха и наночастиц Au на NiO [179]. В 2011 году исследовательская группа С. Ванга показала, что наночастицы золота, иммобилизованные на матрицу ДНК, являются стабильным гетерогенным катализатором ОА спиртов (рисунок 2.93) [180], не теряющим своей активности и после 4-кратного использования.

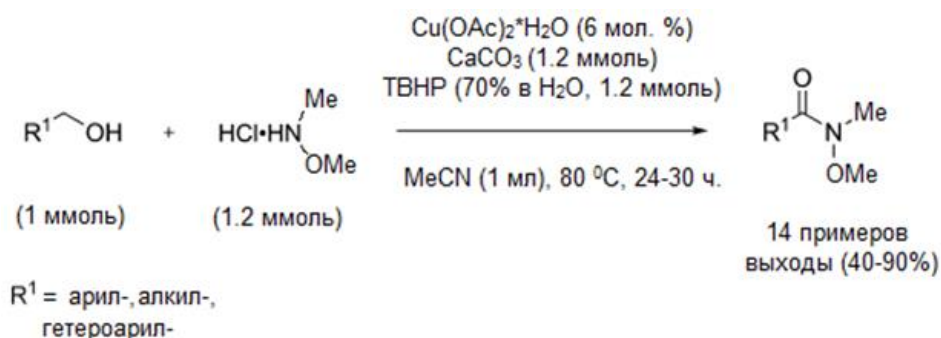


**Рисунок 2.93.** Окислительное амидирование спиртов аминами с использованием гетерогенного катализатора Au/ДНК.

Параллельно С. Кобаяши с сотр. разработали гетерогенный катализатор на основе наночастиц Au или смешанных наночастиц Au/Co, иммобилизованных на полистироле со сшитыми фрагментами (PISB). Этот катализатор сохраняет активность после 5-кратного использования (рисунок 2.94) [181]. Однако все три вышеуказанных катализатора либо не активны, либо слабоактивны в случае стерически затруднённых аминов (например, *трет*-бутиламина). В 2015 году те же авторы показали зависимость активности каталитических наночастиц от их размера [182]. Позднее были разработаны гетерогенные катализаторы Au/SiO<sub>2</sub> [140, с. 12050] и магнитные наночастицы Fe(OH)<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [140, с. 12048] для ОА спиртов аминами.



в зависимости от типа спиртов (арильные или алифатические) и аминов (первичные или вторичные) [186].

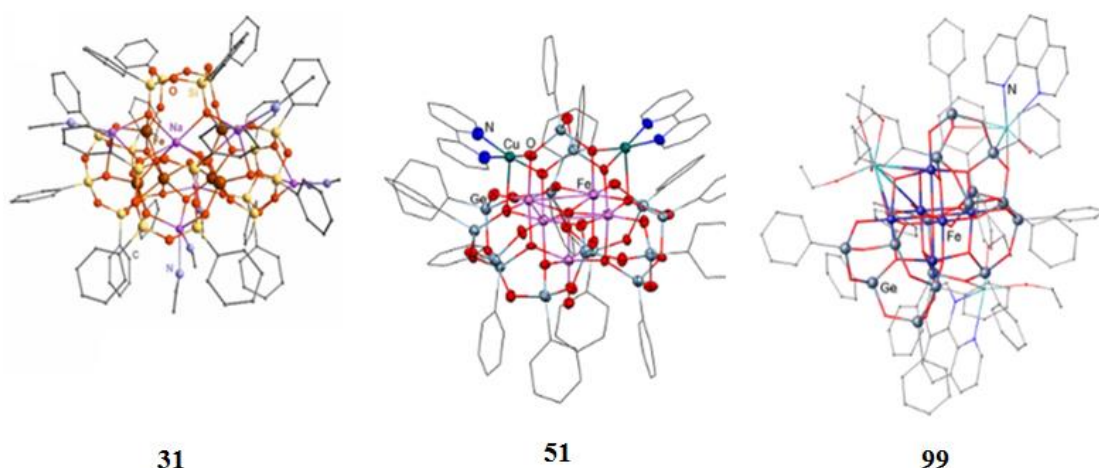


**Рисунок 2.96.** Синтез амидов Вейнреба окислительным амидированием спиртов гидрохлоридом N,O-диметилгидроксиламина.

Была разработана модифицированная методика для  $\beta$ -галоген или  $\beta$ -N/O-замещённых спиртов [187]. Кроме того, описаны гетерогенные катализаторы на основе меди, проявляющие активность в реакции ОА: EDTA–Cu(II)@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TBHP [188], Cu/SiO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>воздуха/N-гидроксифталимид [189] и Cu(II)-MOF/TBHP [190]. Недавно предложены фотокаталитические [189;191;192] и электрокаталитические [193] методы синтеза.

Базируясь на данных об каталитической активности оксида меди(II) в реакции ОА спиртов (рисунок 2.95) [183] и того факта, что Cu(II)-металлосилсесквиоксаны достаточно хорошо растворяются в органических растворителях, в 2015 году были протестированы каркасные соединения **27**, **29** и **36** (см. раздел 2.1) с разной нуклеарностью по атомам меди в качестве катализаторов реакции ОА, хотя время реакции и возросло до 24 часов [52]. В результате использования **27**, **29** и **36** удалось снизить загрузку меди в 200 раз и увеличить значение TON почти в 214 раз (в среднем на каждый полученный амид – в 205 раз) в сравнении с CuO (значения TON для **27**, **29** и **36** – 6400–9400) [52]. Впоследствии был опубликован ряд работ, показывающих, что Cu(II)-силсесквиоксаны различных типов **38**, **39**, **41**, **42**, **46** и **69** (см. раздел 2.1) имеют схожую каталитическую активность в реакции ОА спиртов гидрохлоридами, что и **27**, **29**, **36** [10;31;54;64]. Кроме того, ближайшие аналоги силсесквиоксанов – гермесквиоксаны, также способны катализировать реакцию ОА [42;57]. Затем полученные Fe(III)-силсесквиоксан **30**, как и Fe(III)-гермесквиоксан **99**, были также использованы в качестве катализаторов реакции ОА (рисунок 2.97) [47;62]. Более того, гетероядерный Fe<sup>(III)</sup>Cu<sup>(II)</sup> гермесквиоксанный каркас **51** также выступает катализатором данного процесса (рисунок 2.97) [59]. Изучение механизма реакции ОА показывает, что оно согласуется с представленными превращениями на рисунке 2.88 [54].

Необходимо отметить, что в научной литературе имеется всего несколько работ, в которых марганецсодержащие катализаторы используются в реакции амидирования. Помимо комплексного соединения **97** [163], Mn-катализаторы описаны лишь в ещё трёх публикациях, посвящённых реакции амидирования. Реакция ОА спиртов аминами, катализируемая  $MnO_2$ , даёт низкий выход (35%) амида [140, с. 12050]. В двух других работах, в которых описан  $MnO_2$  как катализатор реакции ОА, в качестве исходных субстратов выступают не спирты, а метиларены [140, с. 12057;194]. Учитывая узкий круг методов, использующих Mn-катализаторы для реакции амидирования, а также распространённость марганца как элемента на планете Земля и его относительно низкую токсичность и относительно низкую канцерогенность для человека [195;196], дальнейшее изучение и разработка в этом направлении катализаторов является актуальной научной задачей.



**Рисунок 2.97.** Структуры Fe(III)-сил- и гермесквioxанов **30**, **51** и **99**, катализирующих реакцию окислительного амидирования спиртов (**31**, **99** – гексаядерные  $\{Fe_6\}$ ), а также смешанного  $Fe_5^{(III)}Cu_2^{(II)}$  **51**. Непосредственно не связанные со структурами растворители, а также атомы водорода удалены для ясности геометрии представленных соединений.

## 2.5. Окислительная функционализация C–H соединений

Алканы, как основные компоненты природного газа и нефти, представляют собой гигантский источник углеводородов. В настоящее время использование алканов в основном сосредоточено на применении их в качестве источника энергии при сжигании. Этот подход заслуженно критикуется, поскольку он истощает невозобновляемые ископаемые ресурсы Земли и провоцирует парниковый эффект за счёт образования углекислого газа. Напротив, исходя из концепции устойчивого развития, необходимо переориентировать применение алканов, сделав их стартовыми реагентами для получения

функциональных органических соединений с высокой добавленной стоимостью – спиртов, кетонов, карбоновых кислот, амидов, аминов и т. д. Этот подход заключается в химических превращениях углеводородов, при котором насыщенная алифатическая цепь будет содержать в себе одну или несколько функциональных групп. Это может обеспечиваться (а) действием ферментативных систем, которые могут катализировать окисление алканов и (б) разработкой новых лабораторных или промышленных катализаторов для процессов функционализации алканов.

Функционализация алканов (RH) обычно включает в себя превращение насыщенной связи  $C(sp^3)-H$  в связь  $C-X$  ( $X=O, B, C, N$  или галоген) или насыщенной связи  $C(sp^3)-C(sp^3)$  в олефиновую  $C(sp^2)=C(sp^2)$ . На данный момент описано множество типов соединений, которые могут быть синтезированы в результате функционализации алканов (рисунок 2.98), а именно:

1) Спирты (ROH), кетоны, промежуточные органопероксиды (ROOH), карбоновые кислоты или сложные эфиры  $R-OC(O)R^1$  (при окислении с образованием связи  $C-O$ , рисунок 2.98, схема А);

2) Карбоновые кислоты  $RCOOH$  с увеличением цепи на один атом углерода (при окислительном карбоксилировании или окислительном гидрокарбоксилировании с одновременным образованием связи  $C-CO$ , рисунок 2.98, схема Б1);

3) Эфиры  $RC(R^1)COOR^2$  при «встраивании» карбена в  $C-H$ -связь, обычно с использованием диазокетона  $N_2=C(R^1)COOR^2$  (например, этилдиазоацетат) в качестве источника карбена (рисунок 2.98, схема Б2); сложные эфиры при алкоксикарбонилировании алканов угарным газом в присутствии и спиртов (рисунок 2.98, схема Б3), где в обоих случаях образуется связь  $C-CO$ ;

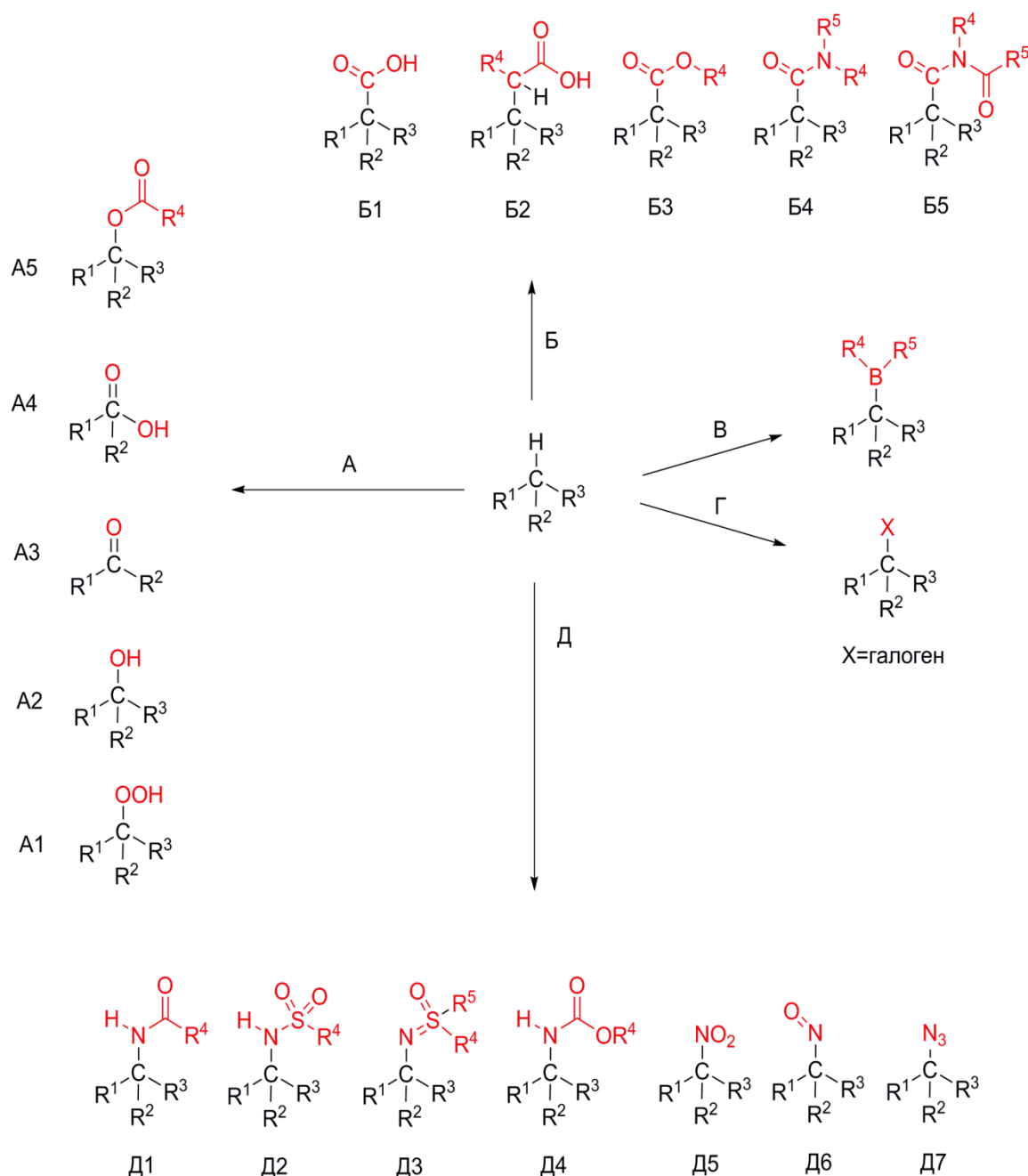
4) Амиды и алифатические имиды по реакции  $CO$  с амином или амидом (рисунок 2.98, схема Б4-Б5) также с образованием связи  $C-CO$ ;

5) Амиды, имиды, карбаматы, нитроалканы и нитрозосоединения (при амидировании, имидировании, карбамировании, нитровании, нитрозировании и азидирования с образованием связи  $C-N$ , рисунок 2.98, схема Д1-Д7));

6) Органобораны при образовании связи  $C-B$  (рисунок 2.98, схема В);

7) Органогалогениды при образовании связи  $C-галоген$  (рисунок 2.98, схема Г);

8) Олефины при дегидрировании алканов, которое может быть как окислительным, так и неокислительным.



**Рисунок 2.98.** Общая схема функционализации алканов с образованием связей (А) С–О; Б) С–С; В) С–В; (Г) С–Х, где Х – галоген; Д) С–N;

Безусловно, современные методы функционализации алканов не ограничиваются только этими превращениями. Все существующие подходы к функционализации алканов представлены в книге 2019 года [197]. В этом разделе обзора литературы будут обсуждаться только катализаторы окисления С–Н соединений (рисунок 2.98, схемы А1–А3) – в которые входят не только углеводороды, но и ароматические соединения, а также спирты – пероксидами с использованием многоядерных координационных соединений переходных металлов с Si- или Ge-сесквиоксановыми лигандами.

За последние годы было опубликовано немало работ, в которых изучались каталитические свойства каркасных металлосил- и металлогермесквioxанов в функционализации C–H соединений. Первый пример применения Cu(II)-силесквioxана в катализе был описан на примере окисления бензола в фенол и 1-фенилэтанола в ацетофенон [34]. В качестве предкатализатора был использован гетерометаллический Cu,Na-силесквioxан нетривиальной геометрии по типу «градирни» **27** (см. раздел 2.1). Реакцию проводят в мягких условиях гомогенного катализа (MeCN, температура 20–60 °C) с добавлением кислот (HNO<sub>3</sub> или TFA) в качестве промоторов. Ранее было показано, что использование таких кислотных сокатализаторов (промоторов) может повышать активность металлосодержащих катализаторов [198]. Такой эффект объясняется частичной декоординацией лигандов от каталитических центров и, соответственно, повышением доступности последних для реагентов.

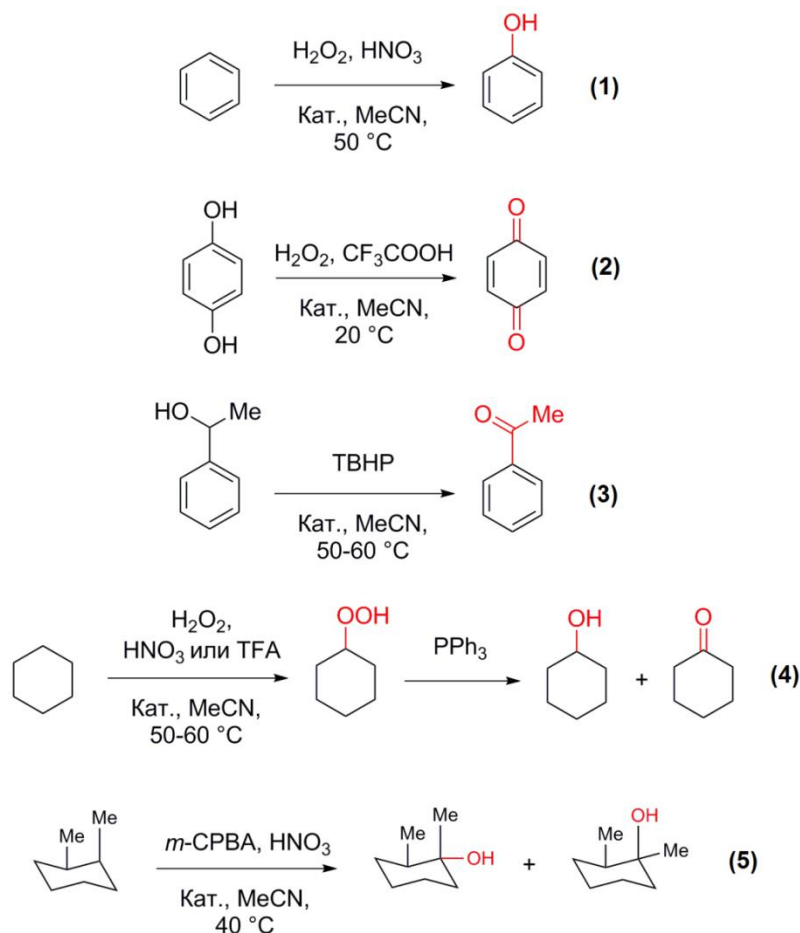
В ходе исследований было показано, что катализ окислительной функционализации углеводородов может осуществляться на трёх различных типах субстратов: аренах, спиртах и, что наиболее важно, алканах – «благородных газах органической химии» [199]. Каталитическая активность была обнаружена для каркасных металлосилесквioxанов и металлогермесквioxанов различного строения и состава, а именно: Cu(II) (**27**, **36**, **38-40**, **42**, **44-46**, **50-52**; см. раздел 2.1) [10;31;42;51-58;64;65]; Ni(II) (**35**, рисунок 2.19в) [51]; Co(II) (**33**, рисунок 2.19а) [48]; Fe(III) (**30**, рисунок 2.17г; **31** и **99**, рисунок 2.97) [47;62], а также смешанного состава Fe<sub>5</sub><sup>(III)</sup>Cu<sub>2</sub><sup>(II)</sup> (**51**, рисунок 2.49) [59]. Оптимизация условий каталитического процесса (тип сокатализатора, пероксида и температура) привело к интересным результатам (рисунок 2.99; таблица 2.1). Например, соединение **99** проявляет одну из самых высоких активностей для реакции окисления циклогексана H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, давая выход оксигенатов (циклогексанола и циклогексанона) 48%, что является одним из самых высоких значений для данной реакции (рисунок 2.99, реакция (**4**)) [200].

Изучению механизма реакции было посвящено несколько работ на эту тему [31;45;46;47], а подробное описание кинетики и механизма дано в обзоре 2017 года [13]. Следует отметить, что в 2015 г. группа проф. К. Лимберга опубликовала сообщение об *in situ* окислении тетрагидрофурана кислородом воздуха при комнатной температуре с использованием каркасного Cr,Li-силосана **100** (рисунок 2.100) [201], что позволило получить следующие значения TON: 78 для 2-гидрокситетрагидрофурана и 27 для 4-бутанолида.

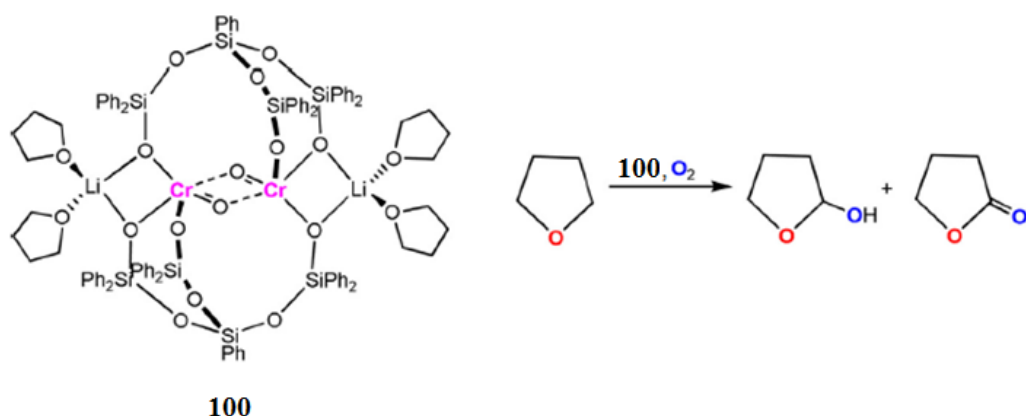
Таким образом, эффективный катализ в «мягких условиях» с использованием каркасных металлосил- и металлогермесквioxанов приводит к соединениям C–X из C–H. Собранные к настоящему времени результаты (таблица 2.1) показывают, что подобного



рода оксокластеры имеют большие перспективы для дальнейшего использования в процессах каталитического окисления с потенциальным выходом на гетерогенные носители.



**Рисунок 2.99.** Окисление С–Н соединений, катализируемое каркасными металлосил- и металлогермесквиоксанами **27**, **30**, **31**, **33**, **35**, **36**, **38-40**, **42**, **44-46**, **50-52**.



**Рисунок 2.100.** Окисление ТГФ кислородом воздуха в присутствии **100**.

**Таблица 2.1.** Окисление С–Н соединений, катализируемое каркасными металлсил- и металлогермесквиоксанами **27, 30, 31, 33, 35, 36, 38-40, 42, 44-46, 50-52**, с данными по выходам продуктов реакции и показателями TON/TOF.

№ реакции (рисунок 2.57)	Катализатор	Выход, %	Время реакции (ч)/TON/TOF (ч <sup>-1</sup> )	Ссылка
(1) <sup>&amp;</sup>	<b>27</b>	41%	6/550/92	[34]
(3)	<b>27</b>	98%	4/490/123	[34]
(1) <sup>&amp;</sup>	<b>36</b>	18%	1/160/160	[52]
(3)	<b>36</b>	95%	5/475/95	[52]
(2)	<b>36</b>	56%	4/1400/350	[52]
(3)	<b>42</b>	94%	14/600/43	[54]
(4) <sup>§</sup>	<b>42</b>	83%	16/664/42	[54]
(4)	<b>69</b>	20%	2/190/95	[64]
(4) <sup>#</sup>	<b>38</b>	12%	2/108/95	[10]
(4) <sup>§</sup>	<b>39</b>	72%	5/550/110	[10]
(4)	<b>46</b>	21%	5/193/39	[31]
(5)	<b>46</b>	51%	3/143/48/1:1 <sup>Δ</sup>	[31]
(4) <sup>§, &amp;</sup>	<b>46</b>	63%	10/630/63	[31]
(3)	<b>46</b>	98%	5/980/196	[31]
(4) <sup>§</sup>	<b>46</b>	63%	10/630/63	[31]
(4)	<b>30</b>	40%	6/920/153	[47]
(4)	<b>99</b>	44%	2/405/203	[62]
(4)	<b>51</b>	28%	2/260/130	[59]
(3) <sup>&amp;</sup>	<b>51</b>	99%	5/911/182	[59]
(4) <sup>§, &amp;</sup>	<b>51</b>	60%	2/552/276	[59]
(4) <sup>§, ¶, &amp;</sup>	<b>51</b>	40%	2/368/184	[59]
(4) <sup>▼, &amp;, ¶</sup>	<b>51</b>	43%	2/396/198	[59]
(4) <sup>#</sup>	<b>50</b>	28%	2/260/130	[58]
(4) <sup>§, #, □</sup>	<b>50</b>	32%	6/320/53	[58]
(3)	<b>50</b>	64%	6/640/107	[58]
(3)	<b>45</b>	99%	16/653/41	[56]
(4)	<b>45</b>	39%	2/179/90	[56]

<sup>§</sup> Реакция окисления циклогексанола в циклогексанон; <sup>#</sup> без добавления HNO<sub>3</sub> или TFA; <sup>&</sup> реакция в присутствии HNO<sub>3</sub> или TFA; <sup>Δ</sup> отношение цис/транс изомеров; <sup>¶</sup> окислитель – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; <sup>▼</sup> реакция окисления 2-гептанола в гептан-2-он; <sup>□</sup> окислитель – ТВНР; <sup>Σ</sup> окислитель – МСРВА; <sup>\*</sup> 70 °С.

**Таблица 2.1, продолжение.** Окисление С–Н соединений, катализируемое каркасными металласил- и металлогермсесквиоксанами **27, 30, 31, 33, 35, 36, 38-40, 42, 44-46, 50-52**, с данными по выходам продуктов реакции и показателями TON/TOF.

№ реакции (рисунок 2.57)	Катализатор	Выход, %	Время реакции (ч)/TON/TOF (ч <sup>-1</sup> )	Ссылка
(5)	45	-	1.43:1 <sup>Δ</sup>	[56]
(3)	44	75%	8/600/75	[55]
(4)	34	15%	3/138/46	[50]
(3) <sup>&amp;</sup>	34	94%	4/752/188	[50]
(4) <sup>§, #, □</sup>	34	56%	4/448/112	[50]
(4)	40	28%	4/258/65	[53]
(5)	40	-	1.25:1 <sup>Δ</sup>	[53]
(3)	40	99%	8/990/124	[53]
(4) <sup>§, □, #</sup>	40	48%	12/442/37	[53]
(4) <sup>▼, #, □</sup>	40	55%	17/462/27	[53]
(4)	52	22%	1/400/400	[42]
(5) <sup>¶</sup>	52	-	1.25:1 <sup>Δ</sup>	[42]
(5) <sup>Σ</sup>	52	-	2:1 <sup>Δ</sup>	[42]
(3) <sup>*</sup>	35	90%	24/594/25	[51]
(4) <sup>Σ</sup>	35	24%	0.25/64/256	[51]
(5)	35	12%	-/34/-/1.08:1 <sup>Δ</sup>	[51]
(3) <sup>&amp;</sup>	33	94%	16/1240/78	[48]
(5)	33	62%	0.5/174/348/4:100 <sup>Δ</sup>	[48]
(3) <sup>&amp;</sup>	31	92%	5/1104/221	[32]
(4) <sup>•</sup>	31	85%	5/1020/204	[32]
(1) <sup>&amp;</sup>	31	22%	4/202/51	[32]
(4)	31	48%	3/440/147	[32]

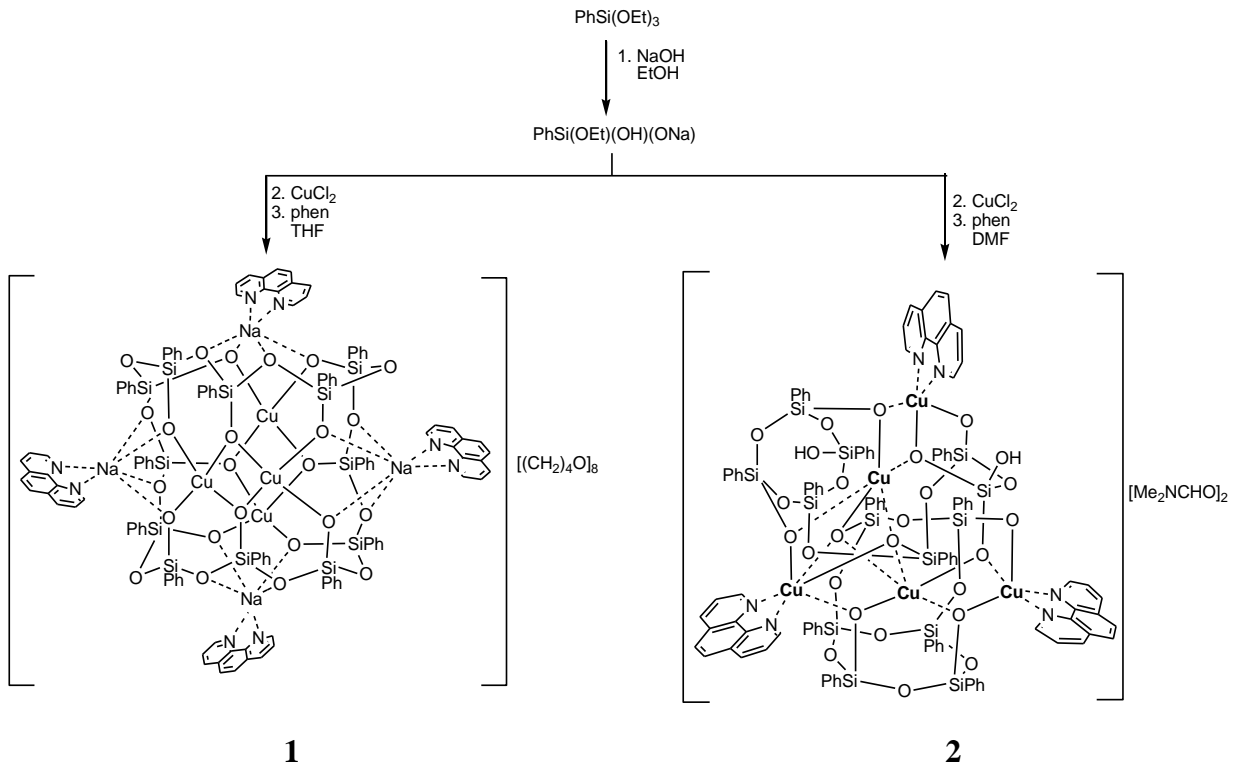
§ Реакция окисления циклогексанола в циклогексанон; # без добавления HNO<sub>3</sub> или TFA; & реакция в присутствии HNO<sub>3</sub> или TFA; Δ отношение цис/транс изомеров; ¶ окислитель – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ▼ реакция окисления 2-гептанола в гептан-2-он; □ окислитель – ТВНР; Σ окислитель – МСРВА; \* 70 °С; • реакция окисления циклооктанола в циклооктанон.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

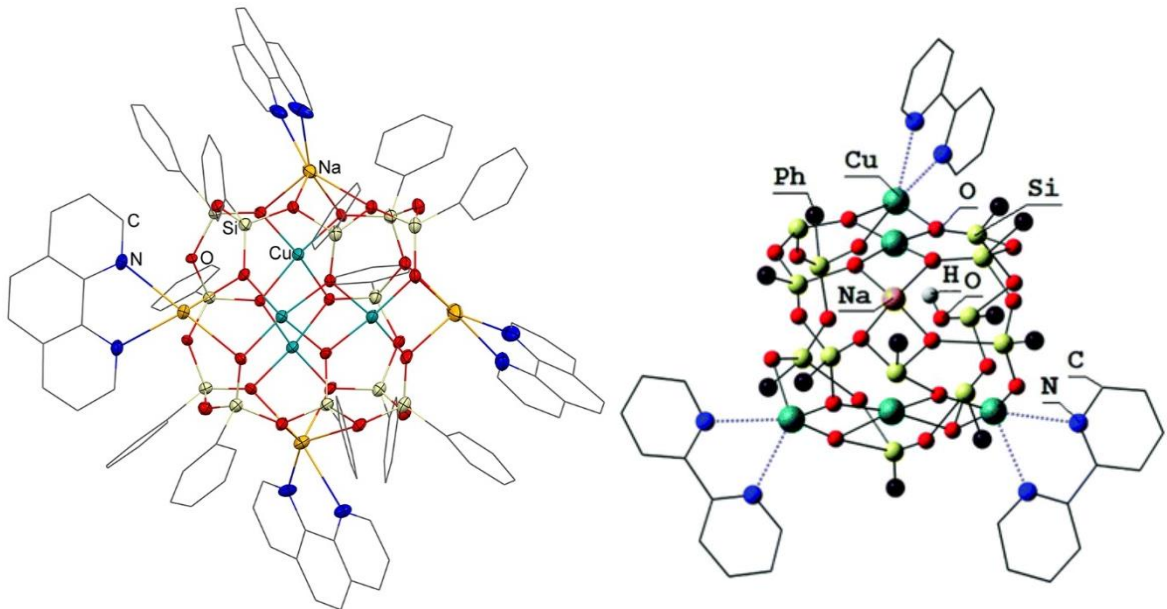
Как было показано в обзоре литературы, силсесквиоксанные лиганды являются удобной структурной матрицей для образования полиметаллических оксокластеров, в результате чего были получены соединения разнообразного состава и геометрии, включая рекордно высокие значения нуклеарности, известные для металлосилсесквиоксанных каркасов. Гермесквиоксанные лиганды также могут выступать в качестве матрицы для синтеза различных полиметаллических кластеров, при этом структура возникающих каркасов в ряде случаев принципиально отличается от строения силсесквиоксанных соединений. Это подчёркивает перспективы развития химии каркасных металлогермесквиоксанов [28]. С другой стороны, за последние два десятилетия активно стали разрабатываться системы на основе металлоорганических координационных полимеров из-за широкого круга практических свойств, которыми обладают эти соединения [202;203]. Не менее интересным представляется создание многообещающих неорганическо-органических гибридных материалов, среди которых встречаются полученные с использованием различных силоксанов, демонстрирующих высокую каталитическую активность [204-207]. Параллельно с этим известны примеры 1D-3D структур на основе силоксанов, формирование которых в большинстве случаев происходит благодаря участию ионов различных металлов, таких как Zn [208], Ag [209], Mn [210] и т.д. С этой точки зрения представляется удивительным, что другой класс металлосодержащих силоксанов – каркасные металлосилсесквиоксаны – имеет тенденцию к образованию изолированных молекулярных структур. Только недавно удалось синтезировать MOF из каркасных металлосилсесквиоксанов [8;11;35]. В этих публикациях показано, что связывание каркасов происходит с использованием больших ионов щелочных металлов (K, Cs), которые выполняют роль мостиков при координации с молекулами сольватирующих лигандов. В этой связи расширение круга подходов к синтезу металл-органических координационных полимеров (MOF) методами самосборки остаётся актуальной фундаментальной задачей, так как не существует ни одного примера MOF на основе металлосилсесквиоксанов, полученных с использованием классических мостиковых лигандов. Кроме того, использование металлосилсесквиоксанов в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания ограничивается всего лишь несколькими работами [5], а марганецсодержащие каркасные металлосилсесквиоксаны ранее не были описаны в качестве каталитических систем.

### 3.1 Синтез и строение каркасных $\text{Cu}^{\text{II}}$ сил- и гермесквиоксанов

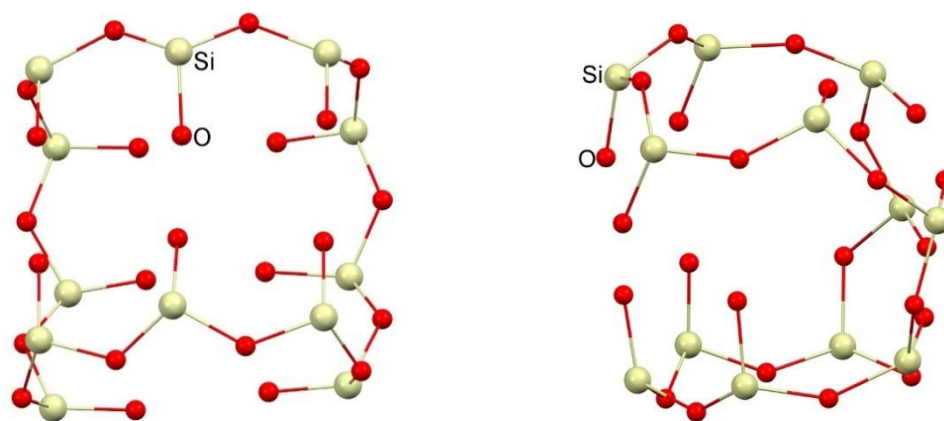
Для получения широкого ряда Cu-содержащих силсесквиоксанов мы сосредоточились на синтетическом подходе, который базируется на комплексообразовании ионов металлов с двумя разными типами лигандов – с сесквиоксановыми и органическими P- [10], N- [9;31] или O-лигандами [53]. В качестве метода синтеза была использована реакция взаимодействия фенилсилоксанолята натрия (см. раздел 2.1) с хлоридом меди(II) и 1,10-фенантролином в различных системах органических растворителей. Применение двух типов сольватирующих лигандов с высокой координирующей способностью (ТГФ и ДМФА) позволило выделить два типа каркасных соединений: медьнатрийсодержащий комплекс  $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cu}_4\text{Na}_4(\text{phen})_4] \cdot (\text{ТГФ})_8$  **1** с выходом 18% и медьсодержащий комплекс  $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})(\text{Ph}_6\text{Si}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_2)\text{Cu}_5(\text{phen})_3] \cdot (\text{ДМФА})_2$  **2** с выходом 28% (рисунок 3.1). Соединение **1** представляет собой комплекс с нуклеарностью  $\text{Cu}_4\text{Na}_4$ , при этом ионы меди формируют центральный фрагмент состава  $[\text{Cu}_2\text{O}_2]_2$ , а ионы натрия занимают внешнесферные позиции по отношению к силсесквиоксановому каркасу (рисунок 3.2, слева). Необходимо отметить, что исходные силанолятные звенья при сборке **1** формируют крупный силсесквиоксанный лиганд  $\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}(\text{O})_{12}(\text{O}^-)_{12}$  (рисунок 3.3, слева), который ранее был обнаружен в составе других каркасных металлосилсесквиоксанов [211-213]. Недавно был описан медьсилсесквиоксанный комплекс с 2,2'-бипиридиновыми лигандами  $\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})(\text{O}^-)_{11}\text{Cu}_5\text{Na}(\text{bipy})_3(\text{H}_2\text{O})$  **1a** (рисунок 3.2, справа) [64], который содержит схожий по составу тип  $\text{Si}_{12}$ -силоксанолятного лиганда, а именно –  $\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})(\text{O}^-)_{11}$  (рисунок 3.3, справа). При анализе строения обоих лигандов видно, что их структуры существенно различаются, что указывает на значительную гибкость при самосборке силсесквиоксанового лиганда, принимая во внимание, что и **1** и **1a** были выделены в виде ТГФ-сольватированных комплексов с diaзотными лигандами.



**Рисунок 3.1.** Схема синтеза 1,10-фенантролинсодержащих медьфенилсилесквиоксанов **1** (слева) и **2** (справа).



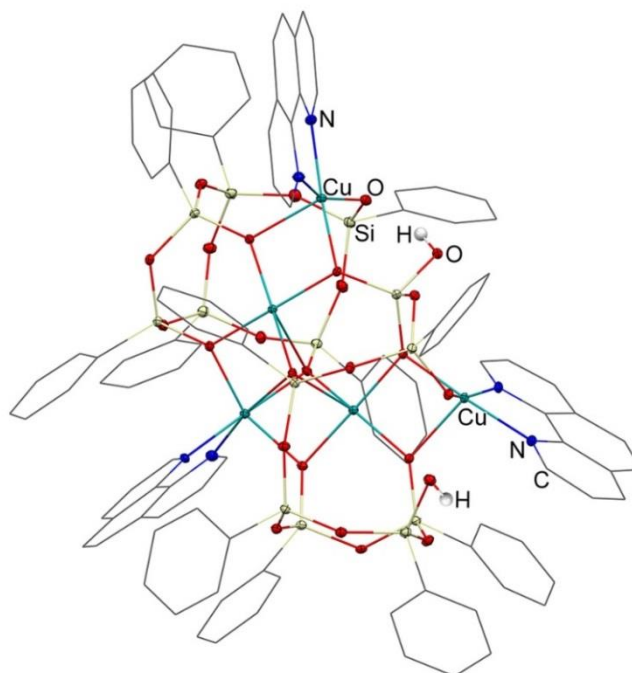
**Рисунок 3.2.** Молекулярная структура **1** (слева); структура Ph<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OH)(O<sup>-</sup>)<sub>11</sub>Cu<sub>5</sub>Na(bipy)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) **1a** [10], содержащий силесквиоксанный Si<sub>12</sub>-лиганд (справа). Атомы водорода не показаны для наглядности.



**Рисунок 3.3.** Структура  $\text{Si}_{12}$ -лигандов в **1** (слева) и **1a** (справа).

В результате эти соединения принципиально отличаются не только типом силесквиоксанового лиганда, но и нуклеарностью ( $\text{Cu}_4\text{Na}_4$  для **1** vs  $\text{Cu}_5\text{Na}_1$  для **1a**), а также соотношением лиганд/каркас (4/1 для **1** vs 3/1 для **1a**).

Вышеуказанная гибкость силесквиоксановых лигандов нашла дополнительное подтверждение при самосборке медьфенилсилесквиоксанового комплекса с фенантролиновыми лигандами при использовании другого типа сольватирующего лиганда – ДМФА (рисунок 3.1, справа). Геометрия полученного соединения **2** (рисунок 3.4) принципиально отличается от описанных ранее пентамедных каркасов  $(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{Cu})_5$  [50;214].



**Рисунок 3.4.** Молекулярная структура **2**. Атомы водорода не показаны для наглядности.

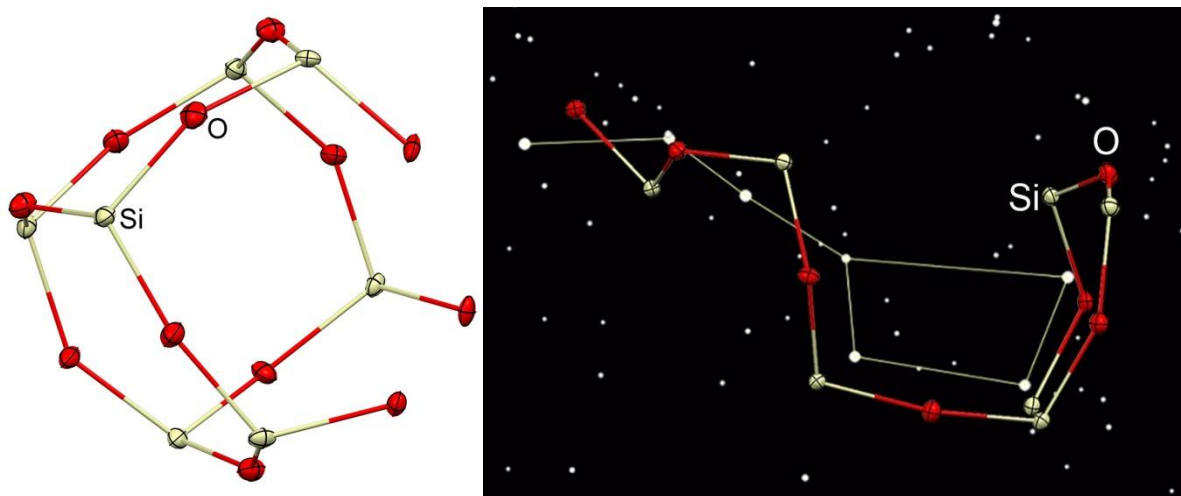
Более того, соединение **2** обладает рядом исключительных особенностей по сравнению с любыми ранее описанными типами металлосилесквиоксановых каркасов. Комплекс **2** содержит три фенантролиновых лиганда, которые координируются с тремя ионами меди, в то время как оставшиеся два иона металла координированы исключительно с O-содержащими лигандами. В каркасе **2** представлены два типа силесквиоксановых лиганда: первый представляет собой не полностью конденсированный кубический силесквиоксан ( $\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11}$ ) (рисунок 3.5, слева). В отличие от широко распространённых каркасных металлосилесквиоксанов, полученных с использованием  $\text{Si}_7$ -триолов [24;25;215], каркасные металлосилесквиоксаны, включающие в себя  $\text{Si}_6$ -тетраол в качестве структурной единицы [211], являются гораздо более редкими представителями этого семейства. Примечательно, что  $\text{Si}_6$ -фрагмент в **2** образовался *in situ* при самосборке каркаса, в то время как ранее такого рода структурный фрагмент использовался как синтон [26;27].

Второй тип силесквиоксанового лиганда ( $\text{Ph}_6\text{Si}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_2$ ) в структуре **2** ещё более нетривиален. В частности, он не содержит конденсированных циклов и состоит из циклического  $\text{Si}_4$  и ациклического  $\text{Si}_3$  фрагментов, поэтому геометрия лиганда приобретает определённое сходство со строением созвездия «Большой Медведицы» (рисунок 3.5, справа). Кроме того, этот лиганд включает два гидроксильных фрагмента, при этом один из них представляет собой протонированный силанолят Si-O- (протон выполняет роль, обычно выполняемую ионом металла). Появление второго гидроксила значительно более нетривиально и связано с элиминированием фенильной группы у атома кремния и её заменой на группу OH. Стоит отметить при этом, что структурные перегруппировки силоксанов в присутствии кислот Льюиса, в данном случае –  $\text{CuCl}_2$ , были известны и ранее [1], но для каркасных металлосилесквиоксанов процесс элиминирования органической группы у атома кремния впервые отмечен именно для соединения **2**.

Впоследствии для соединений **1-2** был проведён анализ последовательности связей атомов меди, входящие в состав металлосодержащего кластера, методом Г. Костакиса и А. Пауэлла [216] с помощью программного пакета ToposPro [217]. Анализ включал в себя только те атомы металлов, которые непосредственно связаны с мостиковыми атомами кислорода силоксанолят-анионов. В **1** и **2** ионы металлов принадлежат к дискретным кластерам с топологией  $1,2M4-1$  и  $1,2,3M5-1$  соответственно (рисунок 3.6). Топология кластеров обозначается как  $NDk-m$ , где N – координационное число топологически неэквивалентных узлов, M – дискретный кластер (в отличие от 1-, 2- и 3-периодических

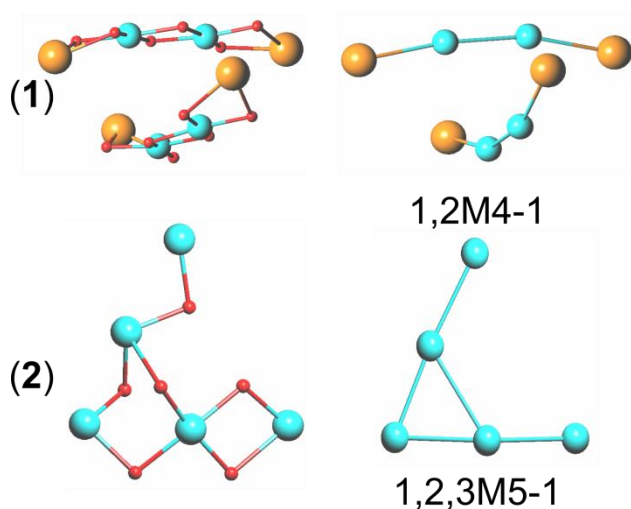


структур),  $k$  – количество атомов металла в кластере, а  $m$  – классификационный номер для типов топологически различных кластеров с одинаковыми параметрами  $NDk$ .



**Рисунок 3.5.** Структуры двух типов силсесквиоксановых лигандов в соединении **2**. Неконденсированный кубический  $Si_6$ -лиганд (слева);  $Si_7$ -лиганд, включающий циклический  $Si_4$  и ациклический  $Si_3$  фрагменты (справа).

Большинство глобулярных би- и триметаллических силсесквиоксановых кластеров имеют топологию металлического кластера  $1,2M4-1$  как в структуре **1** [8;35], в то время как топология  $1,2,3M5-1$ , найденная для структуры **2**, в металлосилсесквиоксанах ранее не встречалась. Более того, для крупного семейства Co- [218], Mn- [219] и Ni-содержащих [220] высокоядерных кластеров также отсутствуют примеры топологии этого типа, что лишь подчёркивает необычность строения **2**.

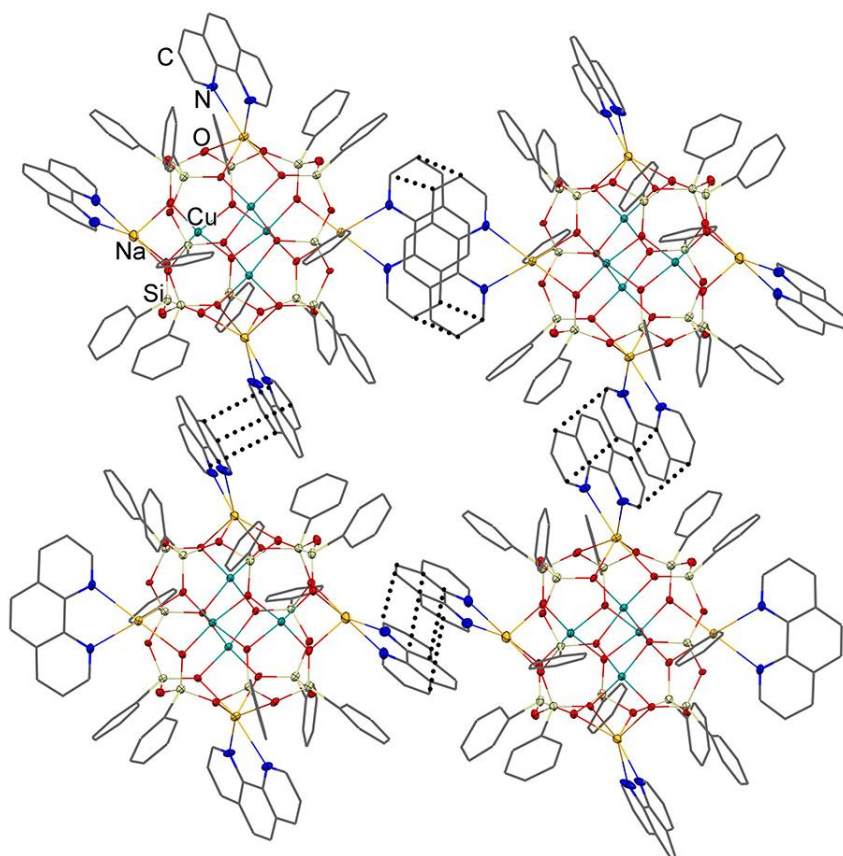


**Рисунок 3.6.** Si-содержащие полиядерные узлы в **1** и **2**, соединенные мостиковыми атомами (слева), и графы связности соответствующих полиядерных комплексов (справа). Цветовой код: Si – синий, Na – оранжевый, O – красный.

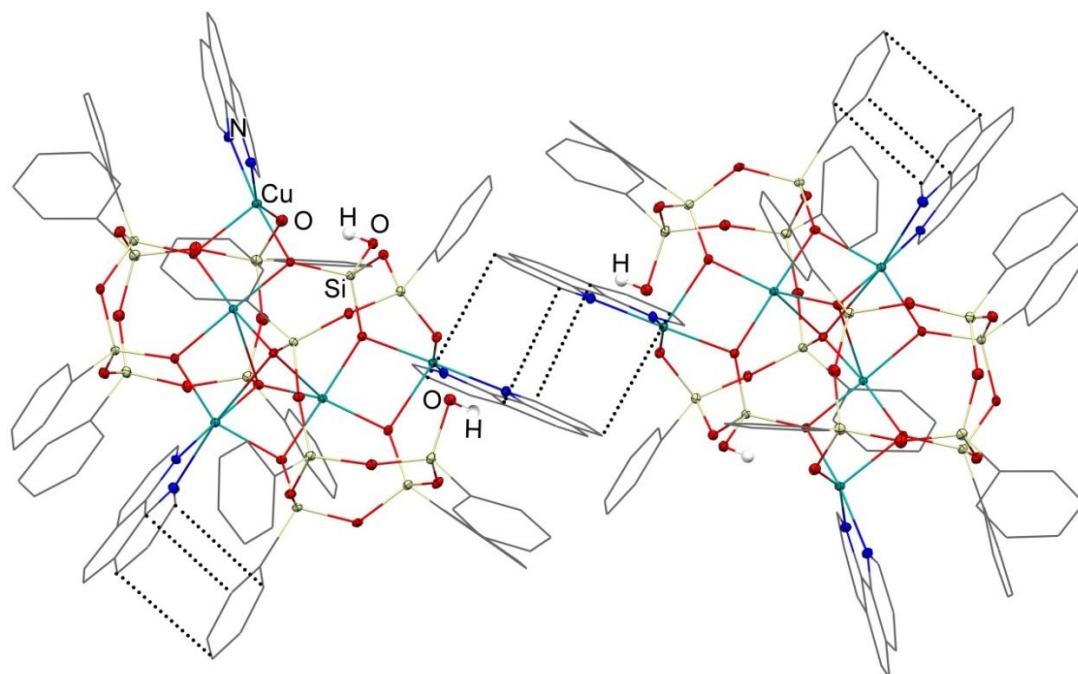
Кроме того, оба соединения **1** и **2** формируют надмолекулярные структуры за счёт  $\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействий 1,10-фенантролиновых лигандов. В случае **1** в стэкинг-взаимодействиях принимают участие все четыре 1,10-фенантролиновых лиганда, что приводит к образованию первого для каркасных металлосилескквиоксанов примера 2D надмолекулярной структуры, сформированной за счёт стэкинга (рисунок 3.7). Предыдущие примеры стэкинг-надмолекулярных структур представляли собой каркасные металлосилескквиоксаны, формирующие супрамолекулярные композиции за счёт взаимодействий ароматических систем лигандов, координирующих исключительно ионы меди [54;64]. Таким образом, ранее не известный принцип строения соединения **1** – несмотря на наличие ионов меди, фенантролиновые лиганды координируют только ионы натрия – и высокое содержание фенантролина – 4 лиганда на один каркас – способствуют реализации необычного для металлосилескквиоксанов типа супрамолекулярной организации. Более того, примеры других типов гетерометаллических соединений, формирующих супрамолекулярные ассоциаты за счёт фрагментов Na...phen, достаточно редки и описаны только для Pr/Na [221], Cu/Na [222;223], Fe/Na [224], Bi/Na [225] и Ce/Na [226] соединений.

В свою очередь соединение **2**, не содержащее ионов натрия, реализует принципиально иной принцип супрамолекулярной ассоциации, а именно: один из 1,10-фенантролиновых лигандов участвует в  $\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействии с фенильной группой того же каркаса, а два других фенантролиновых лиганда обеспечивают образование надмолекулярной структуры благодаря стэкинг-взаимодействиям 1,10-фенантролинов соседних каркасов (рисунок 3.8).

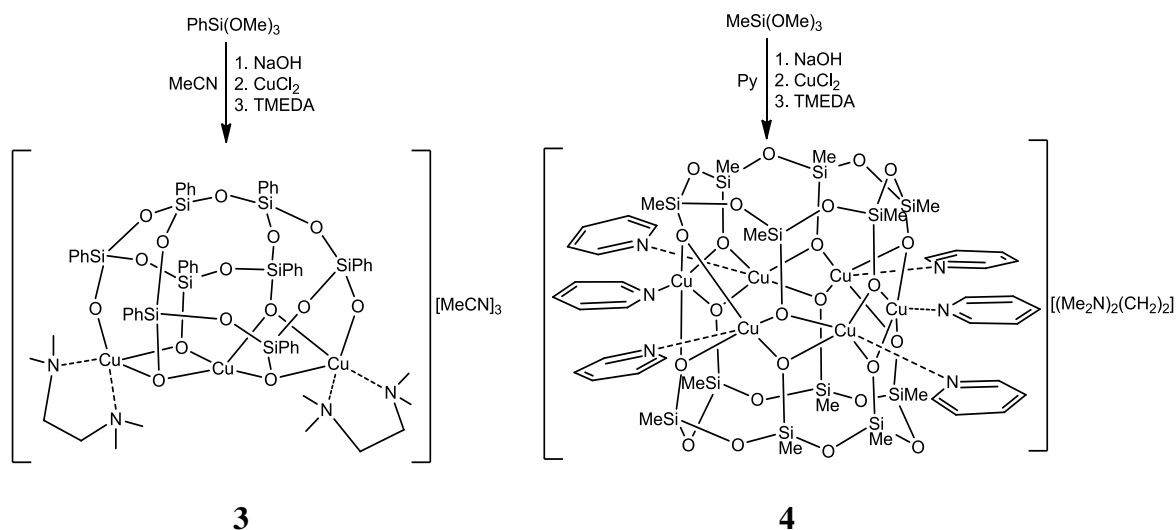
На следующем этапе были исследованы взаимодействия различных стерически нагруженных (фенил и метил-замещенных) силанолятов натрия с другим бидентатным лигандом – *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамином (TMEDA). Для успешного формирования кристаллических продуктов варьировали природу сольватирующих лигандов. Так, при использовании PhSi(OMe)<sub>3</sub> в качестве исходного силана с выходом 30% образуется трёхядерный комплекс состава (Ph<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>15</sub>)(Cu)<sub>3</sub>(TMEDA)<sub>2</sub>·(MeCN)<sub>3</sub> **3** (рисунок 3.9, слева). При переходе к MeSi(OMe)<sub>3</sub> происходит образование гексаядерного каркаса (Me<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>)<sub>2</sub>(Cu)<sub>6</sub>(Py)<sub>6</sub>·TMEDA **4** с выходом 16% (рисунок 3.9, справа). Соединение **3** расширяет ранее известное небольшое семейство трёхядерных металлосилескквиоксанов [227-235]. С другой стороны, соединение **3** относится к ещё более редкому семейству металлосилескквиоксанов, содержащих лиганд TMEDA [73;235;236].



**Рисунок 3.7.** 2D супрамолекулярная упаковка соединения **1** за счёт  $\pi$ - $\pi$  стэкингových взаимодействий 1,10-фенантролинов, координирующих ионы натрия в соседних каркасах.



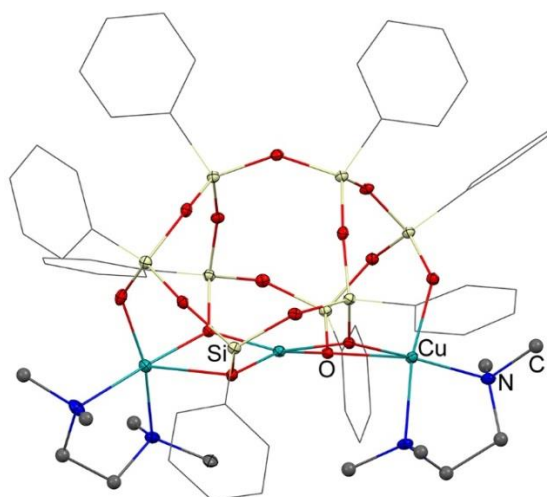
**Рисунок 3.8.**  $\pi$ - $\pi$  стэкингowe взаимодействия в соединении **2**: (а) внутримолекулярные  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия фенил...фенантролин; (б) межмолекулярные  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия фенантролин... фенантролин, формирующие супрамолекулярную систему.



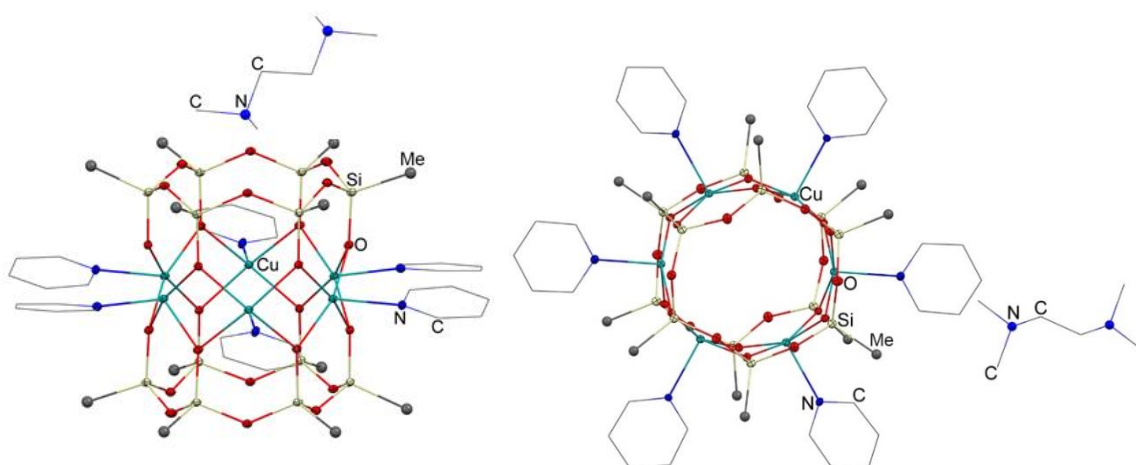
**Рисунок 3.9.** Схема синтеза комплексов медьсилсесквиоксанов с TMEDA: **3** (слева) и **4** (справа).

Важно отметить, что все предыдущие комплексы с этим лигандом относились к самому распространенному типу металлосилоксанов – кубаноподобному. В отличие от них каркас **3** сформирован за счёт необычного  $\text{Si}_3$ -силоксанолятного лиганда, конденсирующего два пентамерных силоксановых цикла, и двух лигандов TMEDA, координирующих два крайних иона меди в практически линейном фрагменте  $\text{Cu}\dots\text{Cu}\dots\text{Cu}$  (рисунок 3.10). Структура **4** представляет собой распространенный призматический тип каркаса, характеризующийся кольцеобразным расположением ионов металлов [2;4;15;28;44]. Этот тип геометрии ранее был описан как для структур на основе только силсесквиоксановых лигандов [2;4;15;28;237;238], так и для металлосилсесквиоксанов, содержащих дополнительные лиганды – трис(2-пиридилметил)амин [239], трис(2-(диметиламино)этил)амин [240], или 3,5-диметилпиразол [241]. Кроме того, в отличие от соединения **3**, лиганд TMEDA не координирует каркас в структуре **4**, как это делают молекулы пиридина (рисунок 3.11). Таким образом, можно говорить о влиянии TMEDA на процесс самосборки гексаядерного медьсилсесквиоксана **4**, так как ранее описанные призматические медьсилсесквиоксановые комплексы с пиридином, синтезированные без использования TMEDA, образовывали пентаядерные структуры [50;214].

В дальнейшем, учитывая существенную разницу в типах полученных  $\text{Cu(II)}$ -силсесквиоксанов **3** и **4**, был проведён анализ процесса их самосборки с помощью теоретических DFT расчётов. Несомненно, что определяющую роль в обоих синтезах играет конкуренция лигандов ( $\text{MeCN/TMEDA}$  для **3** и пиридин/TMEDA для **4**).

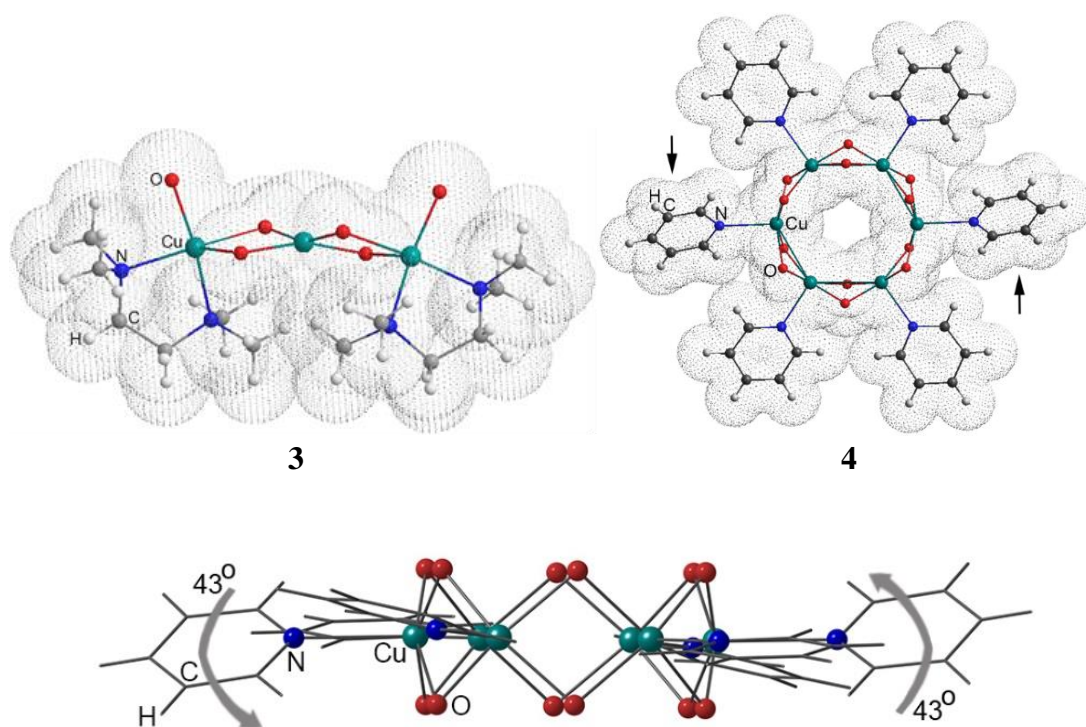


**Рисунок 3.10.** Молекулярная структура **3**.



**Рисунок 3.11.** Молекулярная структура **4** (слева). Вид сверху на **4** (справа).

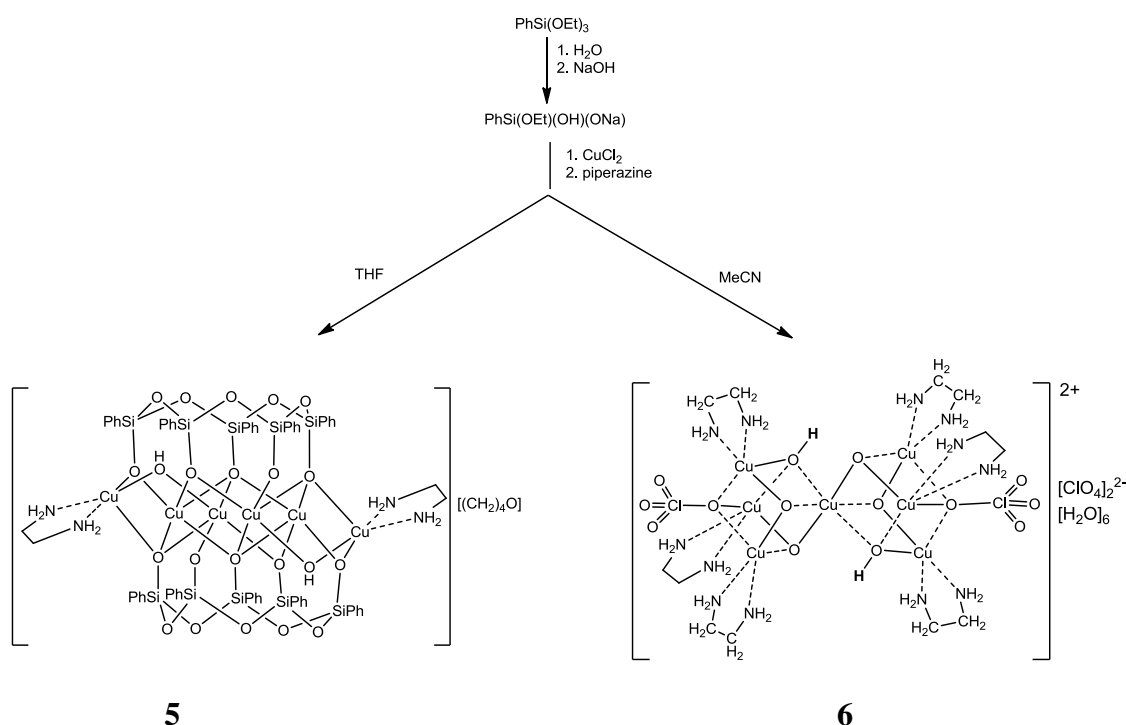
Для того, чтобы оценить N-донорную способность этих лигандов было сделано сравнение энтальпий протонирования атома азота в трёх рассматриваемых лигандах. Теоретические DFT расчёты (метод PBE/3z) [242] показывают, что энтальпия этого процесса для TMEDA на 35.75 ккал/моль выше аналогичного значения для MeCN, в результате чего лигандам TMEDA удаётся координировать ионы меди в образующейся структуре **3** (рисунок 3.12, верхняя часть). В случае каркаса **4** теоретические расчёты приводят к тому, что энтальпия протонирования TMEDA превышает такое же значение для пиридина на незначительную величину (7.1 ккал/моль). Этот факт, наряду с избытком пиридина в реакционной смеси, говорит об определяющей роли пиридиновых лигандов в процессе самосборки **4**, а именно то, частицы пиридина координируют каждый ион меди **4** (рисунок 3.12, верхняя часть), в то время как TMEDA находится вне самого каркаса (рисунок 3.12, нижняя часть).



**Рисунок 3.12.** Верхняя часть: упрощённые изображения ван-дер-Ваальсовых радиусов для соединений **3** и **4**. Нижняя часть: изображение угла поворота для двух пиридиновых лигандов относительно других пиридиновых лигандов в плоскости пояса  $\text{Cu}_6$  для соединения **4**.

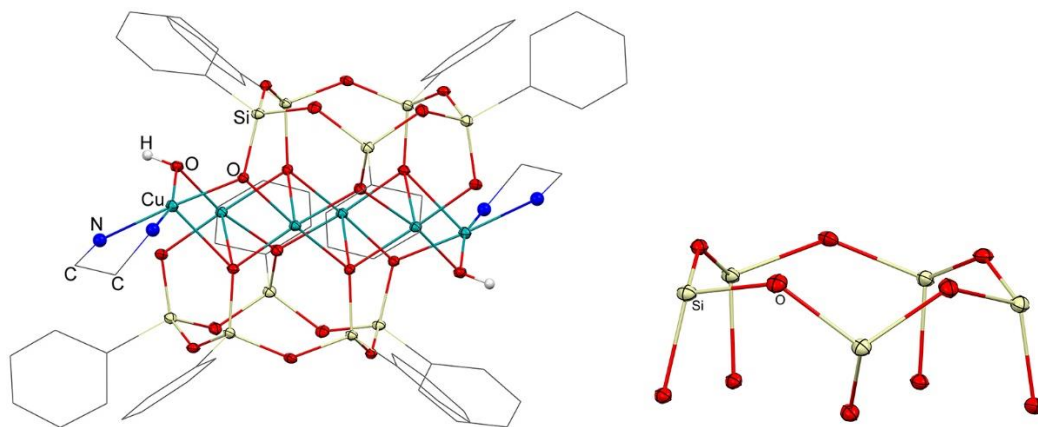
На следующем этапе работы была исследована возможность получения координационных полимеров, включающих каркасные металлосилесквиоксаны в качестве повторяющихся элементов структуры. В качестве потенциального связывающего агента было решено использовать пиперазин (Prz), так как с его участием получено значительное число координационных полимеров других типов [243;244]. Варьирование условий взаимодействия  $\text{Cu(II)}$ , Na-фенилсилесквиоксанового каркаса (потенциального «строительного блока») с пиперазином позволило получить два типа соединений. Во-первых, для реакции с использованием ТГФ как сольватирующего лиганда был выделен с выходом 9% каркасный фенилсилесквиоксан состава  $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{Cu})_6(\text{HO})_2(\text{En})_2] \cdot \text{THF} \cdot \text{EtOH}$  **5**. Комплекс **5** относится к семейству гетеролигандных соединений, содержащих одновременно N,N- и O- (сесквиоксановые) лиганды. Каркас соединения **5** состоит из двух линейных тримеров  $\text{Cu}_3$ , расположенных между двумя пятичленными силоксанолятными лигандами (рисунок 3.13, слева). Этот тип каркаса наблюдался для медьсесквиоксанов, содержащих другие N,N-хелатные лиганды [57;245]. Наиболее необычной особенностью строения **5** является отсутствие пиперазиновых лигандов и необъяснимое формальной логикой присутствие двух молекул этилендиамина (En), координирующих ионы меди. Следует отметить, что ранее в научной литературе уже были описаны *in situ* проходящие побочные реакции,

сопровождающие синтез металлосилесквиоксанов. Например, окисление ТГФ в 2-гидрокситетрагидрофуран и  $\gamma$ -бутиролактон [201] (рисунок 2.100) или окисление 2-метил-ТГФ в  $\gamma$ -метил- $\gamma$ -бутиролактон при синтезе хромсодержащего силесквиоксана [246]. Кроме того, было отмечено, что возможно окисление метильной группы неокупроина в соответствующий геминальный диол [55]. Несмотря на это, наблюдаемое здесь превращение «пиперазин – этилендиамин» весьма нехарактерно. Кроме того, образование пиперазина из этилендиамина хорошо известно, однако обратный процесс не был описан в литературе [247;248]. Предположительно реализуется сложный механизм структурной трансформации пиперазина, наиболее вероятно за счёт каталитической активности ионов меди.



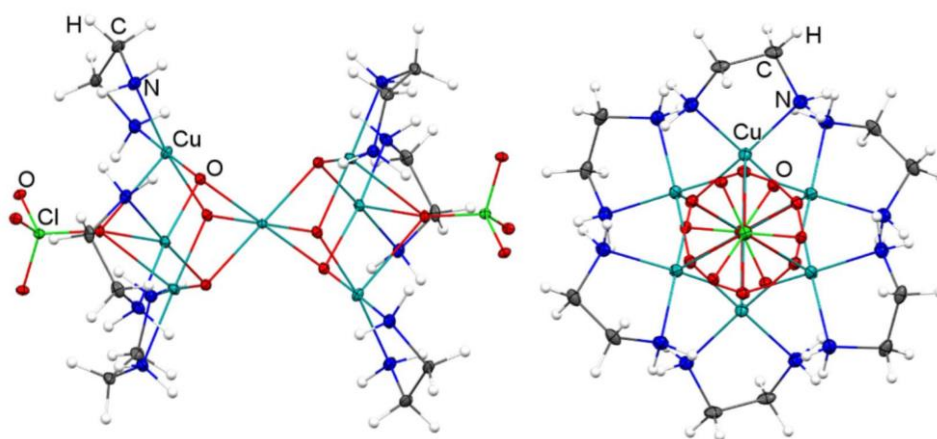
**Рисунок 3.13.** Образование этилендиаминсодержащего  $\text{Cu}_6$ -фенилсилесквиоксана **5** (слева) и  $\text{Cu}_7$ -комплекса **6** вследствие перегруппировки пиперазин-этилендиамин (справа).

Примечательно, что процесс вышеописанной структурной перестройки может сопровождаться ещё более глубокими перегруппировками. Так, для реакции (рисунок 3.13, справа) в среде ацетонитрила наблюдали образование комплекса  $[(\text{H}_3\text{O})_2\text{Cu}_7(\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  **6** с выходом  $<1\%$ . Комплекс **6** (рисунок 3.15, слева) также включает в себя этилендиаминовые лиганды, хотя образование этого соединения реализуется за счёт полного элиминирования силесквиоксановых лигандов.



**Рисунок 3.14.** Молекулярная структура **5** (слева); сольватирующие молекулы ТГФ и этанола, а также атомы водорода не показаны для наглядности. Строение пятичленного силоксанолятного лиганда  $[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_5$  в **5** (справа).

Что характерно, элиминирование подобного типа было ранее описано для различных металлосилоксанов (как индивидуальных, так и полимерных) [2;28;29;81;215]. Дополнительным необычным аспектом в строении соединения **6** является образование перхлорат-ионов, тогда как в качестве реагента для синтеза использовался только хлорид меди(II). Принимая во внимание ряд приведённых выше процессов ненаправленного окисления, сопровождающих реакции образования металлосилсесквиоксана – наряду с возможным каталитическим участием ионов меди – образование перхлорат-анионов вполне объяснимо, хотя также представляется достаточно неожиданным.

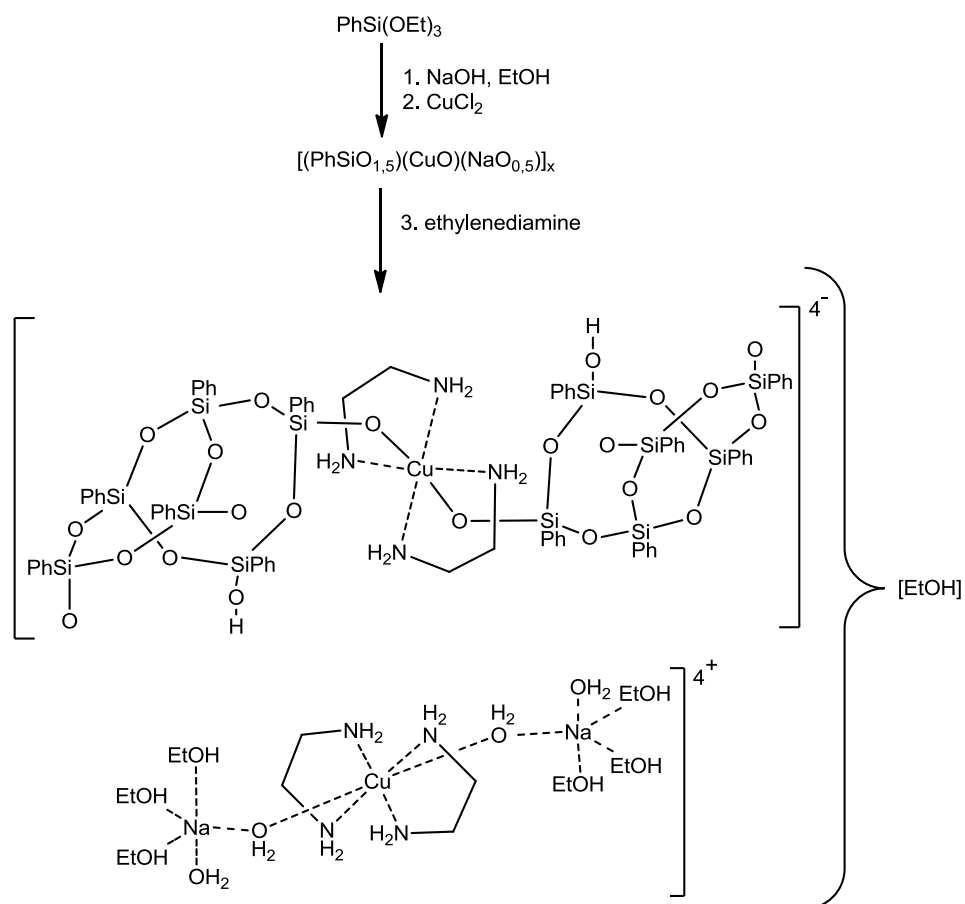


**Рисунок 3.15.** Молекулярная структура **6** (слева); соединение **5**, вид сверху (справа). сольватирующие молекулы ТГФ и этанола не показаны для наглядности.

Учитывая низкий выход **5** и длительное время, необходимое для его кристаллизации (около 2 месяцев), мы попытались упростить синтез, используя этилендиамин напрямую, однако взаимодействие  $\text{Cu,Na}$ -фенилсилсесквиоксана и этилендиамина (рисунок 3.16)

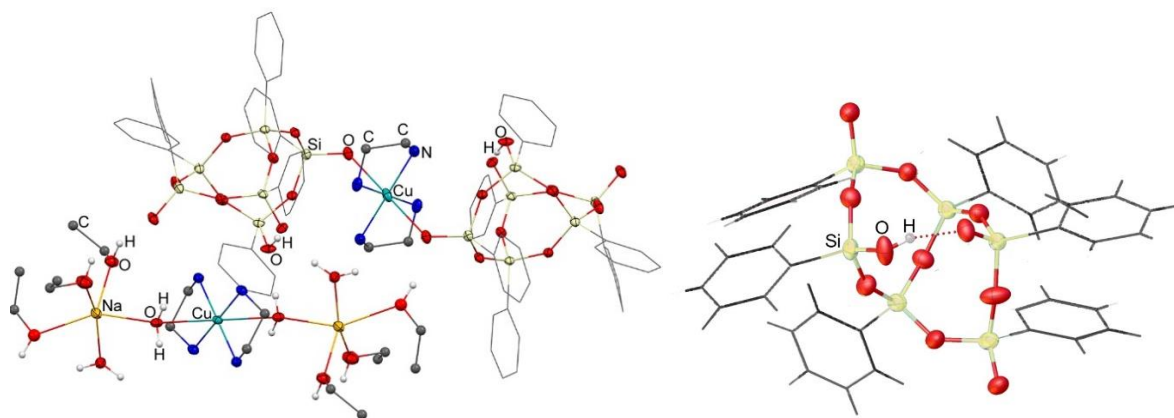


привело к образованию принципиально другого продукта – ионного соединения  $\{[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_7)(\text{OH})(\text{O})_3]_2\text{CuEn}_2\}_4^- \{ \text{CuEn}_2 (\text{H}_2\text{O})_4 \text{Na}_2\text{EtOH}_6 \}_4^+ \mathbf{7}$  с выходом 69 %.



**Рисунок 3.16.** Синтез ионного этилендиаминсодержащего медь-фенилсилсесквиоксана **7** взаимодействием  $\text{Cu,Na}$ -силсесквиоксана с этилендиамином.

Соединение **7** представляет собой не описанный ранее тип металлосилсесквиоксанов, который формируется за счёт перераспределения различных ионов металлов между лигандами разных типов, при этом часть ионов меди связана с силсесквиоксановыми частицами, а остальные катионы меди (и все катионы натрия) полностью «выведены» из металлосилсесквиоксановой структуры (рисунок 3.17, слева). Эти фрагменты образуют цепочки  $\text{Na-O-Cu-O-Na}$ , где каждый натрий координируется тремя молекулами этанола и одной молекулой воды, при этом ионы меди этого фрагмента дополнительно координированы двумя этилендиаминовыми лигандами.

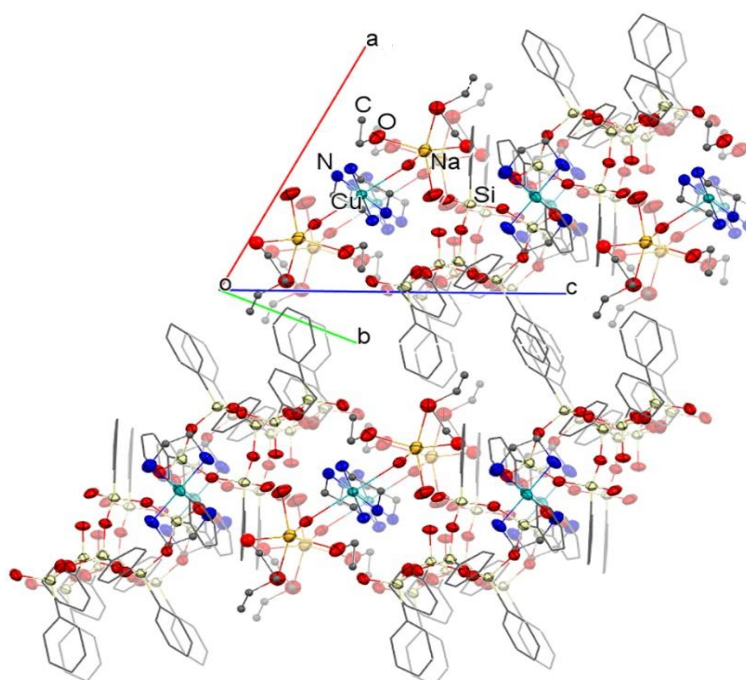


**Рисунок 3.17.** Молекулярная структура **7** (слева). Атомы водорода не показаны для наглядности; структура конденсированного силоксанолятного лиганда  $(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_7)(\text{OH})(\text{O}^-)_3$  в **7** (справа).

Силсесквиоксанный лиганд  $(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_7)(\text{OH})(\text{O}^-)_3$  (рисунок 3.17, справа), который входит в структуру **7**, отличается по строению от всех ранее описанных  $\text{Si}_6$ -лигандов [249-258], которые когда-либо использовались в качестве синтонов для синтеза каркасных металлосилсесквиоксанов [26;27]. Также важной особенностью фрагмента  $\text{Si}_6$  в **7** является его неполиэдрическая структура, построенная из двух конденсированных четырёхзвенных колец. Отметим, что самособирающиеся (self-assembled) конденсированные силсесквиоксанные лиганды были отмечены для  $\text{Cu}_2\text{Na}_2$ -[277] и  $\text{Cu}_3$ -фенилсилсесквиоксанов [33], но эти соединения содержат другие ( $\text{Si}_{10}$  и  $\text{Si}_8$ , соответственно) типы конденсированных лигандов.

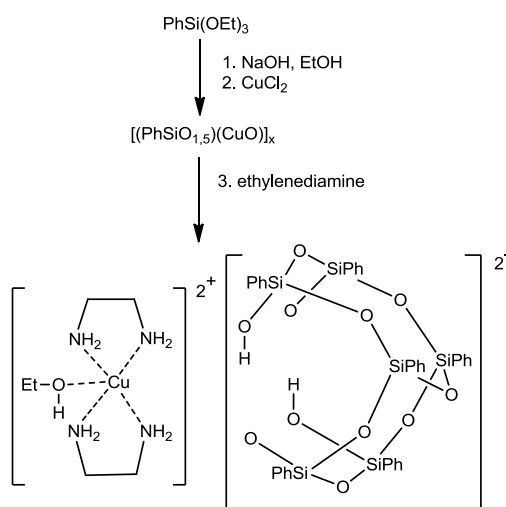
Ещё одной отличительной чертой  $\text{Si}_6$ -силсесквиоксанового фрагмента в соединении **7** является реализация достаточно прочной внутримолекулярной водородной связи с расстоянием  $\text{O}\cdots\text{O}$  2,4281(15) Å (рисунок 3.17, справа). Данное значение можно сравнить только с расстоянием  $\text{O}\cdots\text{O}$ , найденным для межмолекулярной связи  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  в  $\text{Ni}(\text{II})$ -силсесквиоксане [61]. Кристаллическую упаковку **7** можно описать как «гидрофильный слой с гидрофобным покрытием» (рисунок 3.18). Слои формируются за счёт (а) слабых координационных взаимодействий  $\text{Cu}\cdots\text{O}$  между частицами  $[\text{Cu}(\text{En})_2]$  и силоксанолятных ( $\text{O}^-$ ) атомов  $\text{Si}_6$ -фрагментов (или молекул воды) наряду с (б) водородными связями  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  между аминогруппами, молекулами воды или этанола и силоксанолятными анионами фрагментов  $\text{Si}_6$ .

Варьирование стехиометрических соотношений реагентов при синтезе медьсилсесквиоксанового комплекса с этиледиамином позволило также получить необычный продукт –  $\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_6(\text{OH})_4(\text{O}^-)_2\text{Cu}(\text{En})_2\text{EtOH}$  **8** с выходом 60% (рисунок 3.19).

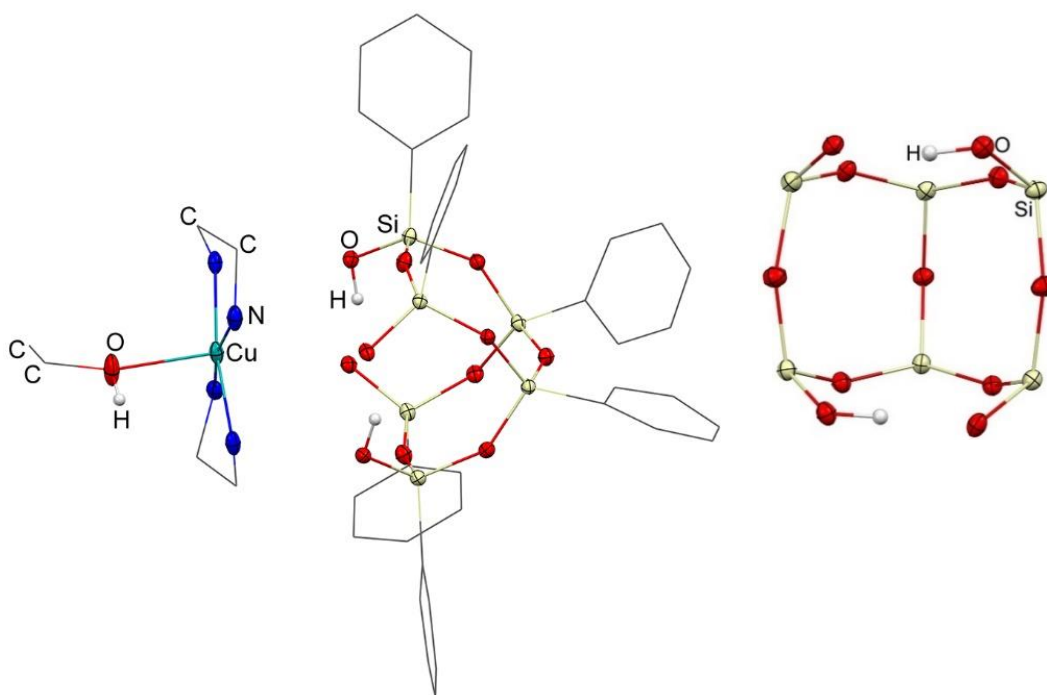


**Рисунок 3.18.** Кристаллическая упаковка **7**. Обозначения: Cu – зелёный цвет, Si – бежевый, O – красный, N – синий.

Особенностью этого соединения является его формально неметаллосилоксановая природа (из-за отсутствия характерного для этого класса соединений ковалентного фрагмента Si–O–M). Комплекс **8** – ионное соединение, в котором фрагмент  $\text{En}_2\text{Cu}$  играет роль катиона (рисунок 3.20, слева). Отметим, что анионный силсесквиоксанный фрагмент соединения **8** структурно аналогичен упомянутым выше классическим  $\text{Si}_6$ -тетраолам (рисунок 3.20, справа) [249-258]. Таким образом, силсесквиоксанные каркасы  $\text{Si}_6$  в соединениях **7** и **8** сильно отличаются друг от друга.

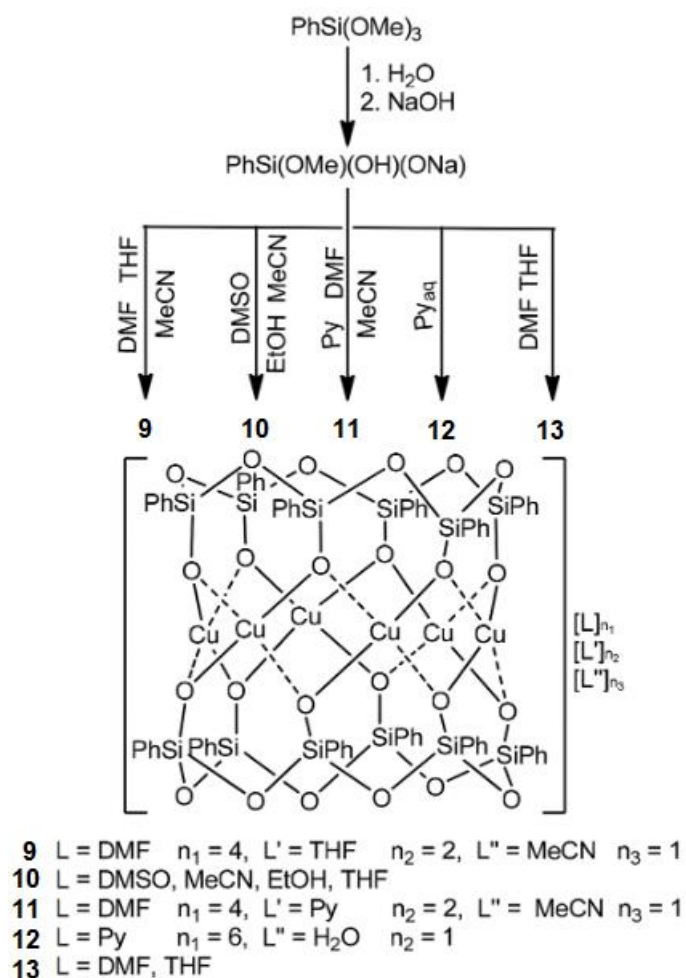


**Рисунок 3.19.** Синтез **8** за счёт взаимодействия Cu,Na-силсесквиоксана с этилендиамином.

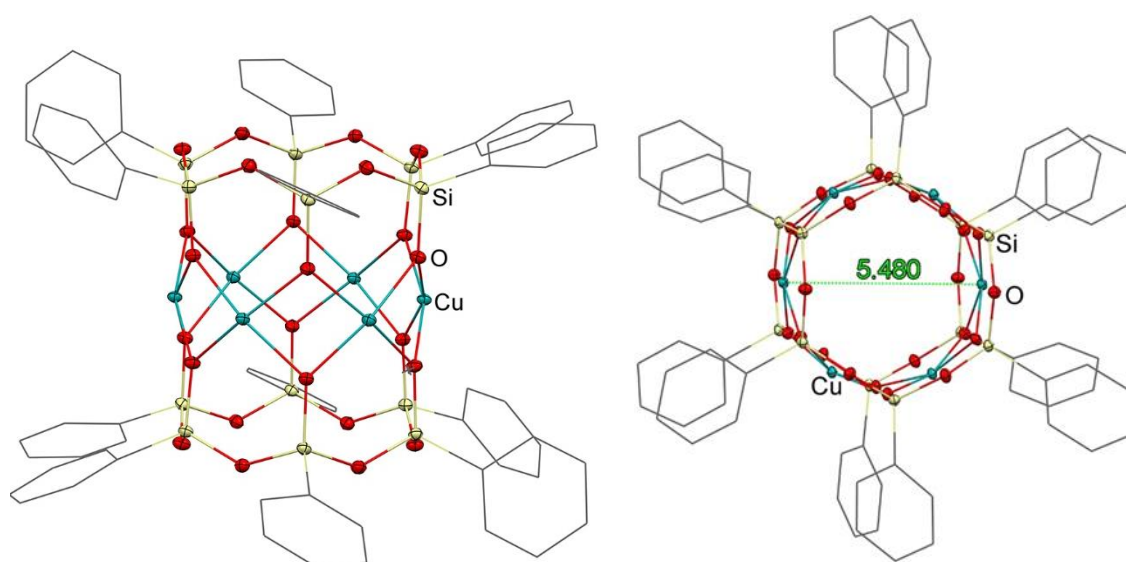


**Рисунок 3.20.** Молекулярная структура **8** (слева). Атомы водорода не показаны для наглядности; строение конденсированного силоксанолатного лиганда  $\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_6(\text{OH})_4(\text{O}^-)_2$  в **8** (справа; фенильные заместители не показаны для наглядности).

На следующем этапе работы мы исследовали влияние различных сольватных систем при разных температурах на самосборку  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -силсесквиоксанов. На первом этапе исследования был проведён параллельный синтез Cu-фенилсилсесквиоксанов путём *one-pot* последовательных реакций частичного щелочного (NaOH) гидролиза фенилтриметоксисилана с последующим обменным взаимодействием с  $\text{CuCl}_2$  (при комнатной температуре в течение 12 ч, рисунок 3.21). В результате был получен ряд каркасных соединений  $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6\} \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{THF} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  **9** с выходом 40%;  $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6\} \cdot 1\frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  **10** с выходом 37%;  $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6\} \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  **11** с выходом 44%;  $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6\} \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$  **12** с выходом 46%;  $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6\} \text{DMF} \cdot \text{THF}$  **13** с выходом 51%. Отмеченная закономерность – различия в сольватных системах, используемых для синтеза/кристаллизации, приводящих к одинаковой нуклеарности – однозначно указывает на высокую стабильность гексаядерного каркаса как широко распространённого типа структуры металлосилсесквиоксанов. Первоначально шестиядерные силсесквиоксаны были синтезированы в виде «моносольватированных» соединений – с этанолом/1-бутанолом [259] или с ДМФА [260]. Соединения **9-13** содержат комбинированное сольватирующее окружение, а именно: DMSO/THF/MeCN для **9**, DMSO/MeCN/EtOH/THF для **10**, DMF/MeCN/Py для **11**, Py/ $\text{H}_2\text{O}$  для **12**, THF/DMF для **13** (рисунок 3.21).



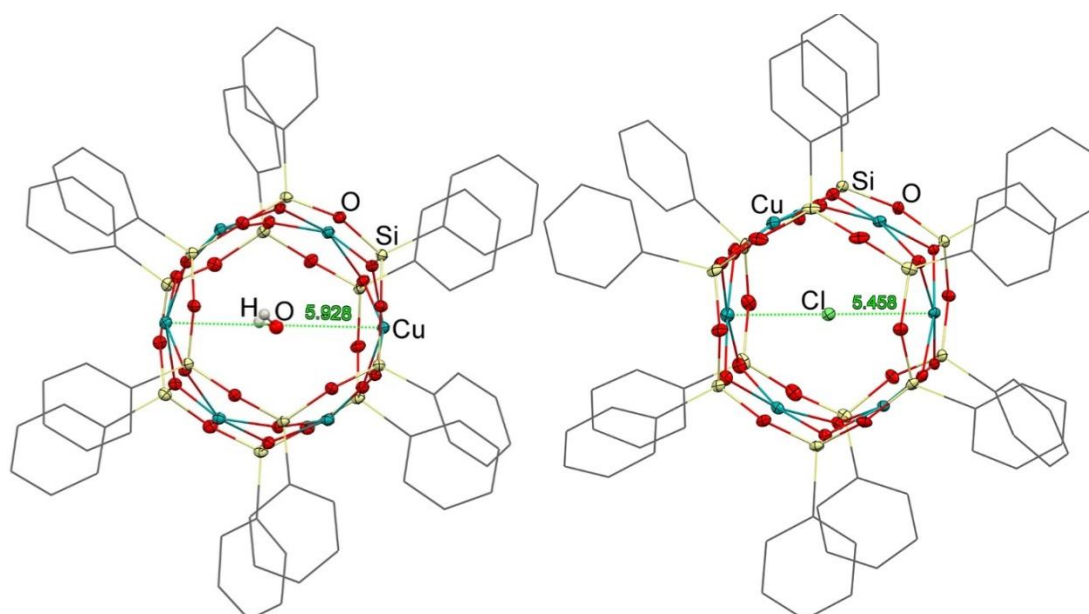
**Рисунок 3.21.** Общая схема синтеза призматических Cu-фенилсилесквиоксанов **9-13**.



**Рисунок 3.22.** Слева: вид сбоку призматического каркаса **9-13**; справа: вид сверху на призматическую структуру **9-13**, показывающее кратчайшее расстояние Cu-Cu (показано на примере **13**). Молекулы сольватов, а также атомы водорода не показаны для наглядности.

В случае соединений **10** и **13** реализуются несколько типов кристаллографически независимых молекул. Соединение **10** включает в себя четыре типа каркаса с различным лигандным обрамлением: один с  $\text{DMSO}_4\text{MeCN}_2$ , второй с  $\text{EtOH}_3\text{DMSO}_2\text{THF}$  и два оставшихся с  $\text{DMSO}_6$ . В свою очередь **13** включает в себя две структуры с  $\text{DMF}_6$  и  $\text{DMF}_4\text{THF}_2$  сольватными лигандами.

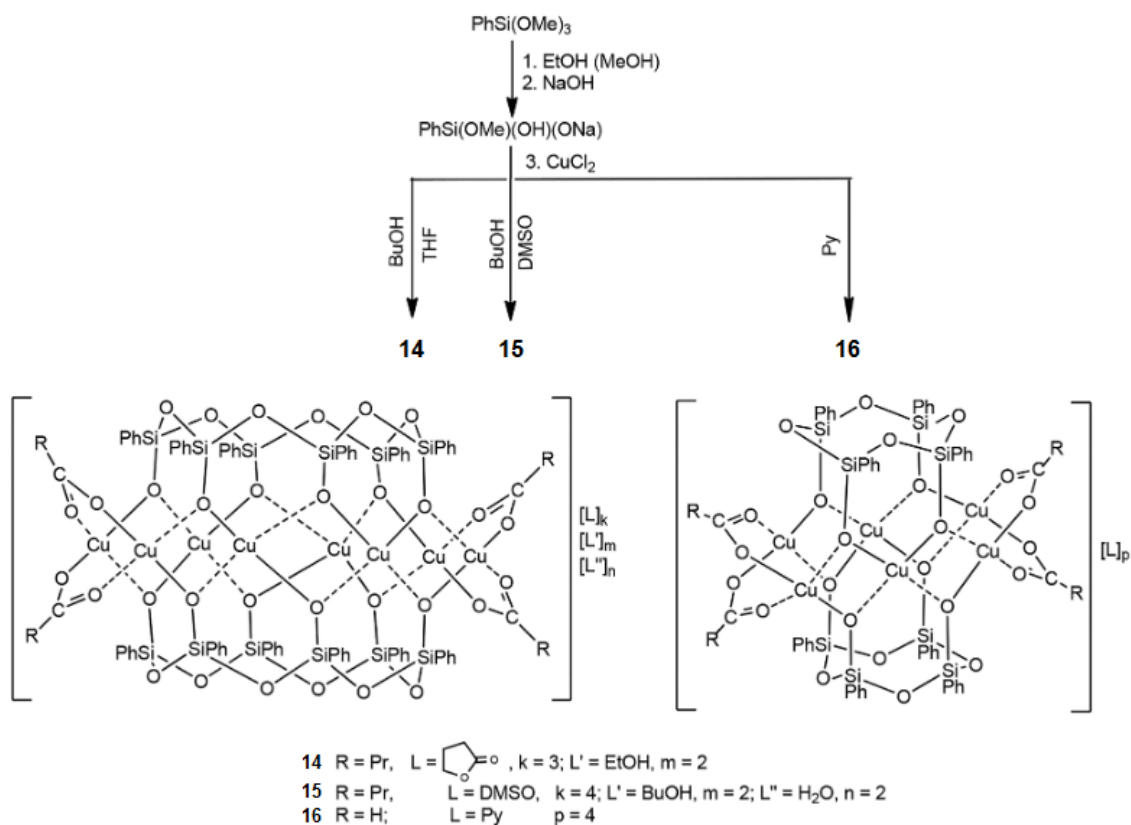
Структуры **9-13** значительно различаются по расстоянию между противоположными медными центрами: от самого короткого  $5.480 \text{ \AA}$  (для соединения **13**, рисунок 3.22, справа) до самого длинного  $5.928 \text{ \AA}$  (для соединения **12**, рисунок 3.23, слева). Дополнительной особенностью **12** является инкапсуляция молекулы воды во внутреннюю полость каркаса. Это обстоятельство заслуживает упоминания в силу двух причин. Во-первых, гексаэдрные силесквioxаны практически не проявляют склонности к инкапсулированию, за исключением одного примера «улавливания» аниона хлора (соединение **12a**, рисунок 3.23, справа) [52]. Необходимо отметить, что наличие  $\text{Cl}^-$  в полости призмы приводит к уменьшению объёма каркаса **12a** в то время, как в случае соединения **12** происходит расширение каркаса. Во-вторых, инкапсулирование молекулы воды в **12** приводит к формированию  $\text{Cu}_6$ , в то время как в ранних работах было отмечено, что в присутствии пиридиновых лигандов образуются пятиэдрные медносилесквioxановые кластеры [50;214]. Таким образом, наличие воды в сольватной системе, используемой для кристаллизации **12**, изменяет нуклеарность каркаса с  $\text{Cu}_5$  на  $\text{Cu}_6$ .



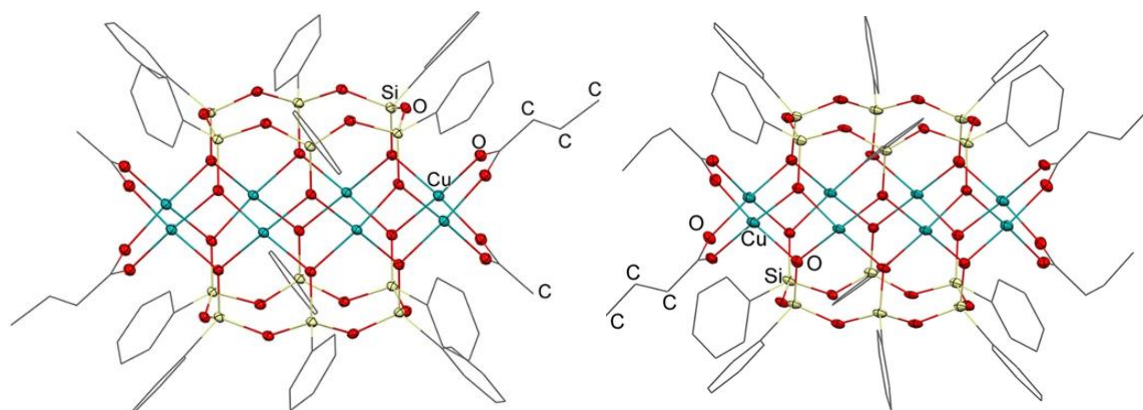
**Рисунок 3.23.** Слева: вид сверху каркас **12** с наибольшим расстоянием Cu-Cu среди **9-13**; справа: вид сверху структуру **12a** [52]. Молекулы сольватов, а также атомы водорода не показаны для наглядности

Далее были проведены параллельные синтезы Cu-фенилсилсесквиоксанов по аналогичной схеме, но при более высоких температурах (рисунок 3.24). Были получены три каркасных соединения  $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{PrCOO})_4\text{Cu}_8(\text{EtOH})_2(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_3]$  **14** с выходом 14%,  $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{PrCOO})_4\text{Cu}_8(\text{BuOH})_2(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  **15** с выходом 11% и  $[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{HCOO})_4\text{Cu}_6(\text{Py})_4]$  **16** с выходом 12%. Все эти соединения включают в качестве структурных компонент продукты окисления растворителей, использовавшихся при синтезе – бутанола, тетрагидрофурана и метанола соответственно. Таким образом, очевидно, что повышенные температуры способствуют протеканию окислительных процессов. Также вероятно, что ионы меди, присутствующие в растворе, катализируют эти процессы. Соединения **15** и **16** относятся к тому же призматическому семейству, что и структуры **9-13**, и представляют собой октаядерные силсесквиоксаны с гексасилсесквиоксановыми циклическими лигандами в составе (рисунок 3.25; слева **14** и справа **15**). Однако можно видеть, что лиганды в **14-15** имеют более эллиптическую форму, чем в случае **9-13** (рисунок 3.26; слева **14** и справа **15**).

Расположение ионов меди в молекулах **14-15** довольно специфично – четыре из восьми металлических центров расположены вне поперечного сечения циклических силсесквиоксановых лигандов (рисунок 3.26, слева **14** и справа **15**). Эта особенность геометрии каркасов с учётом баланса зарядов – 8 ионов меди(II), дающие 16 положительных зарядов, не могут быть компенсированы 12 отрицательными зарядами от двух шестичленных силсесквиоксановых лигандов – приводит к дополнительной структурной перестройке. В неё входит частичное окисление *n*-BuOH, присутствующего в реакционной среде, до бутират-аниона. Четыре бутиратных фрагмента координируют внешние ионы меди, тем самым сохраняя электронейтральность всей структуры. Интересно, что тетрагидрофуран, присутствующий в реакционной среде при синтезе **14**, также претерпевает превращение в  $\gamma$ -бутиролактон, который затем участвует в координации ионов меди. Это утверждение полностью согласуется с описанным в литературе аэробным окислением тетрагидрофурана [260;261]. Принимая во внимание тот факт, что строение соединения **15** практически не искажено по сравнению с **14** (наибольшее расстояние между Cu-Cu в **14** составляет 9.135 Å, в **15** – 9.120 Å), можно сделать вывод, что принципиальную роль в геометрии обеих молекул играют фрагменты бутирата, а не  $\gamma$ -бутиролактона.



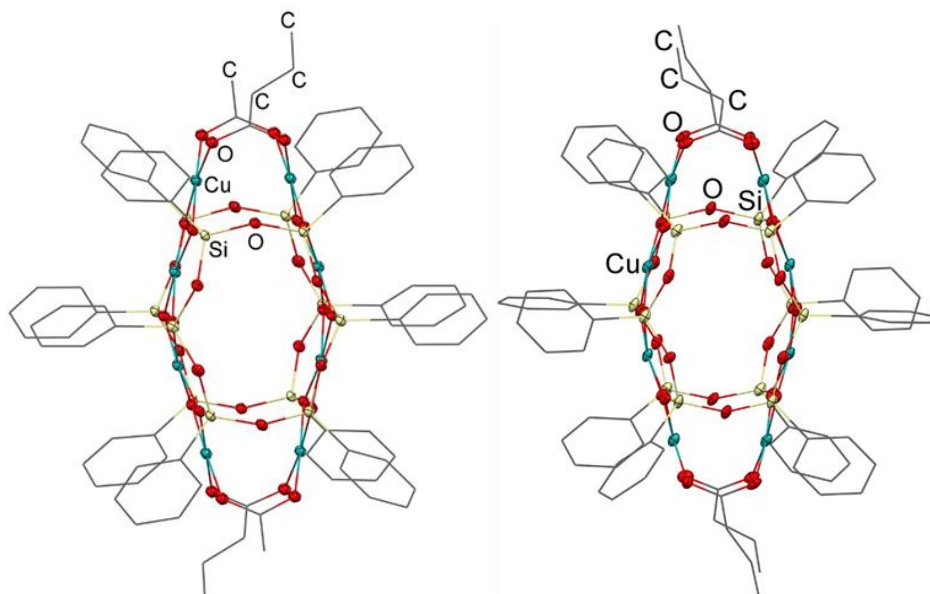
**Рисунок 3.24.** Общая схема ненаправленного синтеза  $\text{Cu}_8$ - **14**, **15** и  $\text{Cu}_6$ -фенилсилсесквиоксанов **16** с *in situ* окисленными фрагментами в составе.



**Рисунок 3.25.** Молекулярная структура (вид сбоку)  $\text{Cu}_8$ -фенилсилсесквиоксанов **14** (слева) и **15** (справа). Координированные молекулы  $\gamma$ -бутиролактона, ДМСО, 1-бутанола и воды, а также атомы водорода не показаны для наглядности.

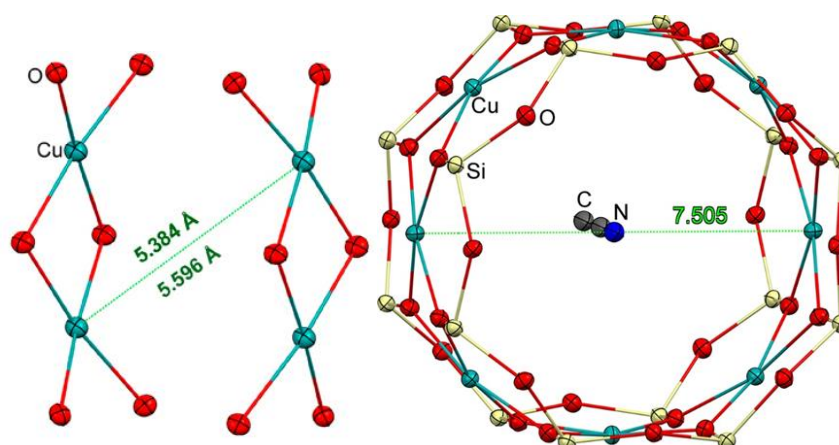
Ещё один немаловажный факт – это уменьшение размера фрагмента металлического пояса в сравнении с теоретически ожидаемым для октаядерных силсесквиоксановых кластеров (рисунок 3.27). Нужно отметить, что все три ранее описанных  $\text{Cu}_8$ -силсесквиоксана показали склонность к инкапсуляции, например, пиразина [212] или ацетата натрия [7]. Кроме того, эта «инкапсулирующая активность» хорошо известна и для других типов октаядерных координационных соединений [52].





**Рисунок 3.26.** Молекулярная структура (вид сверху)  $\text{Cu}_8$ -фенилсилесквиоксанов **14** (слева) и **15** (справа). Координированные молекулы  $\gamma$ -бутиролактона, ДМСО, 1-бутанола и воды, а также атомы водорода не показаны для наглядности.

Несмотря на эту тенденцию, октаядерные каркасы **14-15** не содержат каких-либо инкапсулированных частиц, что объясняется очевидными стерическими ограничениями – самое большое расстояние Cu-Cu для «внутренних» ионов меди (находящихся в пределах поперечного сечения силесквиоксановых лигандов) составляет 5.384 Å для **14** и 5.596 Å для **15** (рисунок 3.27, слева). Это существенно меньше значения 7.505 Å для референтного комплекса, инкапсулирующего молекулу ацетонитрила (рисунок 3.27, справа) [7].

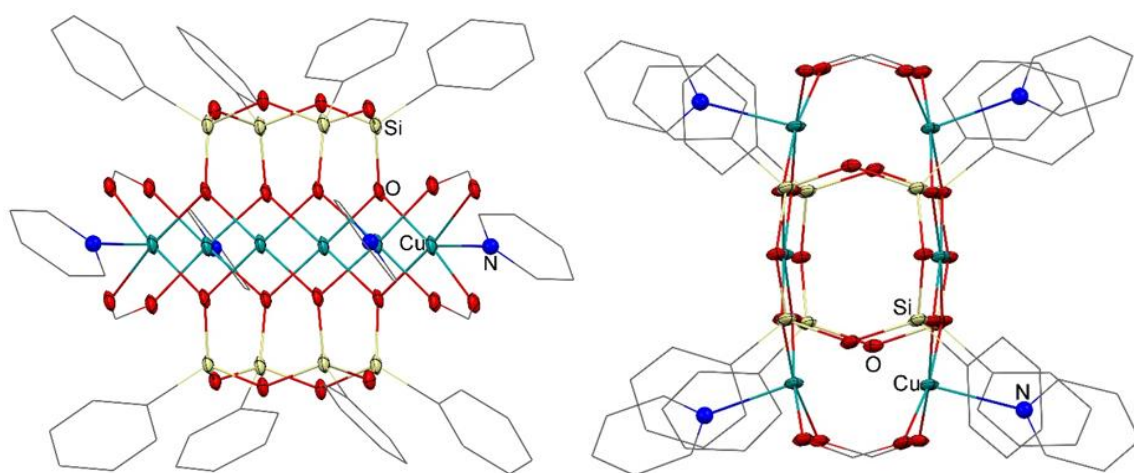


**Рисунок 3.27.** Расположение ионов в призматическом фрагменте  $\text{Cu}_8$ -фенилсилесквиоксанов **14-15** (слева) и  $\text{Cu}_8$  [294] (справа).

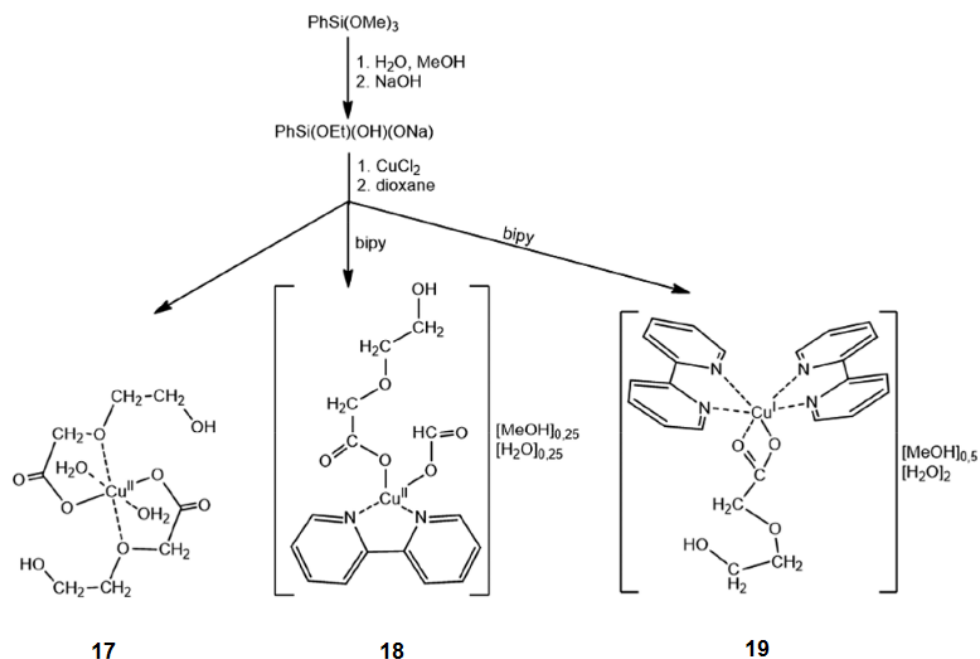
В случае соединения **16**, синтезированного из раствора метанола и закристаллизованного из пиридина (рисунок 3.24), наблюдалось образование формиат-анионов, координирующих два противоположащих иона меди так же, как и для **14-15**.

Примечательно, что нуклеарность комплекса **16** ниже ( $\text{Cu}_6$ ), что сопровождается образованием меньших по размеру  $\text{Si}_4$ -циклических лигандов (рисунок 3.28). Следует подчеркнуть, что наличие таких малых циклических лигандов в составе металлосилесквиоксанов является определенной редкостью, отмеченной для каркасов на основе титана [237], кобальта [241], европия и тербия [264]. Ещё одной особенностью в строении **16** является наличие дополнительной координации между молекулами пиридина и четырьмя «внешними» ионами меди, находящимися вне пределов поперечного сечения силесквиоксановых лигандов, в то время как **14-15** наблюдается только O-координация ионов  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Для дальнейшего исследования влияния сольватов на синтез Cu-силесквиоксанов был выбран другой популярный растворитель, а именно – 1,4-диоксан. Необходимо отметить, что ранее уже был описан ряд металлосилесквиоксанов с диоксановыми лигандами, например, для Ni(II)- [11], Cd(II)- [238] или Cu(II)-соединений. В отличие от этих работ, нами было обнаружено, что жёсткие условия синтеза способствуют полному удалению силесквиоксановой части из координационной сферы ионов меди (рисунок 3.29). Таким образом были получены три соединения:  $\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})_2$  **17** с выходом 7%,  $\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})(\text{HCOO})(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$  **18** с выходом 10%,  $\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2$  **19** с выходом 11%. Для формирования монокристаллов **18-19** было применено дополнительное комплексообразование с 2,2'-бипиридином.

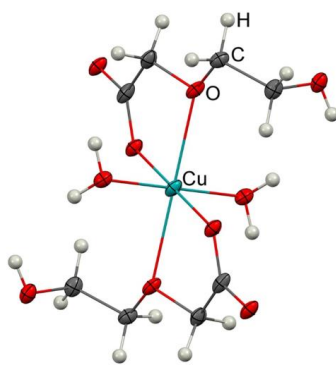


**Рисунок 3.28.** Вид сбоку **16** (слева) и сверху (справа). Непосредственно не связанные с каркасом сольваты, а также атомы водорода не показаны для наглядности.



**Рисунок 3.29.** Общий метод синтеза моноядерных комплексов **17-19**, содержащих окисленные 1,4-диоксановые фрагменты.

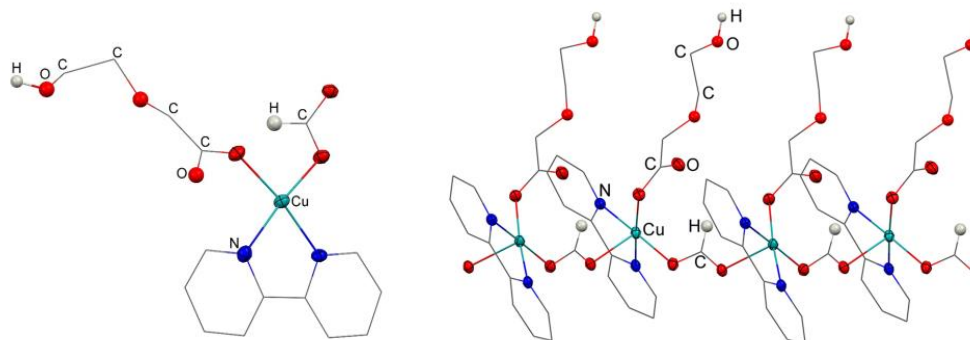
Важной особенностью соединений **17-19** является наличие окисленных производных 1,4-диоксана (гидроксикарбоновые кислоты), которые координируют ионы меди с образующимися моноядерными координационными соединениями. Координация ионов  $\text{Cu(II)}$  происходит таким образом, что самосборка медного силсесквиоксана становится невозможной. Вместо этого образуется соединение **17** с гексакоординированными ионами меди (рисунок 3.30).



**Рисунок 3.30.** Молекулярная структура **17**.

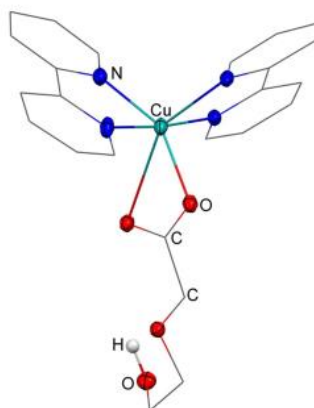
В присутствии дополнительного N,N-лиганда (2,2'-бипиридина) были получены комплексы **18-19** с более сложными структурами. «Двойное окисление» диоксана и метанола приводит к гетеролептическому соединению **18** с пентакоординированными ионами меди, в результате чего  $\mu$ -мостиковые формиатные лиганды способствуют

образованию 1D координационного полимера в форме «зигзагообразной» цепи (рисунок 3.31). Дополнительные межцепочечные взаимодействия этого соединения реализуются через  $\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействия между бипиридиновыми лигандами.



**Рисунок 3.31.** Молекулярная структура **18** (слева) и кристаллическая упаковка (справа). Непосредственно не связанные с каркасом сольваты, а также атомы водорода не показаны наглядности.

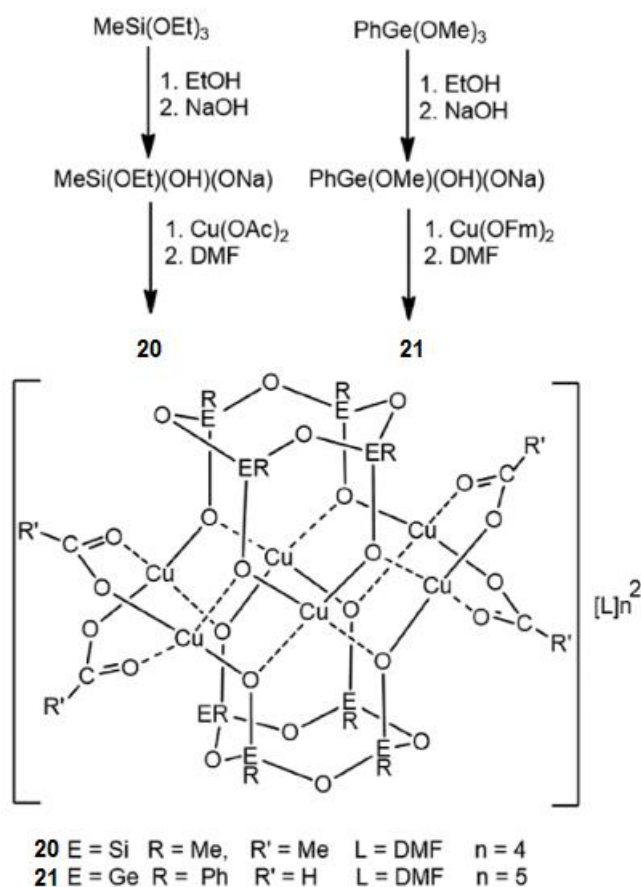
Соединение **19** было синтезировано по аналогии с **18** при варьировании стехиометрических соотношений реагентов (рисунок 3.32). Как и **18**, координационное соединение **19** образует надмолекулярную структуру за счёт  $\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействий между бипиридиновыми лигандами.



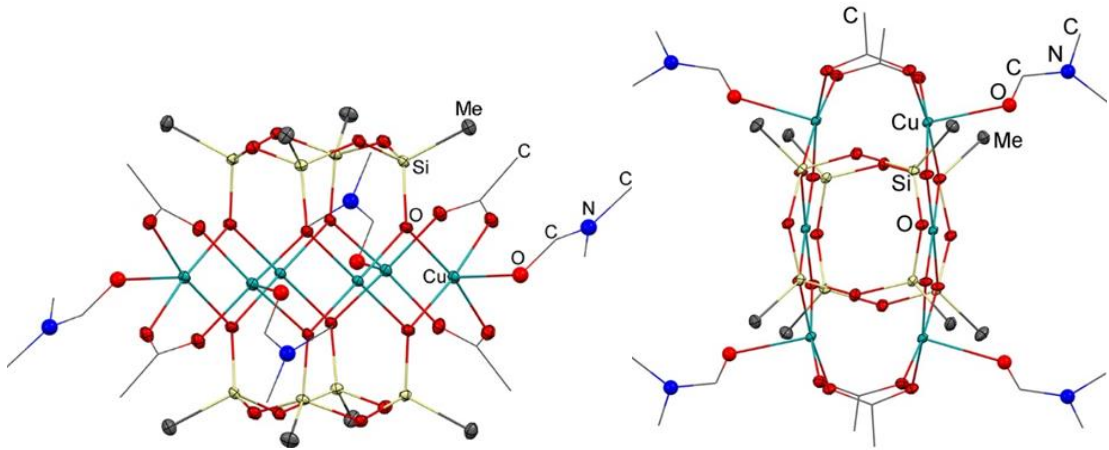
**Рисунок 3.32.** Молекулярная структура **19**. Непосредственно не связанные с каркасом сольваты, а также атомы водорода не показаны для наглядности.

Учитывая результаты, представленные выше (возможность получения каркасных металлосилесквиоксанов с карбоксилатными компонентами), было решено провести целенаправленный синтез таких соединений на примере двух типов комплексов меди, с сил- и гермесквиоксановыми лигандами. Стоит отметить, что для редкого семейства медьсодержащих гермесквиоксанов [42;57;59;58] также известны примеры *in situ*

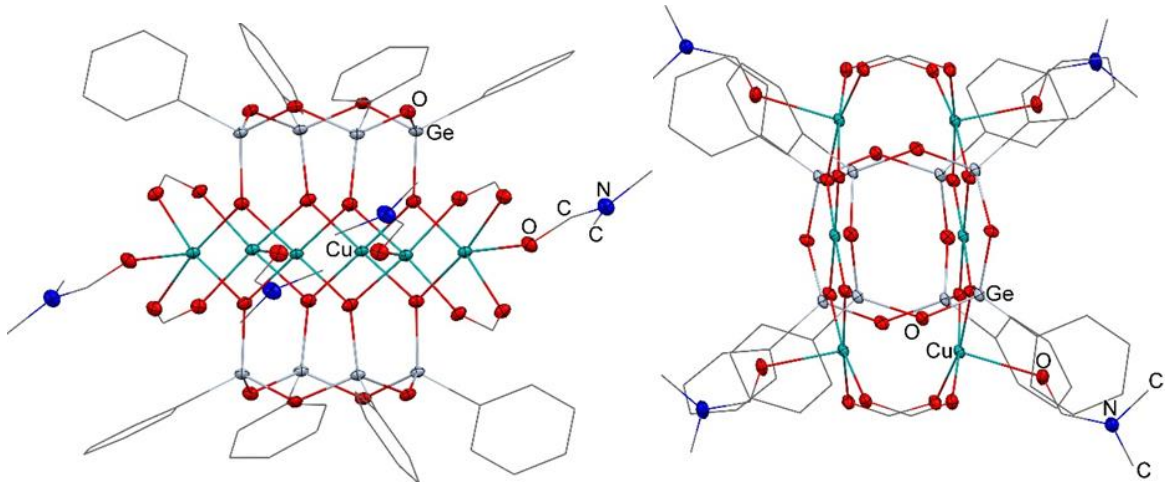
окисления спиртов в формиат- или ацетат-анионы [57]. Для синтеза соответствующих комплексов мы использовали два типа реагентов – ацетат меди для метилсилсесквиоксана и формиат меди для фенилгермсесквиоксана. В результате были выделены гексаядерные каркасы  $[(\text{Me}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{MeCOO})_4\text{Cu}_6(\text{DMF})_4] \cdot \text{DMF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  **20** с выходом 59% и  $[(\text{Ph}_4\text{Ge}_4\text{O}_8)_2(\text{HCOO})_4\text{Cu}_6(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF}$  **21** с выходом 54% (рисунки 3.33, 3.34, 3.35). Оба соединения **20-21** имеют геометрию, схожую с описанной для комплекса **16** (угол Cu-Cu-Cu в тримерном фрагменте **16** равен  $170.17^\circ$ , для **20** –  $171.56^\circ$ , для **21** –  $173.61^\circ$ ; наибольшее расстояние Cu-Cu для **16** –  $6.673 \text{ \AA}$ , для **20** –  $6.626 \text{ \AA}$ , для **21** –  $6.619 \text{ \AA}$ ). Это сходство предположительно связано со смешанными (N-, O-) типами координации ионов меди во всех трёх соединениях с той лишь разницей, что в роли пиридина в **16** выступают молекулы ДМФА в **20-21** (рисунок 3.36).



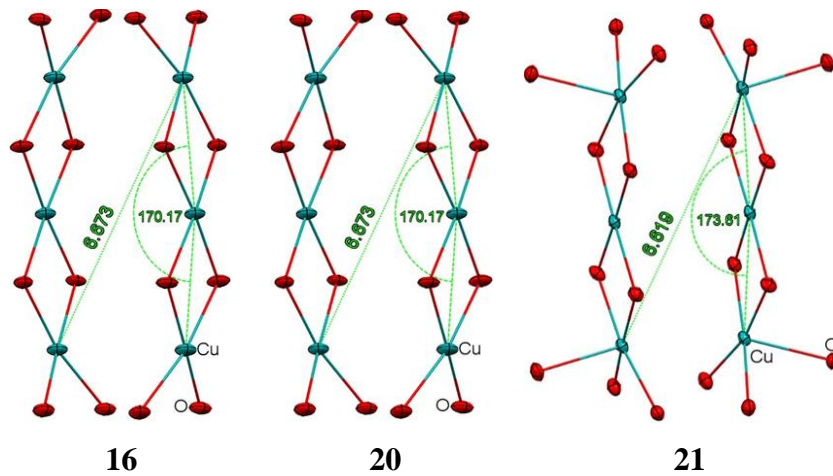
**Рисунок 3.33.** Общая схема направленного синтеза шестиядерного метилсилсесквиоксана **20** и фенилгермсесквиоксана **21**.



**Рисунок 3.34.** Вид сбоку на молекулярную структуру **20** (слева) и сверху (справа). Непосредственно не связанные с каркасом сольваты, а также атомы водорода не показаны для наглядности.

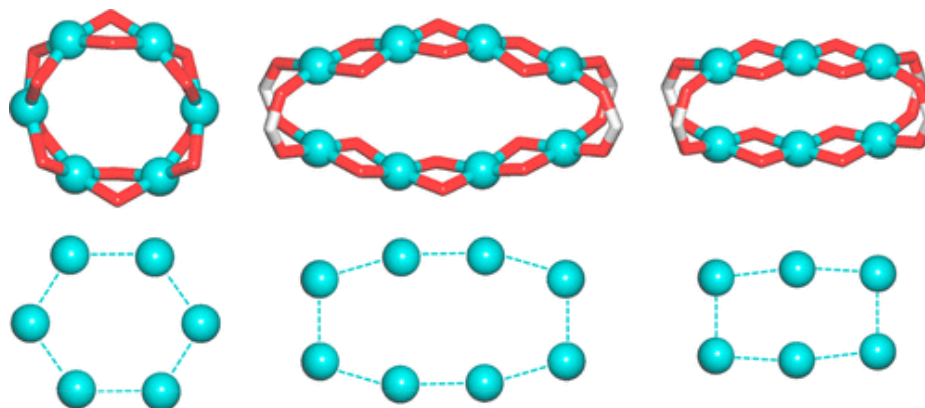


**Рисунок 3.35.** Вид сбоку на молекулярную структуру **21** (слева) и сверху (справа). Непосредственно не связанные с каркасом сольваты, а также атомы водорода не показаны для наглядности.



**Рисунок 3.36.** Расположение металлоцентров в каркасах **16** (слева), **20** (в центре), **21** (справа).

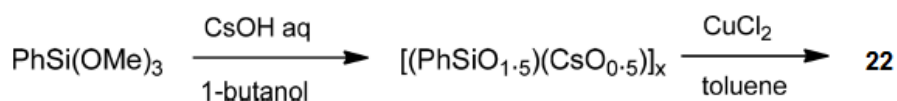
Полученный ряд металлосилсесквиоксанов был также проанализирован с топологической точки зрения методом Г. Костакиса и А. Пауэлла [216] с помощью программного пакета TorosPro [217]. Первоначально исследуемые структуры были упрощены до металлических центров с сохранением мостиковых фрагментов  $\mu$ -O и  $\mu$ -COO (рисунок 3.37). Несмотря на наличие трёх атомов, разделяющих соседние атомы меди, мостиковые карбоксилатные группы также учитывались в этом анализе, поскольку соответствующие расстояния Cu...Cu почти такие же короткие, как во фрагментах Cu( $\mu$ -O)<sub>2</sub>Cu. Затем графические представления Cu<sub>6</sub> или Cu<sub>8</sub> были преобразованы до металлических циклов с ребрами Cu-Cu. Полученные гексамедные кольца в обоих случаях Cu<sub>6</sub>-каркасов (соединения **9-13**, **16**, **20** и **21**) имеют топологию 2M6-1 и точечный символ (6). Аналогично в ряду каркасов Cu<sub>8</sub> (соединения **14** и **15**) октамедные циклы имеют топологию 2M8-1 и точечный символ (8).



**Рисунок 3.37.** Топологические представления для **11** (слева), **20** (в центре), **21** (справа) для Cu<sub>6</sub>- и Cu<sub>8</sub>-каркасов соединенные фрагментами  $\mu$ -O и  $\mu$ -COO (вверху); упрощенные графические представления двухсвязных поясов с топологиями 2M6-1 (слева, справа) и 2M8-1 (посередине); Cu – голубой цвет, O – красный, C – серый.

На следующем этапе работы мы исследовали дополнительные возможности получения супрамолекулярных систем на основе медьсодержащих силсесквиоксанов (выше обсуждались  $\pi$ - $\pi$  стэкинг-ансамбли фенантролинсодержащих медьфенилсилсесквиоксанов **1-2** и продукты **5-6**, полученные при использовании пиперазина как потенциального линкера медьфенилсилсесквиоксанов). Дополнительной возможностью в дизайне координационных полимеров на основе металлосилсесквиоксанов является синтез гетерометаллических производных, содержащих одновременно ионы поливалентных металлов и ионы щелочных металлов. Как было показано в разделе «Обзор литературы», соединения такого типа характеризуются различной локализацией ионов – поливалентные металлы располагаются в «шубе» силсесквиоксановых лигандов, а щелочные металлы занимают внешнесферные

по отношению к каркасу позиции. Таким образом, именно ионы щелочных металлов должны играть доминирующую роль при формировании надмолекулярной структуры. С формальной точки зрения можно предположить, что ионы щелочных металлов с большими ионными радиусами и более высокими координационными числами будут особенно доступны для «контактов» с потенциальными линкерами и, соответственно, успешно агрегировать каркасные металлосилесквioxаны в структуры координационных полимеров, при этом рубидийсодержащие силесквioxаны к началу нашего исследования оставались неизвестными, а цезийсодержащие оставались предметом обсуждения лишь четырех публикаций [8;10;11;35]. Основным методом синтеза этих соединений являлись трудоёмкие реакции переметаллирования натрийсодержащих силесквioxанов. В качестве альтернативного, более удобного и прямого метода синтеза было предложено использование соответствующих щелочей (CsOH и RbOH) в качестве исходных реагентов для получения фенилсилоксанолятов и последующей обменной реакции с дихлоридом меди. В тоже время коммерчески доступные гидроксиды цезия и рубидия содержат ~50% воды, что могло быть проблемой при получении фенилзамещенных силесквioxанов ввиду возможного образования нерастворимых осадков. Для преодоления этого затруднения (рисунок 3.38) реакцию проводили при взаимодействии фенилсилоксанолята цезия и хлорида меди(II) в системе 1-бутанол/толуол, которая позволяет произвести азеотропную отгоку воды. В результате синтеза было получено соединение  $[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_4(\text{Cs})_4(\text{BuOH})_2 \cdot \{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2(\text{Cu})_4(\text{Cs})_4(\text{BuOH})_{2,5}(\text{H}_2\text{O})_{6,5}]_n \cdot n\text{BuOH}$  **22** с выходом 18 %.

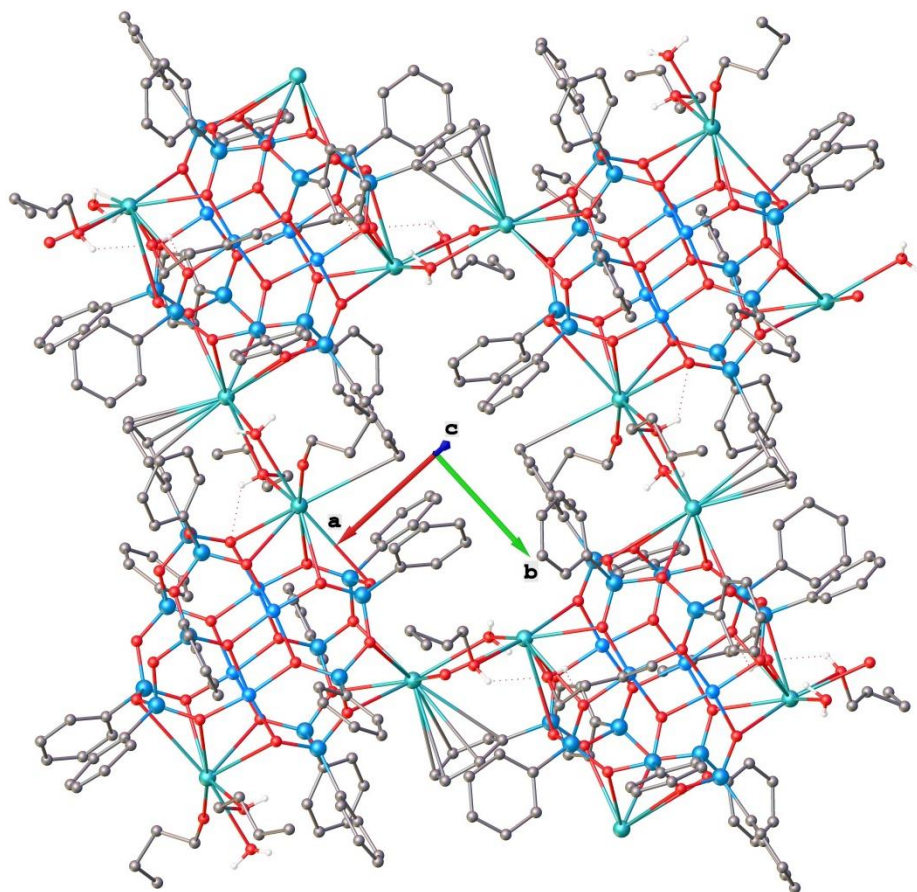


**Рисунок 3.38.** Общая схема синтеза  $\text{Cu}_4\text{Cs}_4$ -фенилсилесквioxана **22**, включающая стадию азеотропной отгонки воды.

Соединение **22** имеет «сэндвичевому» тип геометрии, в структуру которого входят два шестичленных циклических силесквioxановых лиганда, координирующие центральное ядро  $\text{Cu}_4\text{O}_4$ . Четыре иона цезия в **22** расположены попарно в аксиальном и экваториальном положениях по отношению к каркасу, что обеспечивает формирование 2D координационного полимера (рисунок 3.39). Соседние молекулы связаны через ромбовидные звенья  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  между аксиальными и экваториальными ионами Cs, в которых атомы O принадлежат либо молекулам воды, либо бутанола. Расстояние между центрами



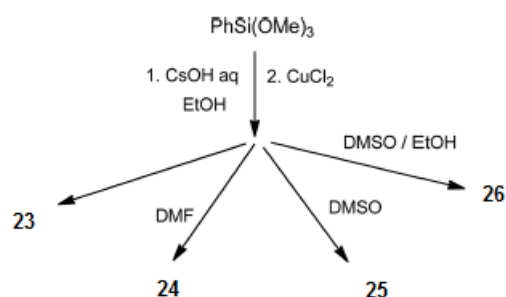
каркаса в ячейке составляет 13.969(2) Å. Большой размер ионов Cs способствует образованию взаимодействий между цезиевыми центрами и фенильными группами соседних каркасов, образуя Cs...π-взаимодействия. Расстояния Cs-C лежат в диапазоне 3.545-3.802 Å. Такой «металлоценовый» эффект является весьма необычным для металлосилесквиоксановых структур. Ранее подобное «Na...фенил» взаимодействие (рисунок 2.13) было отмечено для Mn,Na-фенилсилесквиоксана [6], но в этом случае такой контакт не приводил к образованию надмолекулярной структуры.



**Рисунок 3.39.** Структура 2D координационного полимера **22** (непосредственно не связанные с каркасом сольваты, а также атомы водорода не показаны для наглядности). Цветовой код: Si – голубой цвет, O – красный, C – серый, Cs – бирюзовый, Si – синий.

Важным наблюдением при анализе строения соединения **22** является присутствие молекул воды, координирующих каркасную структуру. Это означает, что после азеотропной отгонки воды формирование кристаллической структуры **22** потребовало поглощения необходимого количества воды из атмосферы для заполнения координационной сферы ионов цезия. Таким образом, стало очевидным, что образование фенилобрамленных металлосилесквиоксанов возможно и из растворов, содержащих 50% водн. CsOH, и стадия азеотропной отгонки не является необходимой. Это позволило перейти к

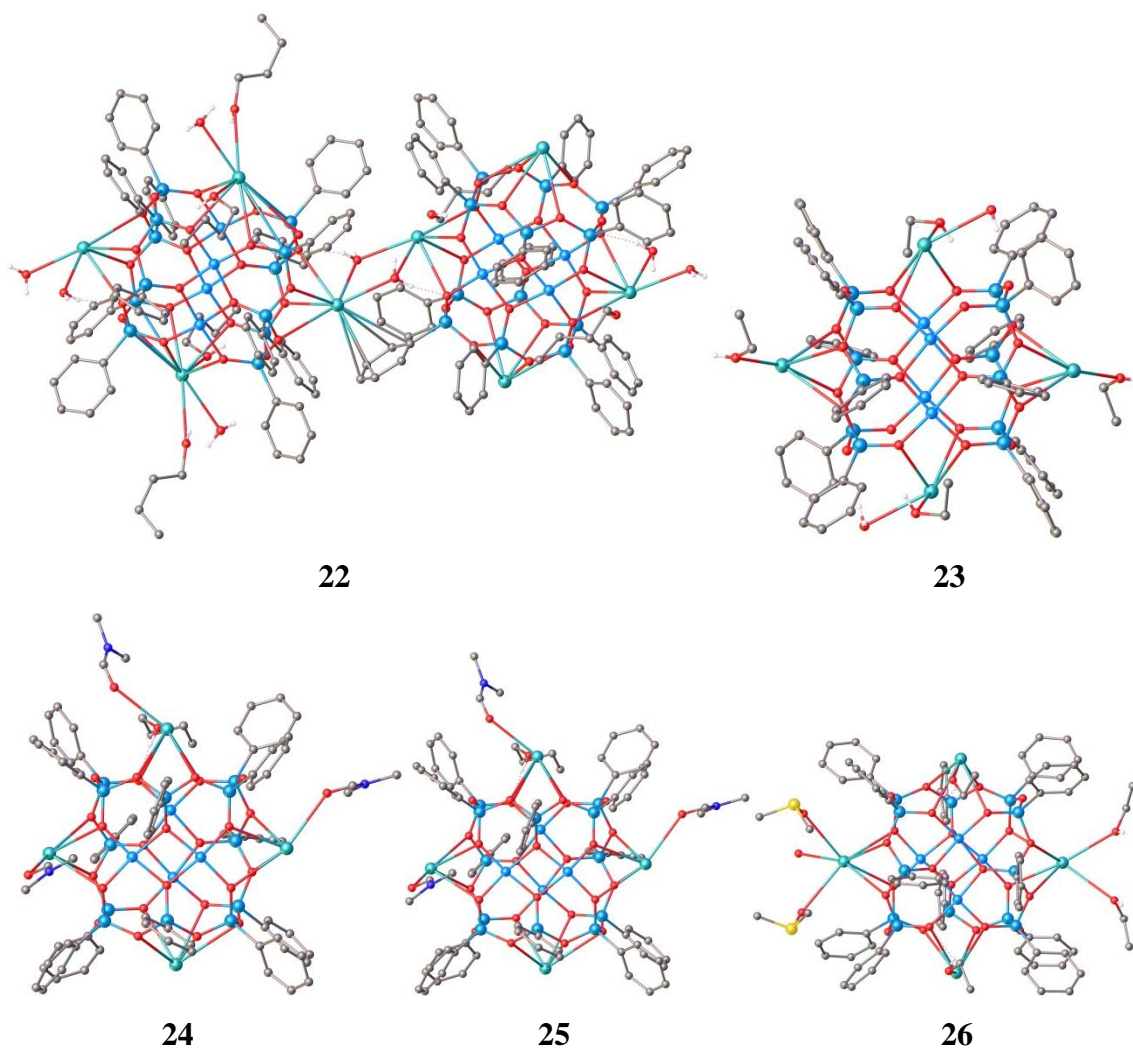
функциональной схеме синтеза с использованием этанола в качестве базового растворителя и варьированию природы дополнительных сольватов. Этот удобный подход позволил синтезировать четыре медьцезийсилесквиоксановых координационных полимера:  $[\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2(\text{Cu})_4(\text{Cs}_{0.5})_4(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$  **23** с выходом 45%,  $[(\text{PhSiO}_2)_{12}(\text{Cu})_4(\text{Cs})_4(\text{DMF})_3(\text{BuOH})]_n \cdot 0.5n\text{DMF}$  **24** с выходом 37%,  $[(\text{PhSiO}_2)_{12}(\text{Cu})_4(\text{Cs})_4(\text{DMSO})_5]_n$  **25** с выходом 22% и  $[(\text{PhSiO}_2)_{12}(\text{Cu})_4(\text{Cs})_4(\text{DMSO})_2(\text{EtOH})_{3,5}]_n \cdot n\text{EtOH}$  **26** с выходом 28% (рисунок 3.40).



**Рисунок 3.40.** Общая схема синтеза  $\text{Cu}_4\text{Cs}_4$ -фенилсилесквиоксанов **23-26**.

С точки зрения нуклеарности полученные соединения **23-26** относятся к тому же типу, что и структура **22**. В свою очередь геометрию каркасов **23-26** можно разделить на две группы. Продукт **23** с лигандами  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  представляет собой каркас «сэндвичевого» типа, подобный **22**. Соединения **24-26** с дополнительными лигандами-сольватами ( $\text{DMF}/\text{BuOH}$  в случае **24**,  $\text{DMSO}$  в случае **25** и **26**) образуют глобулярный тип геометрии, включающие один крупный силесквиоксанный лиганд  $(\text{PhSiO}_2)_{12}$  вместо двух лигандов состава  $(\text{PhSiO}_2)_6$ , как в сэндвич-каркасах **22** и **23**. Следует отметить, что это различие также влияет на тип расположения атомов меди в оксокластере  $\text{Cu}_4\text{O}_4$ : пары фрагментов  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  имеют заслонённую конфигурацию в соединениях **22** и **23**, и заторможенную конфигурацию в **24**, **25** и **26** (рисунок 3.41).

Интересно, что структуры **22-26** также отличаются характером связывания соседних каркасов с образованием координационных полимеров. В отличие от **22**, в **23** образуются бесконечные цепочки (расстояние между центрами молекул соответствует трансляции: 13.677 Å). Характер связей, отвечающих за образование цепей, аналогичен обнаруженному в **22** с участием звеньев  $\text{Cs}_2\text{O}_2$ , мостиковых атомов кислорода молекул этанола и взаимодействий  $\text{Cs} \cdots \pi$ -системы фенильной группы (расстояния  $\text{Cs}-\text{C}$  лежат в диапазоне 3.682-4.240 Å).

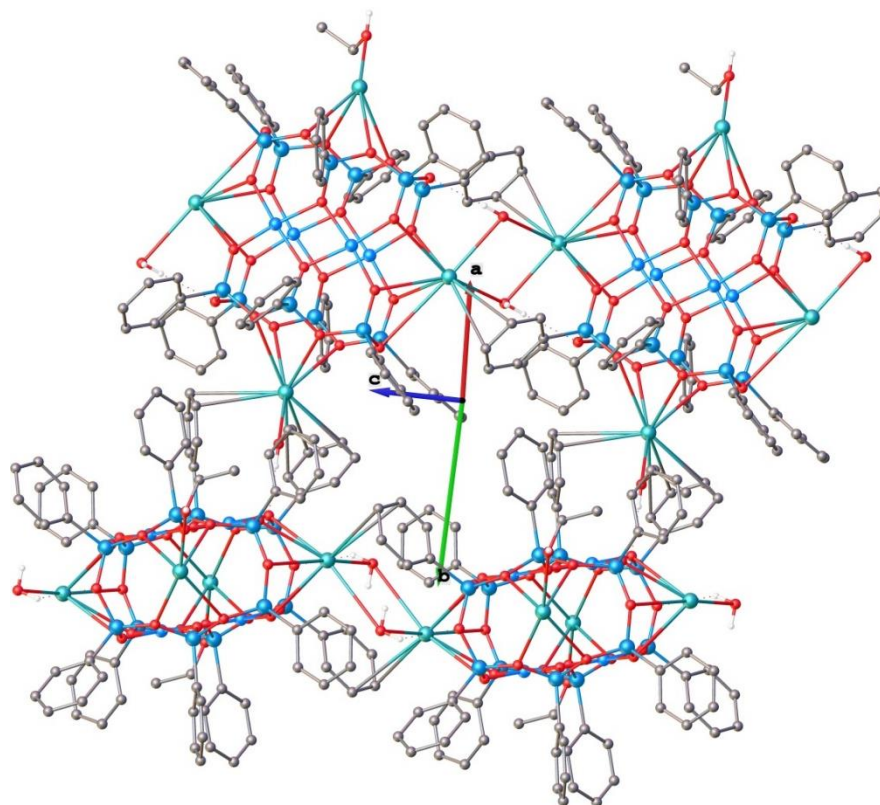


**Рисунок 3.41.** Два типа каркасов  $\text{Cu}_4\text{Cs}_4$  в **22-26** с заслонённой конфигурацией (**22** и **23**, верхний ряд) и заторможенной конфигурацией (**24-26**, нижний ряд)  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  (все атомы водорода и разупорядоченные фрагменты не показаны для наглядности. Cu – голубой цвет, O – красный, C – серый, Cs – бирюзовый, Si – синий, S – жёлтый).

Кроме того, цепочки объединяются в слои посредством двух типов взаимодействий (рисунок 3.42): первый тип можно рассматривать как аналог скошенных металлоценов с ионом цезия одного каркаса, зажатым между двумя фенильными группами от соседнего каркаса. Расстояния Cs-C находятся в диапазоне 3.601-3.910 и 3.451-4.565 Å для двух фенильных колец соответственно. Второй тип связи представляет собой достаточно прочную водородную связь между атомом водорода координированного этанола и силанольным атомом кислорода (расстояние  $\text{O}\cdots\text{O}$  2.694 Å). В результате вышеупомянутые типы слоев собираются в 3D-координационный полимер (рисунок 3.43).

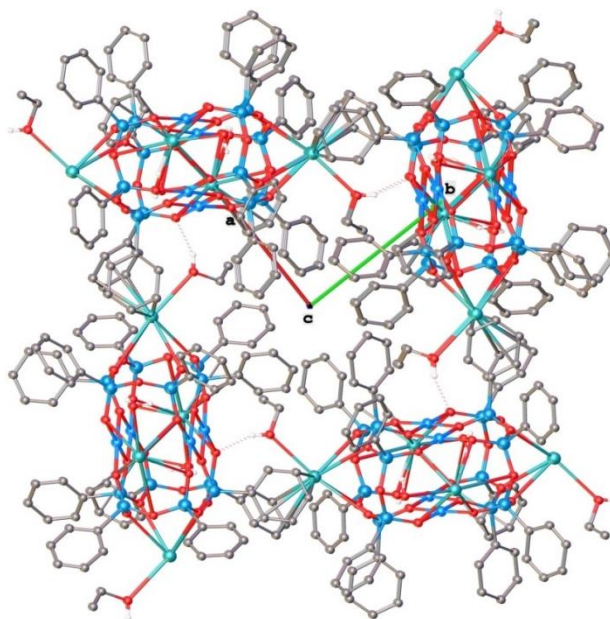
Сходные типы межмолекулярных взаимодействий, обеспечивающие образование либо 1D-цепей, либо 2D-слоев, наблюдаются в глобулярных каркасных металлосилсесквиоксанах **23-26**. В соединении **24**, содержащем ДМФА, обнаруживаются формируемые мостиками Cs-O-Cs 2D-слои, образованными одной или двумя молекулами

ДМФА и связями Cs-C с фенильными кольцами (рисунок 3.44). В соединении **25**, содержащем ДМСО, также образуются параллельные плоскости из 2D-слоёв, которые включают мостики Cs-O-Cs с участием двух или трёх молекул ДМСО, при этом взаимодействия Cs...фенил в этой структуре не реализуются (рисунок 3.45). Продукт **26**, содержащий комбинацию сольватов ДМСО/EtOH, состоит из 1D-цепи, образованной двумя типами межкаркасных связей: Cs...фенильными взаимодействиями и звеньями Cs<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с участием мостиковых лигандов EtOH.

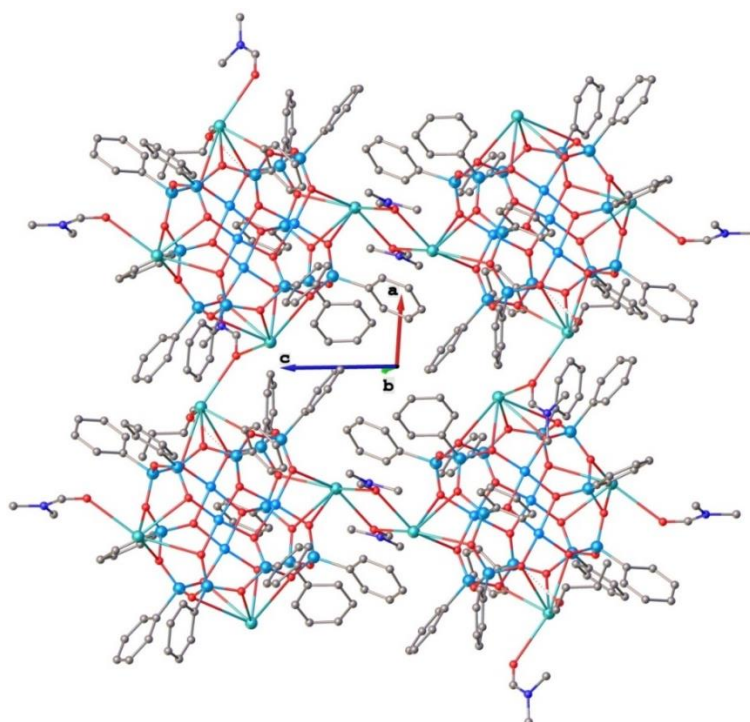


**Рисунок 3.42.** Фрагмент 2D-слоя, образованного связями Cs-л и Cs-O в **23** (все атомы водорода и разупорядоченные фрагменты не показаны для наглядности). Цветовой код: Cu – голубой цвет, O – красный, C – серый, Cs – бирюзовый, Si – синий. Атомы углерода представлены в виде каркаса.

Заметных же взаимодействий между цепями не происходит. Таким образом, соединение **26** является единственным 1D координационным полимером среди продуктов **22-26** (рисунки 3.44, 3.45, 3.46). Это различие представляется особенно необычным при сравнении близких аналогов – соединений **25** (координированный ДМСО каркас с 2D-супрамолекулярной структурой) и **26** (координированный комбинацией сольватов ДМСО/EtOH каркас с 1D-супрамолекулярной упаковкой).



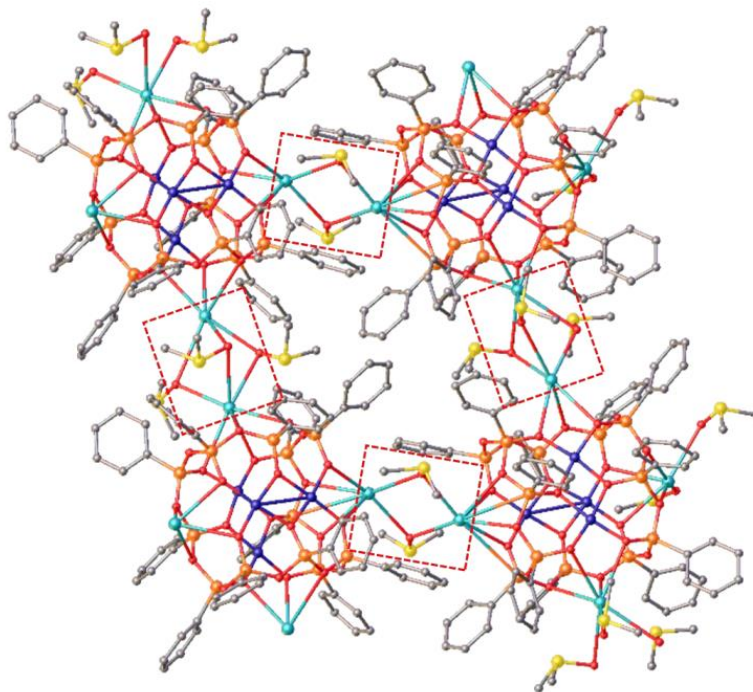
**Рисунок 3.43.** 3D координационный полимер **23** (все атомы водорода и разупорядоченные фрагменты не показаны для наглядности). Цветовой код: Cu – голубой цвет, O – красный, C – серый, Cs – бирюзовый, Si – синий. Атомы углерода представлены в виде каркаса.



**Рисунок 3.44.** Двумерные слои в кристаллической структуре **24** (все атомы водорода и разупорядоченные фрагменты не показаны для наглядности). Цветовой код: Cu – голубой цвет, O – красный, C – серый, Cs – бирюзовый, Si – синий.

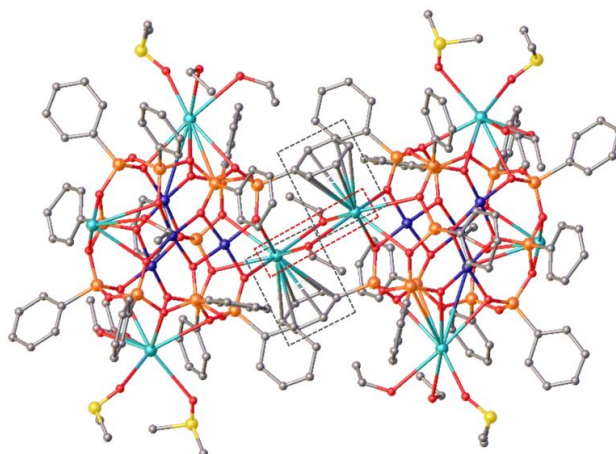
Основываясь на результатах синтеза и структурообразования цезийсодержащих соединений **22-26**, были предприняты усилия по получению первых примеров рубидийсодержащих силсесквиоксанов. При использовании RbOH были успешно синтезированы три новых координационных полимера на основе каркасных

металлосилесквиоксанов:  $[\{(PhSiO_2)_6\}_2(Cu)_4(Rb)_4(EtOH)_2(H_2O)_2]_n \cdot 2nEtOH$  **27** с выходом 41%,  $[(PhSiO_2)_{12}(Cu)_4(Rb)_4(DMF)_4(EtOH)(H_2O)_{0.33}]_n \cdot nEtOH$  **28** с выходом 30% и соединение **29**  $[(PhSiO_2)_{12}(Cu)_4(Rb)_4(DMF)_2(EtOH)_3(H_2O)_2]_n$  с выходом 26% (рисунки 3.47 и 3.48).

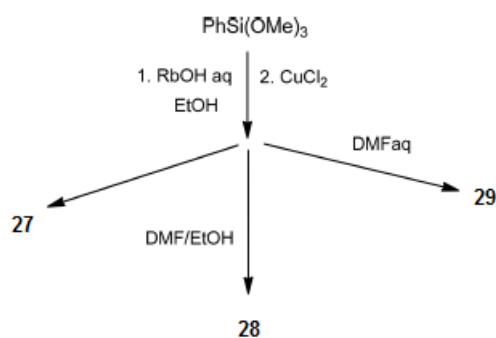


**Рисунок 3.45.** 2D-слои в кристаллической структуре **25** (все атомы водорода и разупорядоченные фрагменты не показаны для наглядности). Цветовой код: Cu – голубой цвет, O – красный, C – серый, Cs – бирюзовый, Si – синий, S – жёлтый.

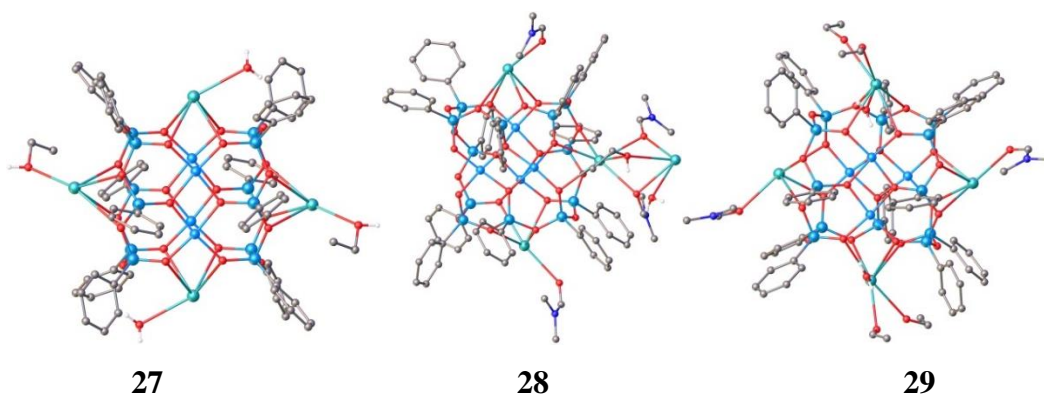
Соединение **27**, полученное из системы растворителей EtOH/H<sub>2</sub>O аналогично Cs-содержащему предшественнику, реализует схожий тип молекулярной архитектуры и обладает теми же типами межкаркасного связывания в цепи, слое, и наконец в 3D структуру (рисунок 3.49). В свою очередь два ДМФА-содержащих продукта **28** (рисунок 3.50) и **29** (рисунок 3.51) представляют собой глобулярный тип каркасных структур с аналогичными координационнополимерными сетками. Каркасные металлосилесквиоксаны формируют слои за счёт комбинации связей Rb-O-Rb, образованных мостиковыми лигандами DMF и EtOH и взаимодействиями Rb...фенил. При этом можно отметить, что хотя пористость присуща многим типам координационных полимеров [265;266], однако анализ строения **22-29** показывает, что все эти соединения представляют собой тесно связанные надмолекулярные ансамбли. Только в случае **24** можно отметить присутствие небольших структурных пустот, не превышающих 180 Å<sup>3</sup>.



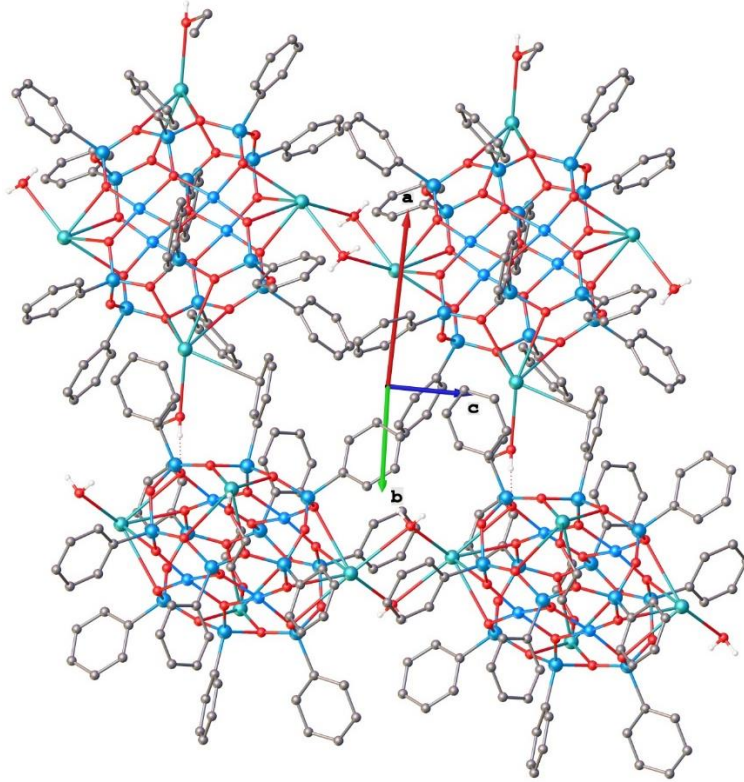
**Рисунок 3.46.** 1D-цепь в кристаллической структуре **26** (все атомы водорода и разупорядоченные фрагменты не показаны для наглядности). Цветовой код: Cu – голубой цвет, O – красный, C – серый, Cs – бирюзовый, Si – синий, S – жёлтый.



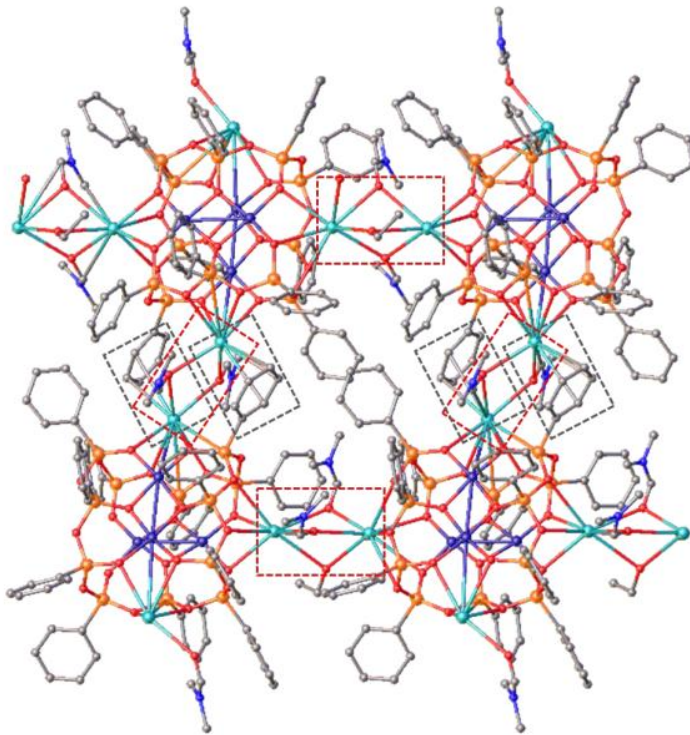
**Рисунок 3.47.** Общая схема синтеза  $\text{Cu}_4\text{Rb}_4$ -фенилсилсесквиоксанов **27-29**.



**Рисунок 3.48.** Два типа каркасов  $\text{Cu}_4\text{Rb}_4$  в **27-29** с заслоненной (**27**) и заторможенной (**28**, **29**) конфигурациями  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  (все атомы водорода и разупорядоченные фрагменты не показаны для наглядности). Цветовой код: Cu – голубой цвет, O – красный, C – серый, Rb – бирюзовый, Si – синий.

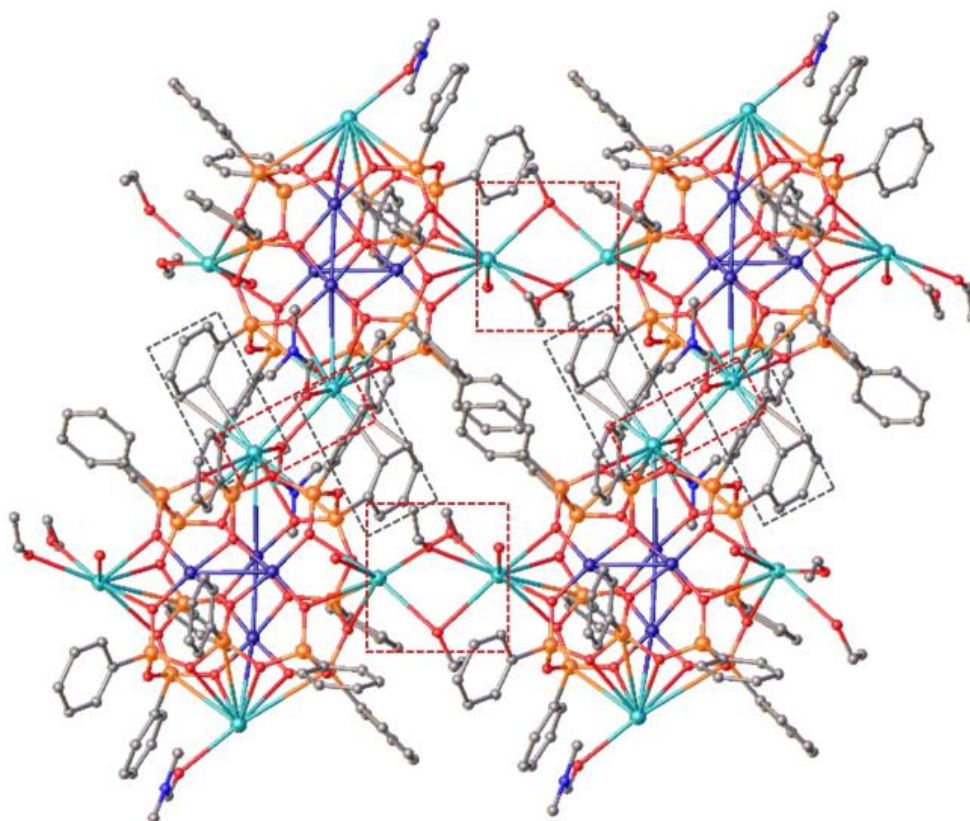


**Рисунок 3.49.** Молекулярная структура соединения **27** (все атомы водорода и разупорядоченные фрагменты не показаны для наглядности. Цветовой код: Cu – голубой цвет, O – красный, C – серый, Rb – бирюзовый, Si – синий).



**Рисунок 3.50.** Слоистая структура в соединении **28** (все атомы водорода и разупорядоченные фрагменты не показаны для наглядности. Цветовой код: Cu – голубой цвет, O – красный, C – серый, Rb – бирюзовый, Si – синий).



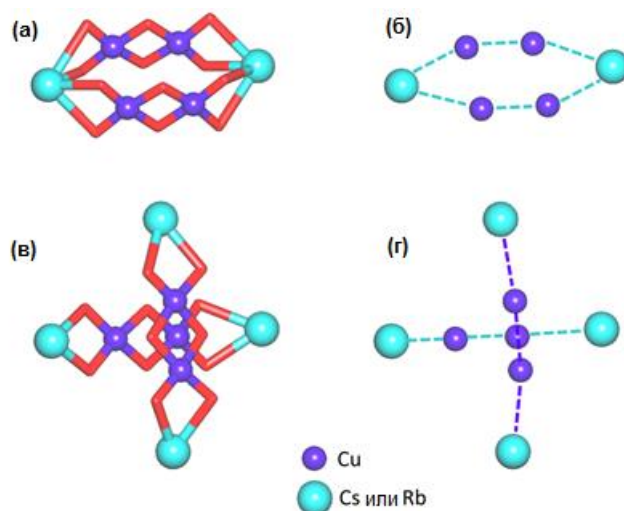


**Рисунок 3.51.** Слоистая структура в соединении **29** (все атомы водорода и разупорядоченные фрагменты не показаны для наглядности. Цветовой код: Cu – голубой цвет, O – красный, C – серый, Rb – бирюзовый, Si – синий).

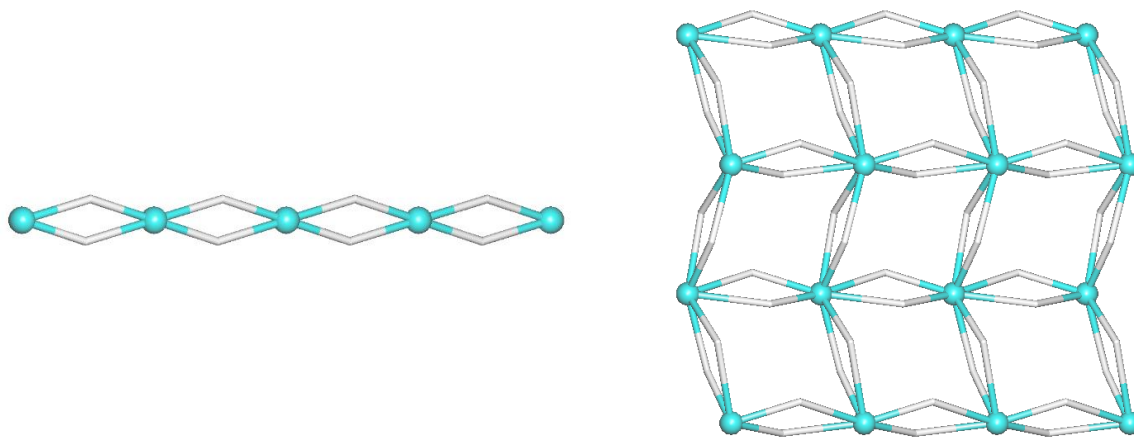
Анализ каркасов  $\text{Cu}_4\text{M}_4$  ( $\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$ ) в соединениях **22-29** позволяет выделить два типа топологий: а) гексамерный цикл  $\text{Cu}_4\text{M}_2$  с двумя дополнительными центрами щелочного металла, не входящими в состав кольца (соединения **22**, **23**, **25** и **27**); б) два пересекающихся линейных фрагмента  $\text{Cu}_2\text{M}_2$  (соединения **24**, **26**, **28**, **29**). Схематическое изображение кольца  $\text{Cu}_4\text{M}_2$  и линейного типа  $\text{Cu}_2\text{M}_2$  (рисунок 3.52) были получены путём преобразования атомов  $\mu\text{-O}$  в ребра  $\text{Cu-Cu}$  и  $\text{Cu-M}$ . Классификация полученных графов методом Г. Костакиса и А. Пауэлла [216] с помощью программного пакета ToposPro [217] выявила топологию  $2\text{M}6\text{-I}$  для колец  $\text{Cu}_4\text{M}_2$  (**22**, **23**, **25** и **27**) и топологию  $1,2\text{M}4\text{-I}$  для линейного фрагмента  $\text{Cu}_2\text{M}_2$  (**24**, **26**, **28**, **29**).

Топологическая классификация 1D- и 2D-координационных полимерных сетей в соединениях **22-29** также была проведена с использованием концепции упрощённой сети [217]. Такие сети были получены при рассмотрении  $\text{Cu}_4\text{M}_4$ -силесквиоксановых каркасов как кластерных узлов, связанных между собой различными линкерами – мостиковыми растворителями (например,  $\mu\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\mu\text{-EtOH}$ ,  $\mu\text{-DMF}$ ,  $\mu\text{-DMSO}$ ). Репрезентативные примеры полученных топологических сетей показаны на рисунке 3.53. В 1D координационном полимере **26** цепи имеют топологию  $2\text{C}1$ . Все остальные соединения

представляют собой двумерные координационные полимеры, состоящие из одноузловых 4-связанных слоёв с топологией **sql** [тетрагональная плоскость Шубникова] и точечным символом ( $4^4.6^2$ ).



**Рисунок 3.52.** (а, б) Топология кластеров **22**, **23**, **25** и **27**, показывающая кольцо  $\text{Cu}_4\text{M}_2$  (а) и его упрощенный граф (б) с топологией  $2\text{M}6\text{-I}$ . (в, г) Топология кластеров **24**, **26**, **28** и **29**, показывающая два пересекающихся линейных фрагмента  $\text{Cu}_2\text{M}_2$  (в) и их упрощенные графы (г) с топологией  $1,2\text{M}4\text{-I}$ . Обозначения: Cu – фиолетовый, M = Cs или Rb – голубой, O – красные.



**Рисунок 3.53.** Топологическое представление координационных полимеров. (а) 1D-цепь с топологией  $2\text{C}1$  в **26** (слева); 2D-слой с топологией **sql** в **28** (вид по оси  $c$ , справа). Обозначения: центры  $\text{Cu}_4\text{M}_4$ -силсесквиоксановых каркасов – голубые шарики, центры линкеров  $\mu$ -растворителя – серые.

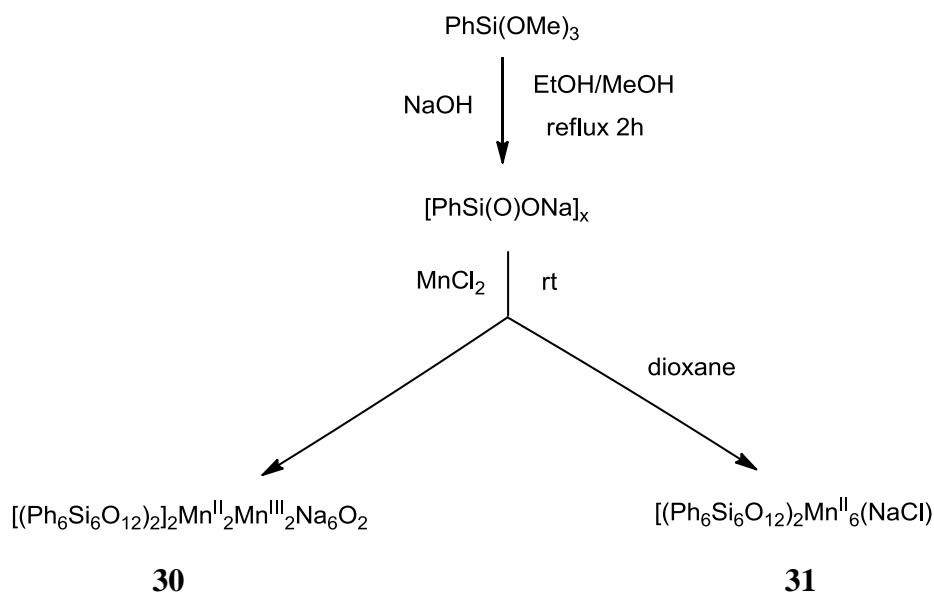
### 3.2 Синтез и строение Mn-содержащих силсесквиоксанов

Как было показано в разделе 2, марганецсодержащие силсесквиоксаны – редкие представители этого семейства металлокомплексов. Практически не изучены функциональные свойства этих металлокомплексов – только две статьи описывают магнитные свойства  $Mn_8$ -[75] и  $Mn_6^{II}Mn_4^{III}$ -каркасов [12]. Исследования каталитической активности этих соединений в научной литературе до начала нашего исследования не были представлены. Принимая во внимание уникальную молекулярную топологию, реакционную способность и функциональные возможности комплексов марганца [267-269], достаточно перспективным является исследование синтеза (и комплексообразования) каркасных марганецсилсесквиоксанов с последующим использованием этих соединений в катализе. Это направление имеет значительные практические перспективы, поскольку марганец относится к недорогостоящим распространённым элементам.

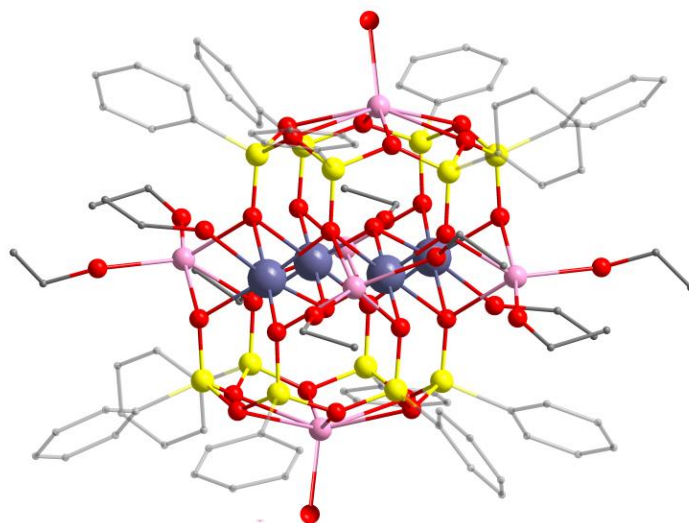
Для синтеза Mn-силсесквиоксановых комплексов был выбран удобный подход, включающий в себя (i) щелочной гидролиз  $PhSi(OEt)_3$  с последующим (ii) обменным взаимодействием промежуточных силоксанолятов  $[PhSi(O)ONa]_x$  с  $MnCl_2$  (рисунок 3.54). Этот синтетический подход позволил выделить два различных типа каркасов:  $[(Ph_6Si_6O_{12})_2Mn^{II}_2Mn^{III}_2Na_6O_2(EtOH)_9(MeOH)_{0.5}(H_2O)_{1.5}] \cdot 2EtOH$  **30** с выходом 73%,  $[(Ph_6Si_6O_{12})_2Mn^{II}_6Cl(C_4H_8O_2)_3(H_2O)_3][Na(C_4H_8O_2)_{0.875}(H_2O)_{5.125}] \cdot 0.75C_4H_8O_2$  **31** с выходом 60%.

Соединение **30** имеет геометрию асимметричного «скошенного сэндвича», которая никогда не наблюдалась для марганецсилсесквиоксанов (рисунок 3.55). Два шестичленных лиганда  $(Ph_6Si_6O_{12})$  этого соединения координируют центральный металлсодержащий пояс  $Mn_4Na_4$ . Этот пояс включает два иона  $Mn^{II}$  и два иона  $Mn^{III}$ , которые образуют внутренний ромбовидный фрагмент. В свою очередь четыре иона натрия образуют внешний прямоугольный узел. Остальные ионы натрия располагаются в «краун-эфирных» позициях над силсесквиоксановыми лигандами. Очевидно, что 16 положительных зарядов (от двух ионов Mn(II), двух ионов Mn(III) и шести ионов Na) не могут быть скомпенсированы 12 отрицательными зарядами (от двух  $[Ph_6Si_6O_{12}]_6$  циклов). Таким образом, в комплексе **30** должны присутствовать дополнительные носители отрицательных зарядов – их роль выполняют два инкапсулированных кислорода  $O^{2-}$ . Они реализуют искажённо тетраэдрическое окружение благодаря координации с тремя ионами марганца и одним ионом натрия. В результате ионы натрия в «краун-эфирных» позициях находятся в необычном искажённом гексагонально-бипирамидальном окружении, в то

время как остальные ионы натрия обладают искажённой тетрагонально-пирамидальной координацией. Четыре иона марганца принимают типичную искаженно октаэдрическую – [4+2] в случае Mn(III) и [5+1] в случае Mn(II) – геометрию. Важно отметить, что комплекс **30** содержит ионы марганца в разных степенях окисления за счёт спонтанного окисления ионов Mn<sup>II</sup> – из состава исходного реагента MnCl<sub>2</sub> – до ионов Mn<sup>III</sup>. Примечательно, что схожие процессы были отмечены для недавно опубликованных Mn/Li и Mn/Na-силсесквиоксидов [12;23].



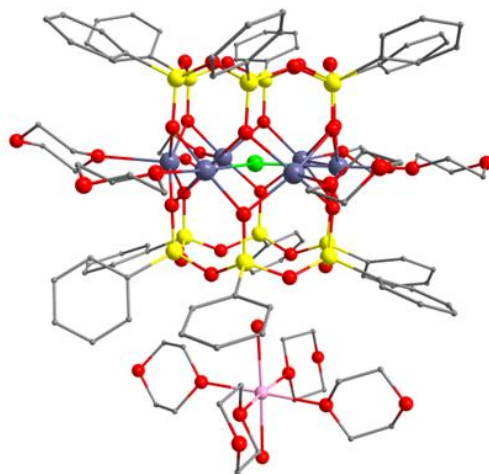
**Рисунок 3.54.** Общий метод синтеза марганецсилсесквиоксидов **30-31**. Сольватирующие лиганды не показаны для наглядности.



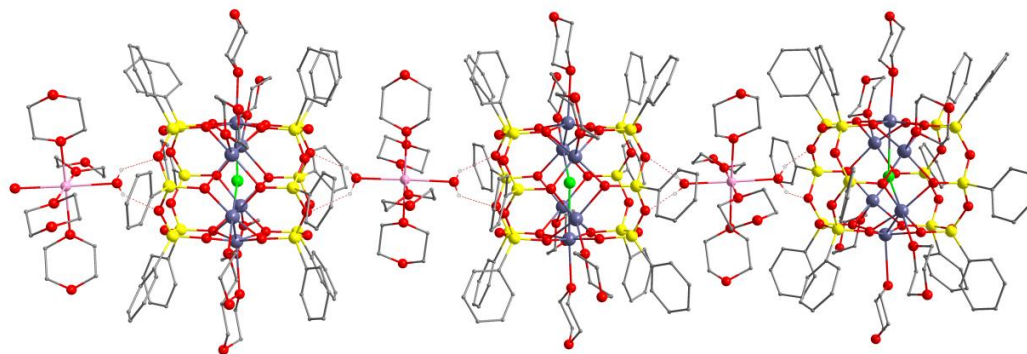
**Рисунок 3.55.** Молекулярная структура Mn<sub>4</sub>Na<sub>6</sub>-фенилсилсесквиоксана **30**. Цветовой код: O – красный, Si – жёлтый, Na – розовый, Mn – тёмно-синий. Непосредственно не связанные с каркасом сольваты, а также атомы водорода не показаны для наглядности.

В отличие от синтеза **30**, соединение **31** было получено в условиях полного замещения ионов натрия силанолята  $[\text{PhSi}(\text{O})\text{ONa}]_x$  (и использовании 1,4-диоксана как ключевого сольвата при кристаллизации). Молекулярная структура **31** представляет собой призматический гексаядерный каркас, широко распространённый среди металлосилесквиоксанов (рисунок 3.56) [28]. Нужно отметить, что каркас **31** не содержит силанолятных фрагментов  $\text{SiONa}$ , которые способствуют агрегации координационных полимеров каркасных металлосилесквиоксанов диоксановыми мостиками [11;35]. Кроме того, **31** содержит один внешний ион натрия (в составе  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  фрагмента), а хлорид-анион инкапсулирован во внутреннюю полость каркаса. Хлорид-анион расположен практически равноудалённо от всех ионов марганца ( $2.808(6)$ - $3.007(8)$  Å), что приводит к реализации их искажённо октаэдрической  $[4+2]$  координационной геометрии.

Специфическая октаэдрическая координация иона натрия молекулами диоксана и воды способствует формированию 1D надмолекулярной структуры **31** (рисунок 3.57) за счёт водородных связей между координированными молекулами воды и атомами кислорода силесквиоксановых лигандов. Образование такого рода координационного полимера согласуется с описанной ранее редкой надмолекулярной организацией 1,4-диоксан-координированного гексаядерного никельсилесквиоксана [51].



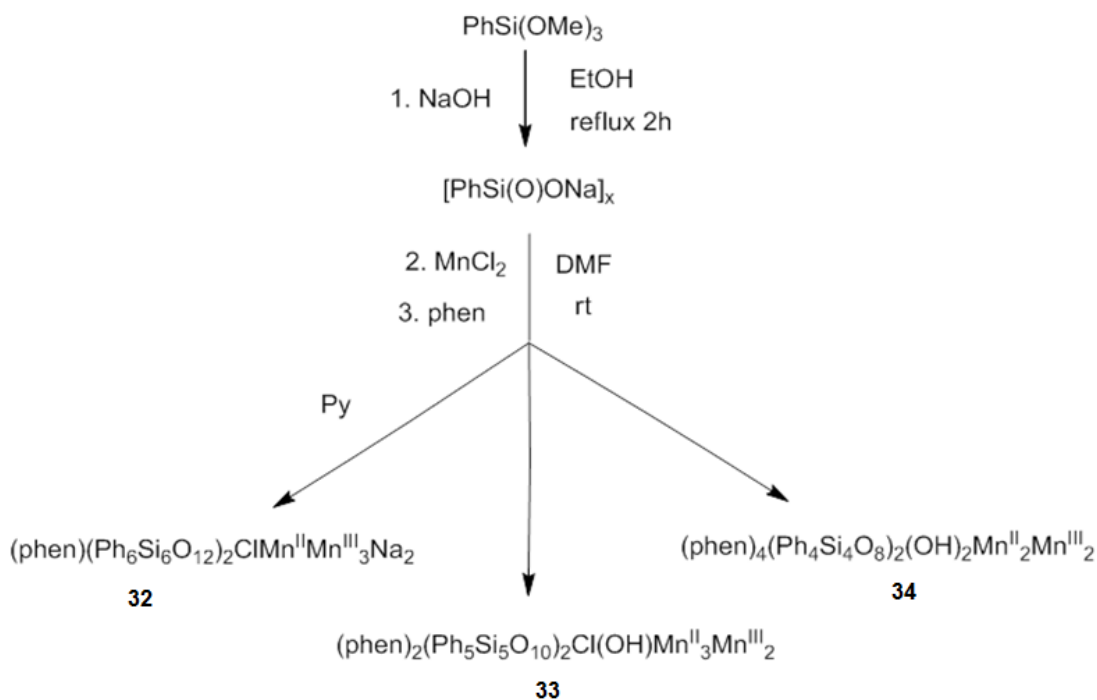
**Рисунок 3.56.** Молекулярная структура  $\text{Mn}_6$ -фенилсилесквиоксана **31**. Цветовой код: O – красный, Si – жёлтый, Na – розовый, Mn – тёмно-синий, Cl – зелёный. Атомы водорода не показаны для наглядности.



**Рисунок 3.57.** Фрагмент 1D координационного полимера **31**. Цветовой код: О – красный, Si – жёлтый, Na – розовый, Mn – тёмно-синий, Cl – зелёный. Атомы водорода не показаны для наглядности.

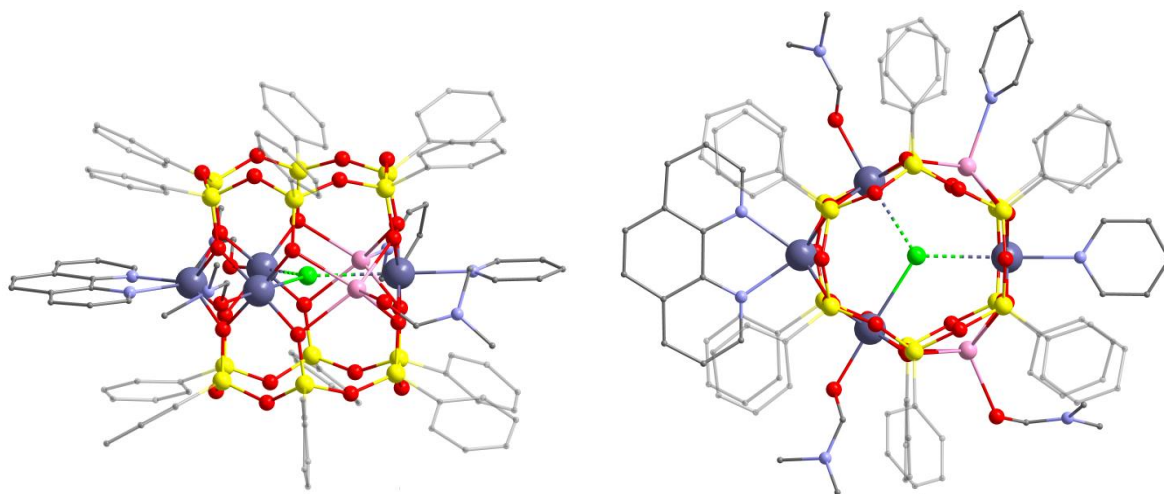
Для расширения ряда синтезируемых марганецсилсесквиоксанов было исследовано влияние дополнительных донорных хелатирующих лигандов (N,N-лигандов) и различных сольватных систем. В качестве азотсодержащего лиганда был взят 1,10-фенантролин, так как ранее было показано, что этот лиганд при самосборке Cu-силсесквиоксанов и Cu-гермесквиоксанов позволяет получать семейство комплексов различного строения [28]. Кроме того, было отмечено, что диметилформаид играет роль ключевого сольвата в синтезах комплексов марганецсилсесквиоксанов с фенантролином. Дополнительная возможность настройки этого синтеза заключается в варьировании загрузки 1,10-фенантролина (рисунок 3.58). В результате были выделены следующие каркасные соединения:  $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Na}_2\text{Cl}(\text{Phen})(\text{Py})_2(\text{DMF})_{2.5}] \cdot 1\frac{1}{4}\text{DMF}$  **32** с выходом 60%,  $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Cl}(\text{OH})(\text{Phen})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\frac{1}{3}\text{EtOH}$  **33** с выходом 48%,  $[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{Phen})_4] \cdot 4\frac{1}{2}\text{DMF}$  **34** с выходом 39%.

Соединение **32** (с сольватами ДМФА/пиридин) образует шестиядерный ( $\text{Mn}_4\text{Na}_2$ ) каркас призматического типа с двумя шестичленными силсесквиоксановыми лигандами (рисунок 3.59). Эти особенности строения **32**, на первый взгляд, указывают на сходство с соединением **31**, однако различия между этими соединениями носят принципиальный характер. Во-первых, соединение **32**, так же как и **30**, содержит ионы марганца в различной степени окисления. Подтвердить наличие различных ( $\text{Mn}^{\text{II}}$  или  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ) степеней окисления можно на основе оценки соответствующих длин связей, принимая во внимание, что ионный радиус у  $\text{Mn}^{\text{II}}$  больше, чем у  $\text{Mn}^{\text{III}}$ . Действительно, расстояния Mn–O для иона  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , координируемого фенантролином [2.176(3)-2.188(3) Å], намного больше, чем для ионов  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , координируемых ДМФА [1.896(3)-1.943(4) Å] или пиридином [1.896(4)-1.929(4) Å].



**Рисунок 3.58.** Общий метод получения комплексов фенилсилсесквиоксана марганца с фенантролином **32-34**. Сольватирующие лиганды не показаны для наглядности.

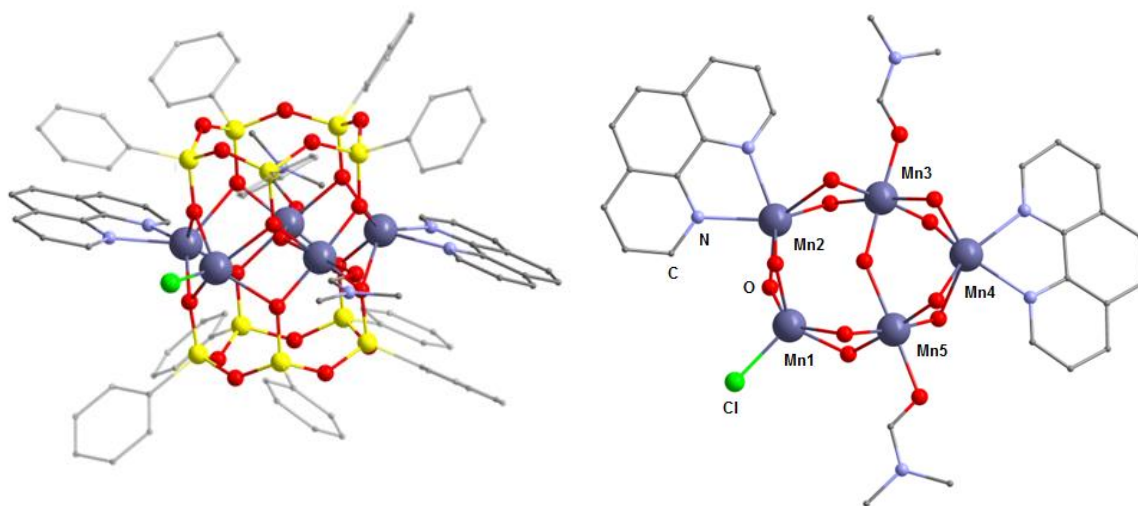
Во-вторых, интересная особенность каркасных смешанно-валентных марганец-содержащих комплексов, инкапсулирующих анионы, заключается в том, что наиболее короткие координационные связи реализуются между этими анионами и ионами  $\text{Mn}^{\text{III}}$  2.7078(14)-2.8331(15) Å, что несравнимо с расстоянием  $\text{Mn}^{\text{II}}-\text{Cl}$  в 3.6029(16) Å. Кроме того, координационное окружение ионов  $\text{Mn}^{\text{III}}$  октаэдрическое ([4+2]), в то время как ионы  $\text{Mn}^{\text{II}}$  имеют тригонально призматические. Ионы натрия находятся в сильно искаженной октаэдрической ([5+1]) геометрии. Все эти факторы, как (i) различные степени окисления ионов Mn, (ii) присутствие ионов натрия в центральном металлооксидном поясе и (iii) инкапсулированный хлорид-ион, приводят к значительному искажению геометрии шестичленных силоксановых циклов. Если для циклического фрагмента на основе  $\text{Si}_6$  в **31** можно видеть почти правильный шестиугольник – угол Si-Si-Si близок к  $120^\circ$  – то в случае **32** величины углов принципиально отличаются [116.8(2)-124.6(2) $^\circ$ ] (рисунок 3.59). Примечательно, что нахождение катионов натрия наряду с ионами переходных металлов в металлическом поясе призматических каркасных металлосилсесквиоксанов также является очень редким свойством для металлосилсесквиоксановых каркасов, впервые обнаруженным совсем недавно для Ni,Na-соединения [270]. Наконец, координационные соединения **30** и **32** – редкие примеры металлокомплексов, содержащих три типа ионов металлов в различных степенях окисления ( $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$  и  $\text{Na}^{\text{I}}$ ).



**Рисунок 3.59.** Молекулярная структура  $\text{Mn}_4\text{Na}_2$ -фенилсилсесквиоксана **32** (слева); вид сверху **32** (справа). Цветовой код: O – красный, Si – жёлтый, Na – розовый, Mn – тёмно-синий, Cl – зелёный. Атомы водорода не показаны для наглядности.

При повышении загрузки 1,10-фенантолина и использовании только ДМФА для кристаллизации продукта наблюдали формирование ещё одного необычного типа металлосилсесквиоксана – соединения **33** (рисунок 3.60). Этот каркас, как и **32**, имеет призматическое строение, в основе которого лежит пояс  $\text{Mn}_5$ , находящихся между двумя пятичленными силсесквиоксановыми циклическими ( $\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10}$ ) лигандами. Примечательно, что принцип образования призматических каркасных металлосилсесквиоксанов подобного строения (пентануклеарность, достигаемая с помощью ДМФА в качестве ключевого сольватирующего лиганда) был отмечен и в ранних работах для Ni(II)- [271] и Co(II)-силсесквиоксанах [48]. В то же время **33** принципиально отличается от этих  $\text{M}_5$ -соединений. Во-первых, комплекс **33**, как и **32**, содержит ионы металлов в различных степенях окисления – три иона  $\text{Mn}^{\text{II}}$  и два иона  $\text{Mn}^{\text{III}}$ . Во-вторых, для структуры **33** характерен значительный диапазон расстояний Mn-Mn ( $\Delta = 0.173 \text{ \AA}$ ), от  $3.067(2) \text{ \AA}$  до  $3.240(2) \text{ \AA}$ . Аналогичные диапазоны для соединений  $\text{Ni}^{\text{II}}_5$  [271] и  $\text{Co}^{\text{II}}_5$  [48] вдвое меньше и составляют  $0.076 \text{ \AA}$  и  $0.081 \text{ \AA}$  соответственно. Примечательно, что в отличие от соединения **32** (с инкапсулированным хлоридом), в структуре **33** реализуется внешнесферное расположение Cl-аниона. Вместо этого внутренняя полость **33** занята частицей  $\text{HO}^-$  (рисунок 3.60).

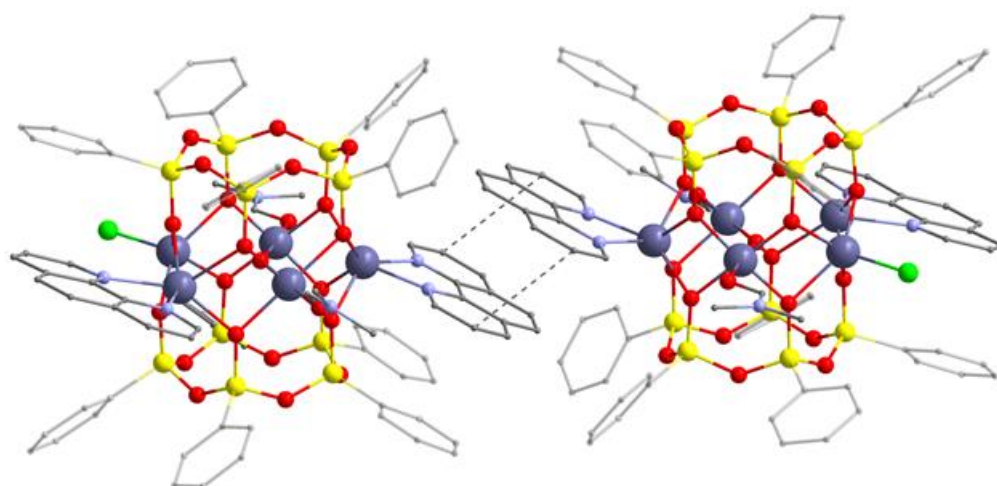




**Рисунок 3.60.** Молекулярная структура  $Mn_5$ -фенилсилсесквиоксана **33** (слева); вид сверху на ядро  $Mn_5(OH)ClPhen_2DMF_2$  соединения **33** (справа). Цветовой код: O – красный, Si – жёлтый, Na – розовый, Mn – тёмно-синий, Cl – зелёный. Атомы водорода не показаны для наглядности.

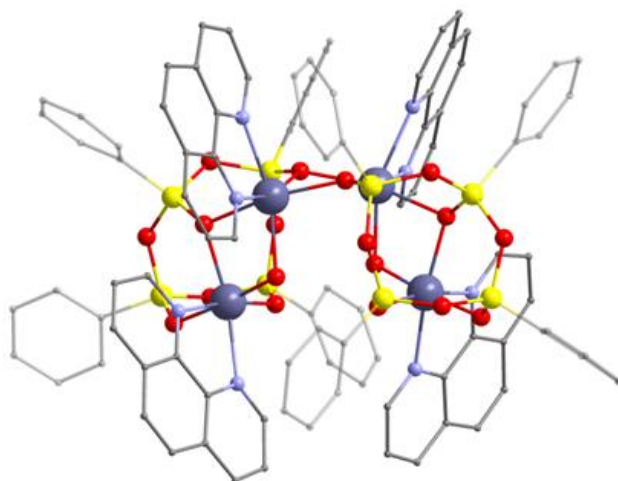
Примечательно, что в каркасе **33** отмечается также особенность инкапсулирования, что и для комплекса **32** – внутренний гидроксил связан только с ионами  $Mn^{III}$ . В результате координационное окружение ионов  $Mn^{III}$  становится [4+2]-октаэдрическим. В свою очередь, ионы  $Mn^{II}$ , координированные фенантролиновыми лигандами, обладают тригонально-призматическими геометриями, а ион  $Mn^{II}$ , связанный с хлоридом, реализует тетрагонально-пирамидальную геометрию. На первый взгляд, особенности инкапсулирования в соединениях **32-33** весьма неожиданны. Действительно, хлорид (в **32**) и гидроксил (в **33**) координированы только ионами  $Mn(III)$ , в то время как ионы  $Mn(II)$  значительно больше. Это может быть объяснено предварительной стадией самосборки этих комплексов – координацией фенантролиновых лигандов ионов  $Mn(II)$  – и, как результат, возникающие стерические ограничения мешают взаимодействию ионов с инкапсулированными частицами.

Кроме того, в кристалле **33** наблюдается образование надмолекулярной «димеризации» за счёт  $\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействий 1,10-фенантролинов, принадлежащих соседним молекулам (рисунок 3.61). Нужно отметить, что в отличие от нескольких известных примеров индуцированных 1,10-фенантролином формирований супрамолекулярных силсесквиоксановых структур (например, соединения **1**, **2**,  $Cu_9$  [54] и  $Si_{10}Cu_6N_4$  [33]),  $\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействия в **33** провоцируют образование димера, а не структуры координационного полимера. Это можно сравнить с аналогичным эффектом «димеризации», приводящего к «агрегации» металлогермесквиоксана с рекордно высокой нуклеарностью  $Cu_{42}Ge_{24}Na_4$  [42].

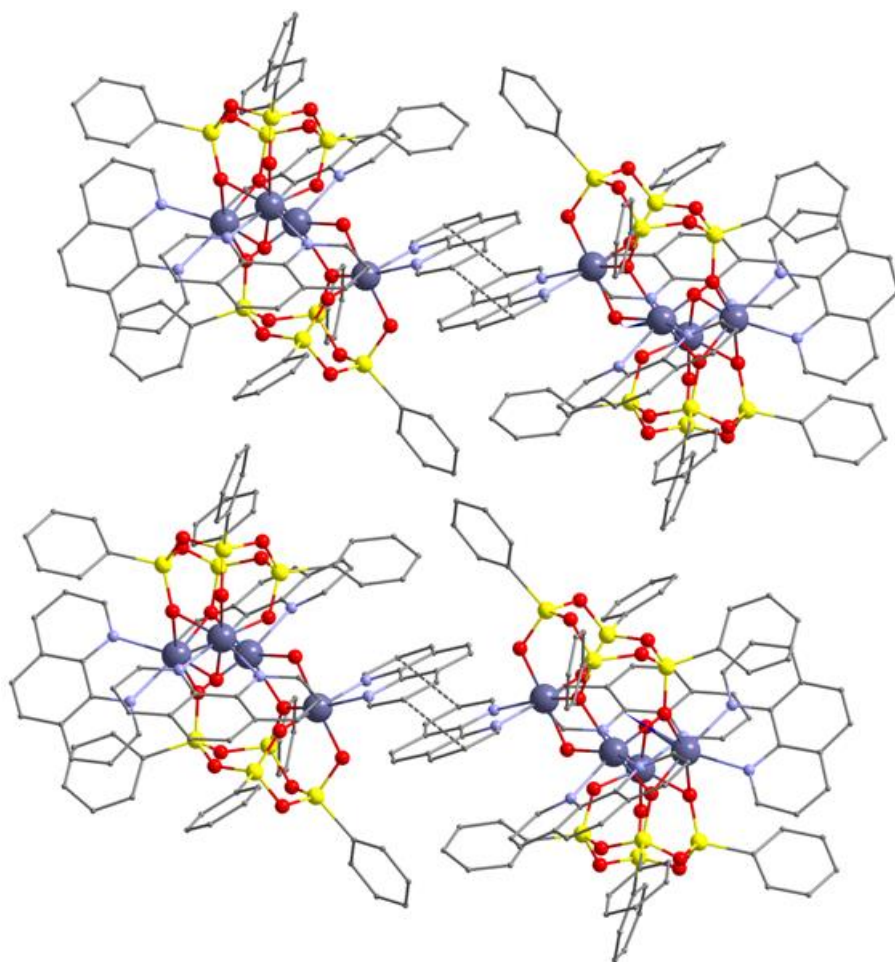


**Рисунок 3.61.**  $\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействия лигандов 1,10-фенантролина в кристалле **33**. Обозначения: О – красный, Si – жёлтый, Na – розовый, Mn – тёмно-синий, Cl – зелёный. Атомы водорода не показаны для наглядности.

Затем при ещё большем увеличении загрузки 1,10-фенантролина удалось выделить ещё одно необычное соединение **34** (рисунок 3.62). Прежде всего, в этом комплексе присутствуют циклические четырёхчленные силсесквиоксанные лиганды, ранее описанные на примере каркасов  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (соединения **16**, **20**), а также для ранее описанных металлосилсесквиоксанов:  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  [237],  $\text{Fe}^{\text{III}}$  [32],  $\text{Co}^{\text{II}}$  [241],  $\text{Zn}^{\text{II}}$  [272],  $\text{Ln}^{\text{III}}$  [264;273] и  $\text{Mn}^{\text{II}}$  [23]. Несмотря на это, структурный тип **35** является беспрецедентным среди всех описанных металлосилсесквиоксанов, который можно отнести к типу «раскрытого каркаса». При этом структура **34** принципиально отличается от раскрытого каркаса, получаемого при взаимодействии Cu,Na-фенилсилсесквиоксана с этилендиамином (соединение **7**). Все ионы марганца соединения **34** характеризуются искаженной октаэдрической геометрией, в то время как их роль различна: ионы  $\text{Mn}^{\text{III}}$  играют роль «замыкающего агента», а ионы  $\text{Mn}^{\text{II}}$  выступают в качестве линкера между силсесквиоксанными лигандами. Подобно соединению **33**, металлосилсесквиоксан **34** образует димерные надмолекулярные «агрегаты» в результате  $\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействий 1,10-фенантролинов между соседними молекулами (рисунок 3.63). Примечательно, что именно планарная структура фенантролиновых лигандов ответственна за межмолекулярные взаимодействия каркасов в структуре **34**.



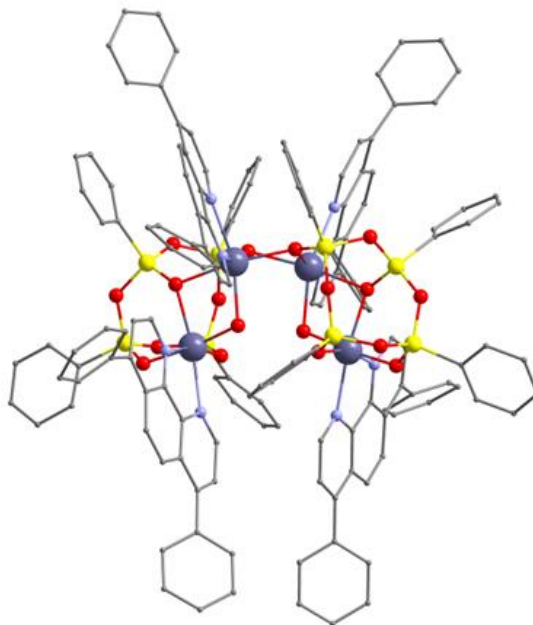
**Рисунок 3.62.** Молекулярная структура  $Mn_4Phen_4$ -фенилсилсесквиоксана **34**. Цветовой код: O – красный, Si – жёлтый, Na – розовый, Mn – тёмно-синий. Атомы водорода не показаны для наглядности.



**Рисунок 3.63.**  $\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействия 1,10-фенантролиновых лигандов в кристалле **34**. Цветовой код: O – красный, Si – жёлтый, Na – розовый, Mn – тёмно-синий. Атомы водорода не показаны для наглядности.

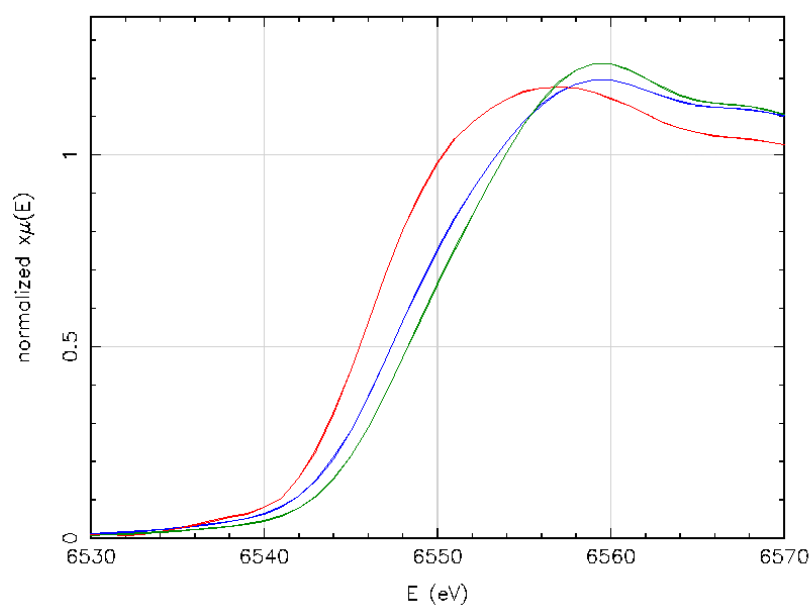
При переходе к другому же типу хелатирующего N,N-лиганда – 4,7-дифенил-1,10-фенантролину, или батофенантролину – успешно образуется аналог соединения **35** –

каркасный комплекс  $[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{BPhen})_4] \cdot 4\frac{1}{2}\text{DMF}$  с выходом 40% (рисунок 3.64). Основным отличием этого соединения от **34** является дискретная структура, обусловленная стерическими затруднениями от дополнительных фенильных групп батофенантролина.

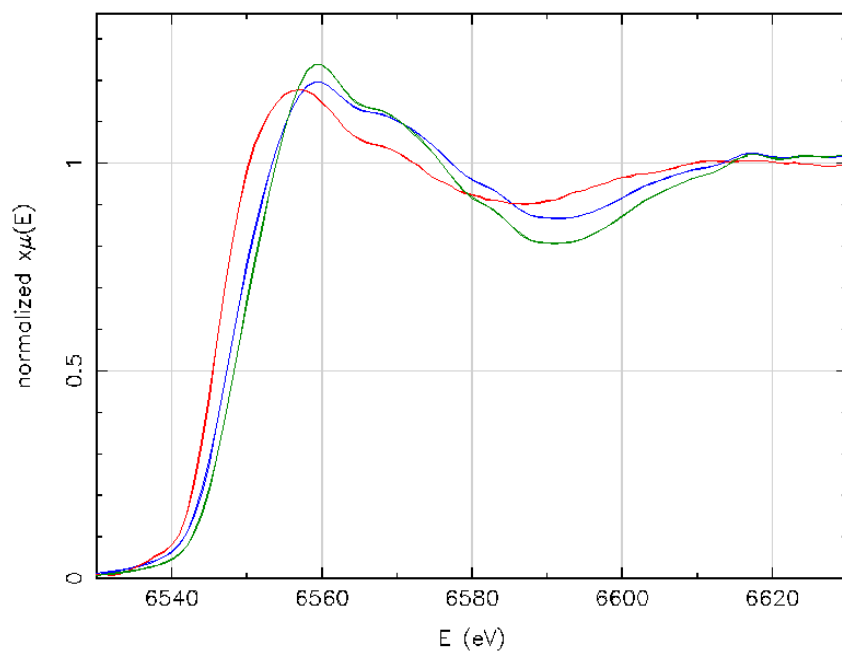


**Рисунок 3.64.** Молекулярная структура  $\text{Mn}_4\text{Bphen}_4$ -фенилсилсесквиоксана **35**. Цветовой код: O – красный, Si – жёлтый, Na – розовый, Mn – тёмно-синий, Cl – зелёный. Атомы водорода не показаны для наглядности.

Принимая во внимание процесс частичного окисления ионов  $\text{Mn}(\text{II})$  *in situ* до  $\text{Mn}(\text{III})$ , было решено привлечь дополнительный физический метод исследования – XANES-спектроскопию (X-ray absorption near edge structure spectroscopy). В качестве образцов были выбраны соединения **31**, **32** и **34**. По результатам экспериментов образец **31** включает только ионы  $\text{Mn}(\text{II})$ , что полностью согласуется с данными рентгеноструктурных исследований (рисунки 3.65 и 3.66, красная кривая). В свою очередь для образцов **32** и **34** обнаруживается сдвиг в сторону более высоких энергий (рисунки 3.65 и 3.66), указывающий на присутствие ионов  $\text{Mn}(\text{III})$  (реперные кривые оксидов марганца представлены в статье 2015 г. [274]). Важно отметить, для соединения **32** видно (рисунки 3.65 и 3.66, зелёная кривая), что почти все ионы марганца находятся в состоянии  $3+$ . Это соответствует и данным рентгеноструктурных исследований (соотношение  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$  для **32** составляет 3/1, для **34** – 2/2).



**Рисунок 3.65.** XANES-спектр Mn-силесеквиоксанов. Красная кривая – соединение **31**, синяя кривая – соединение **34**, зелёная кривая – соединение **32**.



**Рисунок 3.66.** XANES-спектр Mn-силесеквиоксанов. Красная кривая – соединение **31**, синяя кривая – соединение **34**, зелёная кривая – соединение **32**.

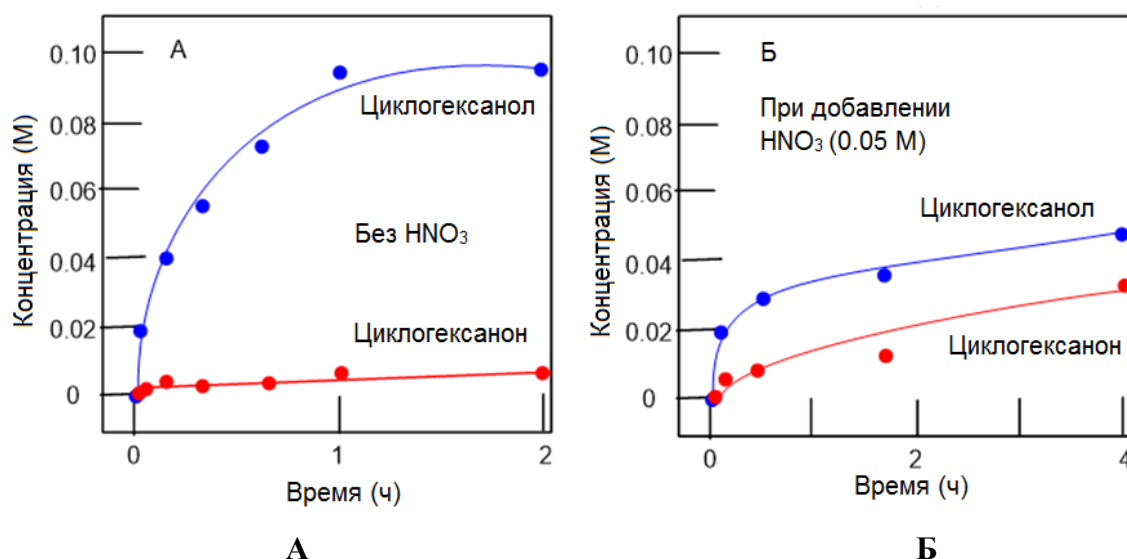
### 3.3. Исследование каталитических свойств Cu- и Mn-силсесквиоксана

#### 3.3.1 Исследование каталитических свойств Cu-силсесквиоксана в реакциях

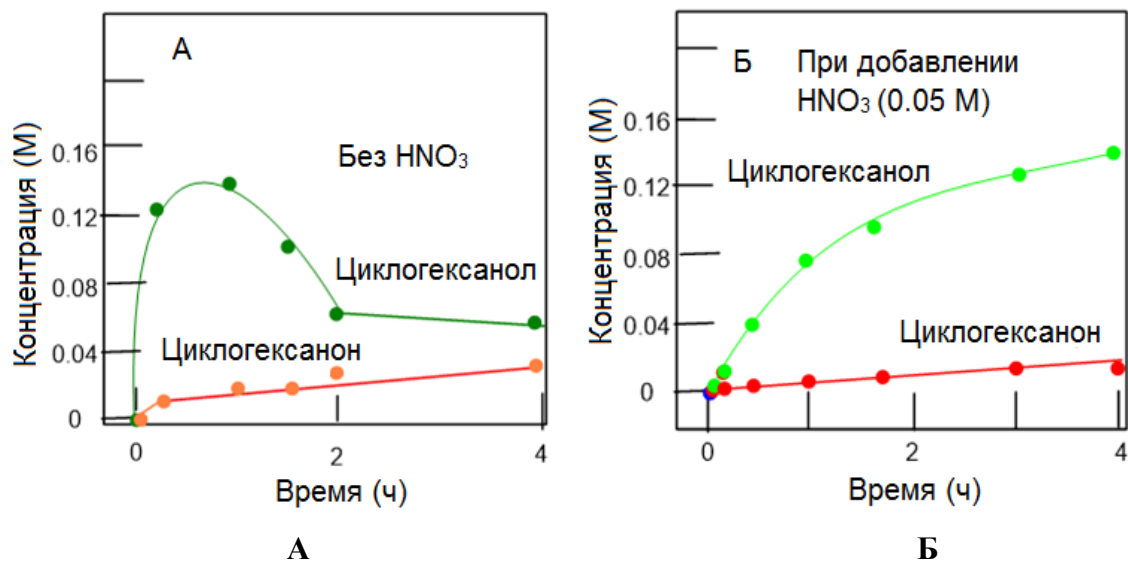
##### окисления алканов и спиртов

Как было показано в обзоре литературы (раздел 2.5), каркасные металлосилсесквиоксаны показали себя превосходными катализаторами окисления алканов и спиртов пероксидами. В этой связи Cu-силсесквиоксаны **1** и **2** также были протестированы на каталитическую активность в реакциях окислительной функционализации C–H соединений.

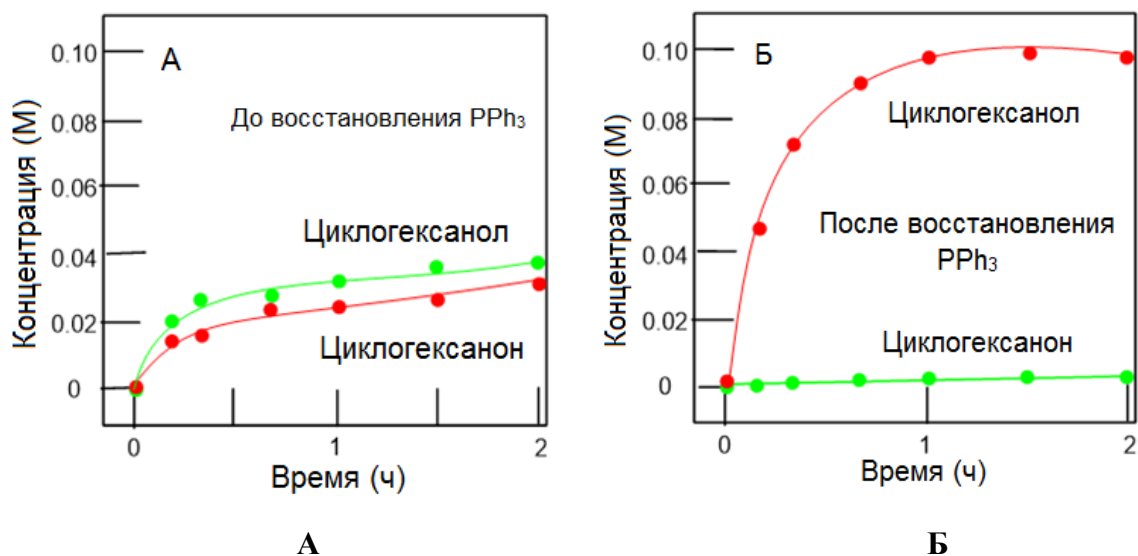
На первом этапе соединения **1** и **2** были испытаны как катализаторы окисления алканов  $\text{H}_2\text{O}_2$  в мягких условиях (температура 50 °C). Результаты реакций окисления, катализируемых комплексами **1** и **2**, представлены на рисунках 3.67-3.71. В некоторых случаях к реакционному раствору добавляли сокатализатор –  $\text{HNO}_3$ . Хорошо видно, что после добавления  $\text{PPh}_3$  в реакционной смеси концентрация циклогексанона снижается, а концентрация циклогексанола через тот же период времени заметно возрастает. Этот эффект можно объяснить восстановлением образующегося циклогексилгидропероксида до соответствующего спирта (метод Шульпина) [275].



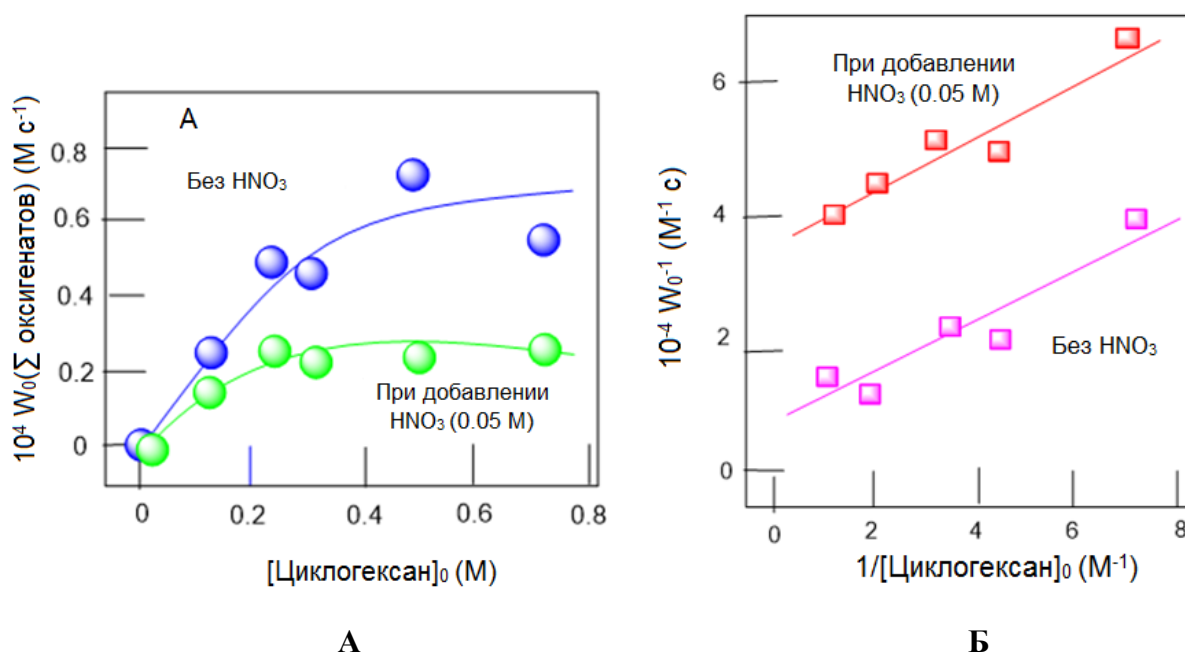
**Рисунок 3.67.** Кинетические кривые циклогексанола и циклогексанона при окислении циклогексана (0.46 М) пероксидом водорода (2.0 М, 50 % водный раствор) в присутствии **1** ( $5 \times 10^{-4}$  М) в MeCN при 50 °C без добавления  $\text{HNO}_3$  (график А) и с добавлением  $\text{HNO}_3$  (график Б). Концентрации циклогексанона и циклогексанола определены ГХ-анализом смеси после восстановления аликвот твёрдым  $\text{PPh}_3$ .



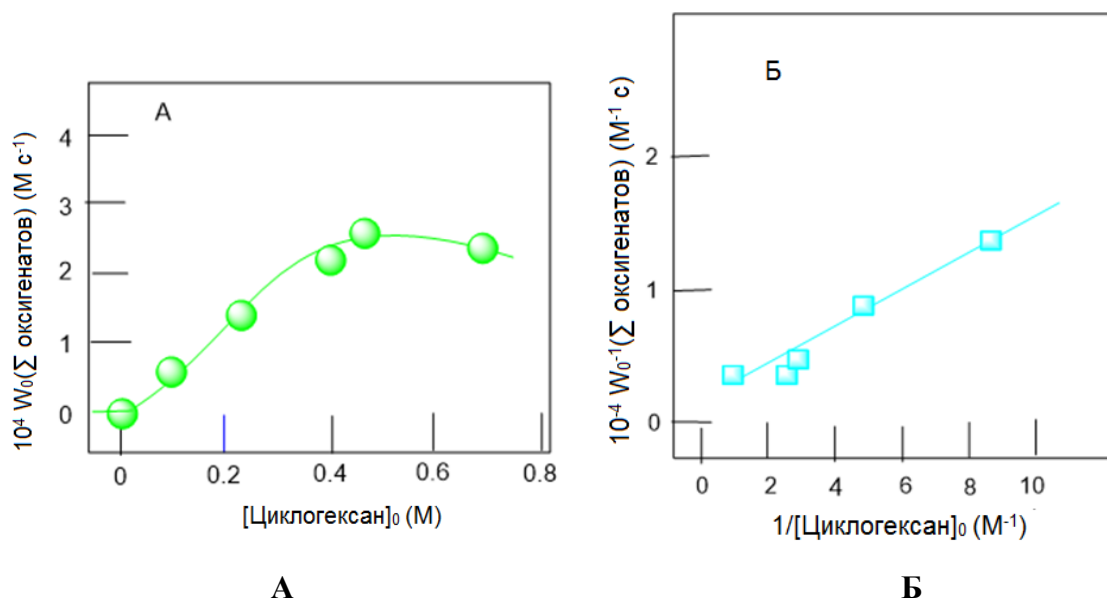
**Рисунок 3.68.** Кинетические кривые циклогексанола и циклогексанона при окислении циклогексана (0.46 М) пероксидом водорода (2.0 М, 50 % водный раствор) в присутствии **2** ( $5 \times 10^{-4}$  М) в MeCN при 50 °С без добавления  $\text{HNO}_3$  (график А) и с добавлением  $\text{HNO}_3$  (график Б). Концентрации циклогексанона и циклогексанола определены ГХ-анализом смеси после восстановления аликвот твёрдым  $\text{PPh}_3$ .



**Рисунок 3.69.** Кинетические кривые циклогексанола и циклогексанона при окислении циклогексана (0.46 М) пероксидом водорода (2.0 М, 50 % водный раствор) в присутствии **1** ( $5 \times 10^{-4}$  М) в MeCN при 50 °С до восстановления  $\text{PPh}_3$  (график А) и после восстановления  $\text{PPh}_3$  (график Б) аликвот по методу Шульпина.



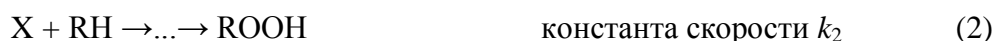
**Рисунок 3.70.** Зависимость начальной скорости образования оксигенатов (циклогексанол+циклогексанон)  $W_0$  для **1** от начальной концентрации циклогексана представлена на графике А. Линейная форма кривой от графика А представлена на графике Б в координатах  $W_0^{-1} - 1/[C_6H_{12}]$ . Концентрации циклогексанона и циклогексанола определяли после восстановления аликвот твёрдым  $PPh_3$ .



**Рисунок 3.71.** Зависимость начальной скорости образования оксигенатов (циклогексанол+циклогексанон)  $W_0$  для **2** от начальной концентрации циклогексана представлена на графике А. Линейная форма кривой от графика А представлена на графике Б в координатах  $W_0^{-1} - 1/[C_6H_{12}]$ . Концентрации циклогексанона и циклогексанола определяли после восстановления аликвот твёрдым  $PPh_3$ .



Для определения кинетических характеристик окисляющих частиц, генерируемых двумя каталитическими системами **1** и **2**, была изучена зависимость скорости окисления циклогексана от его начальной концентрации (рисунки 3.70 и 3.71) [276]. Характер зависимостей соответствует предположению о конкурентном взаимодействии окисляющей частицы X с ацетонитрилом (стадия 1) и циклогексаном RH (стадия 2):



Здесь стадия (i) представляет собой реакцию образования окислителей X со скоростью  $W_i$ ; стадии (1) и (2) представляют собой превращения  $\text{CH}_3\text{CN}$  и RH с образованием, в частности, циклогексилгидропероксида ROOH и продуктов окисления ацетонитрила. Константы скорости этих взаимодействий равны  $k_1$  и  $k_2$  соответственно. Считая концентрацию вещества X квазистационарной, получаем следующее выражение для начальной скорости образования ROOH:

$$\left( \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} \right)_0 = k_2[\text{RH}]_0 \frac{W_i}{k_1[\text{CH}_3\text{CN}]_0 + k_2[\text{RH}]_0} \quad (3)$$

Представим уравнение (3) в виде выражения (4), удобного для анализа экспериментальных данных:

$$\left( \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} \right)_0^{-1} = \frac{1}{W_i} \left( 1 + \frac{k_1[\text{CH}_3\text{CN}]_0}{k_2[\text{RH}]_0} \right) \quad (4)$$

Экспериментальные данные на графиках, представленные на рисунках 3.70Б и 3.71Б, вполне удовлетворяют уравнению (4), и это указывает на справедливость модели конкурентного взаимодействия вида X с  $\text{CH}_3\text{CN}$  и RH. Анализ зависимости W от  $[\text{CyH}]$  для обоих катализаторов в рамках модели, заданной уравнениями (i, 1, 2) для совместного взаимодействия окисляющих частиц с ацетонитрилом и циклогексаном, позволил с помощью уравнения (4) определить значения  $k_1[\text{CH}_3\text{CN}]/k_2$ : 0.44 М для **1** и 0.66 М для **2**. Эти параметры значительно превышают интервал значений характеристики, известный для реакций циклогексана с гидроксильными радикалами: 0.04–0.1 М. Это наблюдение

можно объяснить, если предположить, что возможность взаимодействия ацетонитрила и циклогексана с реакционными центрами в каркасном катализаторе различаются в силу различия строения этих субстратов. Небольшой линейной молекуле ацетонитрила проще подойти к реакционному центру в полости каркаса, чем объёмной молекуле циклогексана. Таким образом, концентрации  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  вблизи реакционного центра и в остаточном объёме раствора различаются. Благодаря этому отношения констант  $k_1/k_2$  в реакциях, катализируемых **1** или **2**, отличаются от найденных для взаимодействий с участием свободных гидроксильных радикалов, и указывают на более активное протекание реакции окисления ацетонитрила.

При этом отмечена низкая селективность окислительного действия частиц X (таблица 3.1), близкая к обнаруженной для реакций с участием гидроксильных радикалов [277;278]. Это указывает на генерацию гидроксильных радикалов при использовании **1** и **2**. Отметим, что снижение относительной реакционной способности окисляющих частиц по отношению к циклогексану по сравнению с ацетонитрилом ранее уже отмечалось при исследовании каталитической активности  $\text{Cu}_4\text{Na}_4$ -силсесквиоксида [53] и нитрата алюминия [279].

**Таблица 3.1.** Показатели селективности окисления алканов  $\text{H}_2\text{O}_2$  некоторыми каталитическими системами<sup>a</sup>

№	Каталитическая система	C(1):C(2):C(3):C(4)	1°:2°:3°	<i>транс/цис</i>
		<i>n</i> -Гептан	МСН	<i>цис</i> -1,2-DMСН
1	<b>1</b>	1.0 : 5.9 : 6.2 : 5.6	1.0 : 5.6 : 14.0	0.8
2	<b>1</b> + $\text{HNO}_3$	1.0 : 4.5 : 4.3 : 3.9	1.0 : 4.7 : 11.3	0.8
3	<b>2</b>	1.0 : 5.3 : 5.3 : 5.4	1.0 : 6.2 : 17.4	0.9
4	<b>2</b> + $\text{HNO}_3$	1.0 : 5.7 : 5.7 : 5.2	1.0 : 5.4 : 15.0	
5	$\text{VO}_3^-/\text{РСА}^b$	1.0 : 6.0 : 7.0 : 5.0	1:9:37	0.75
6	$[\text{Mn}_2\text{L}_2(\text{O})_3]^{2+}/\text{MeCO}_2\text{H}^a$	1:46:35:34	1:26:200	

<sup>a</sup> Параметр C(1):C(2):C(3):C(4) представляет собой относительную нормированную (рассчитанную с учётом числа атомов водорода у каждого атома углерода) реакционную способность атомов водорода при атомах углерода 1, 2, 3 и 4 цепи *n*-гептана. Параметр 1°:2°:3° представляет собой относительную нормированную реакционную способность атомов водорода при первичном, вторичном и третичном атомах углерода метилциклогексана и изооктана. Параметр транс/цис представляет собой соотношение изомеров трет-спиртов с взаимной транс- и цис-ориентацией метильных групп, образующихся при окислении цис- и транс-1,2-диметилциклогексана. Все параметры были измерены после восстановления реакционных смесей трифенилфосфином перед ГХ-анализом и были рассчитаны исходя из соотношения изомерных спиртов.

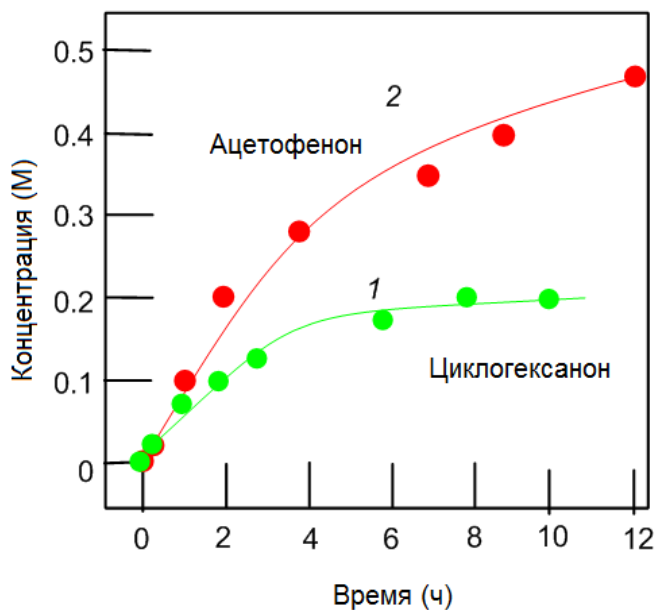
<sup>b</sup> РСА = пиразин-2-карбоновая кислота [277].

<sup>c</sup> L = триметилтриазадициклононан [278].

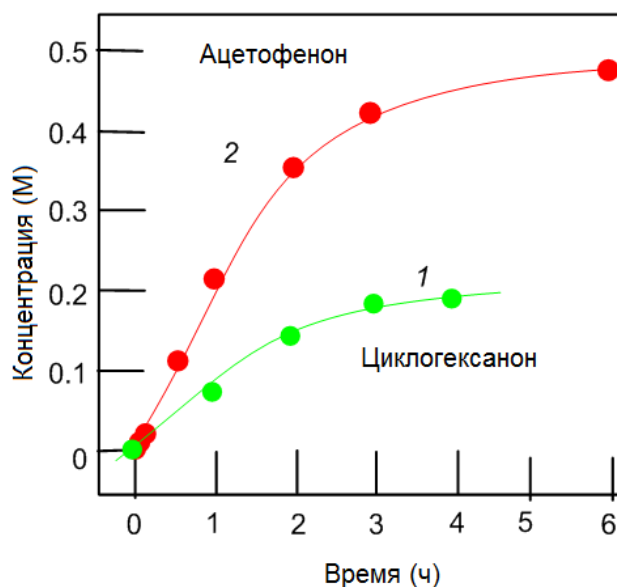
Также было обнаружено, что добавление сокатализатора ( $\text{HNO}_3$ ) снижает каталитическую активность как соединения **1**, так и соединения **2** (см. кривые на рисунках 3.70 и 3.71). Это можно объяснить либо изменением строения исходных **1** или **2** в растворах, содержащих  $\text{HNO}_3$ , либо изменением скорости взаимодействия катализаторов **1** и **2** с  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Данные по окислению линейного *n*-гептана (таблица 3.1) показывают, что окислительный эффект частиц, образующихся при каталитическом разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии соединений **1** или **2**, как в отсутствие  $\text{HNO}_3$ , так и в её присутствии, близка к региоселективности, характерной для реакции с гидроксильным радикалом. С другой стороны, анализ зависимости начальной скорости окисления циклогексана от его начальной концентрации при катализе разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии катализатора **1** и  $\text{HNO}_3$  в рамках модели гомогенного катализа (уравнения *i*, 1, 2) конкурентного взаимодействия окисляющих частиц с циклогексаном и ацетонитрилом (аналогично приведённому выше для реакции в отсутствие  $\text{HNO}_3$ ) показало, что реакционная способность окисляющей частицы соответствует участию гидроксильного радикала: значение  $k_1[\text{CH}_3\text{CN}]/k_2 = 0.11 \text{ М}$  близко к значениям, характерным для параметров гидроксильных радикалов 0.04–0.1 М, в то время как для соединения **1** в отсутствие  $\text{HNO}_3$  значение  $k_1[\text{CH}_3\text{CN}]/k_2 = 0.44 \text{ М}$  существенно отличается от характерных для этой реакции с участием гидроксильных радикалов.

Совокупность данных показывает, что в присутствии азотной кислоты структура исходных катализаторов, вероятно, изменяется, а именно: сложные структуры полиядерных координационных соединений трансформируются в более простые («раскрытые») фрагменты, каталитические сайты которых одинаково доступны как для ацетонитрила, так и для циклогексана. Это приводит к различию реакционной способности катализаторов **1** и **2** в присутствии  $\text{HNO}_3$  и в её отсутствие (когда каталитические сайты более доступны для взаимодействия с ацетонитрилом, чем с циклогексаном).

Соединения **1** и **2** были также использованы как катализаторы при окислении спиртов *трет*-бутилгидропероксидом (Т-HYDRO) в ацетонитриле. 1-фенилэтанол может быть окислен в ацетофенон почти с количественным выходом (не меньше 90%, рисунки 3.72 и 3.73). Циклогексанол и гептанол-2 менее эффективно окисляются до соответствующих кетонов.



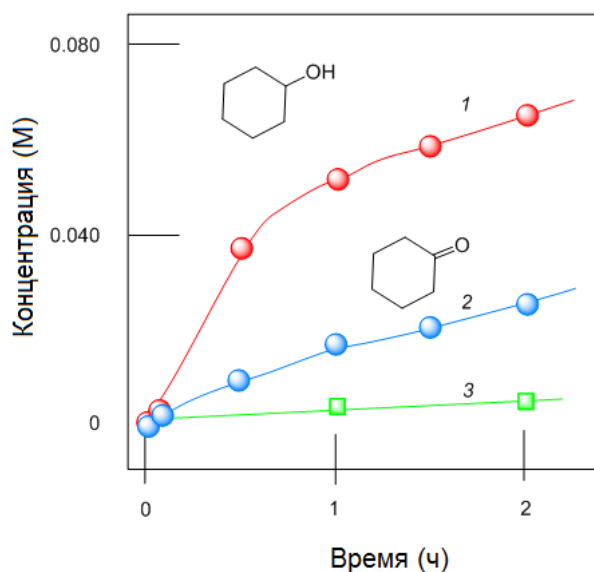
**Рисунок 3.72.** Кинетические кривые циклогексанона (кривая 1) и ацетофенона (кривая 2) при окислении циклогексанола (0.5 М) или 1-фенилэтанола (0.5 М), соответственно, трет-бутилгидропероксидом (1.5 М) в присутствии **1** ( $5 \times 10^{-4}$  М) при 50 °С в ацетонитриле. Для прекращения процесса окисления концентрацию продуктов измеряли методом ГХ-анализа только после восстановления реакционной пробы твердым  $\text{PPh}_3$ .



**Рисунок 3.73.** Кинетические кривые циклогексанона (кривая 1) и ацетофенона (кривая 2) при окислении циклогексанола (0.5 М) или 1-фенилэтанола (0.5 М) соответственно трет-бутилгидропероксидом (1.5 М) в присутствии **2** ( $5 \times 10^{-4}$  М) при 50 °С в ацетонитриле. Для прекращения процесса окисления концентрацию продуктов измеряли методом ГХ-анализа только после восстановления реакционной пробы твердым  $\text{PPh}_3$ .

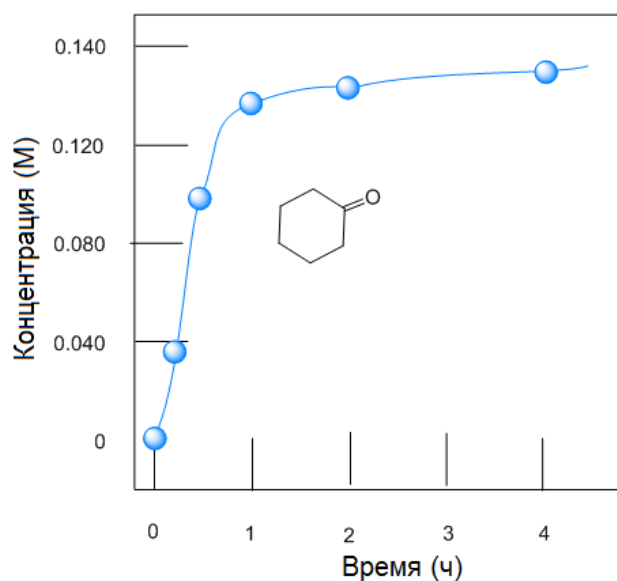
Также в качестве катализатора окисления различных типов углеводородами пероксидами было исследовано соединение **7**. Комплекс **7** активен в окислении циклогексана пероксидом водорода. Реакция приводит к образованию

циклогексилгидропероксида, который легко восстанавливается до смеси циклогексанола и циклогексанона избытком твёрдого  $\text{PPh}_3$  (рисунок 3.74). Суммарный выход оксигенатов через 2 ч при  $60^\circ\text{C}$  достигает 0.091 М (20% в пересчёте на исходный циклогексан), при этом катализатор **7** практически полностью инертен при добавлении сокатализатора  $\text{HNO}_3$  (рисунок 3.74, кривая 3). Окисление циклогексанола *трет*-бутилгидропероксидом даёт циклогексанон с выходом 36%, хотя при длительном нагревании выход кетона не увеличивается. Это легко объясняется высокой каталитической активностью катализатора, приводящей к относительно быстрому разложению пероксида.



**Рисунок 3.74.** Кинетические кривые циклогексанола (кривая 1) и циклогексанона (кривая 2) при окислении циклогексана (0.46 М) пероксидом водорода (2.0 М, 50 % водный раствор) в присутствии **7** ( $5 \times 10^{-4}$  М) в  $\text{MeCN}$  при  $60^\circ\text{C}$  после восстановления  $\text{PPh}_3$ . Кривая 3 соответствует аналогичной реакции при  $60^\circ\text{C}$  в присутствии  $\text{HNO}_3$  (0.05 М).

На следующем этапе тестировались каталитические свойства соединений **20** и **21** в окислении  $\text{C}_5\text{-C}_8$  циклоалканов пероксидом водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В качестве модельного углеводорода использовали циклогексан. Эксперименты проводились в системе  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  при  $50^\circ\text{C}$  при добавлении трифторуксусной кислоты в качестве сокатализатора (промотора) с последующим анализом реакционных смесей после восстановления циклогексилгидропероксида и оставшегося  $\text{H}_2\text{O}_2$  с помощью  $\text{PPh}_3$ . Данные экспериментов представлены в таблице 3.3. Предкатализатор **21** с гермесквиоксановым скелетом более активен по сравнению с его силесквиоксановым аналогом **20**, что может быть объяснено более выраженными металлическими свойствами германия.



**Рисунок 3.75.** Кинетическая кривая циклогексанона при окислении циклогексанола (0.38 М) T-HYDRO (1.2M) в присутствии **7** ( $5 \times 10^{-4}$  М) в MeCN при 60 °С после обработки PPh<sub>3</sub>.

Для обоих катализаторов **20** и **21** общие выходы продуктов окисления находятся в пределах 9-17% и 12-26% соответственно. Для всех протестированных субстратов окисление протекает с почти линейным ростом выхода продуктов в течение первых 60 мин, а затем скорости реакции замедляются. Максимальные выходы достигаются при ведении реакции в течение 90 мин в случае окисления циклогексана и циклопентана с последующим частичным переокислением образующихся продуктов при более длительном времени ведения реакции, однако окисление циклооктана и циклогептана происходит медленнее, и максимальный выход достигается через 180 мин (рисунки 3.77 и 3.78). В целом, несмотря на возможные реакции переокисления, субстраты все ещё присутствуют в реакционной системе после проведения каталитического процесса, при этом наблюдается хорошая селективность по отношению к основным продуктам окисления. Реакции прекращаются в результате расхода окислителя и/или дезактивации катализатора.

Среди исследованных субстратов наибольшая активность наблюдалась в реакциях окисления циклогептана и циклооктана, катализируемых **21**, с общим выходом продуктов 26 и 25% соответственно. Эти реакции также показывают довольно высокие значения TON (до ~200–210). Полученные значения каталитической активности лучше или сравнимы с другими каталитическими системами на основе полиядерных Cu<sup>II</sup>-соединений [281]. В большинстве случаев в начальный период реакций окисления преимущественно образуются C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> спирты (по сравнению с соответствующими кетонами).

**Таблица 3.3.** Cu-катализируемое окисление циклоалканов C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до соответствующих спиртов и кетонов<sup>a</sup>

№ <sup>z</sup>	Циклоалкан	Время реакции (мин)	Выход (%) <sup>b</sup>			TON
			Спирт	Кетон	Общий <sup>c</sup>	
<b>Предкатализатор 20</b>						
1	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	180	5.5	11.4	16.9	135
2	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	180	8.7	10.2	18.9	151
3	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	90	8.8	3.2	12.0	96
4	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	90	5.1	4.2	9.3	74
<b>Предкатализатор 21</b>						
5	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	180	13.6	11.4	25.0	200
6	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	180	13.9	12.1	26.0	208
7	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	90	13.8	3.4	17.2	138
8	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	90	7.0	4.5	11.5	92

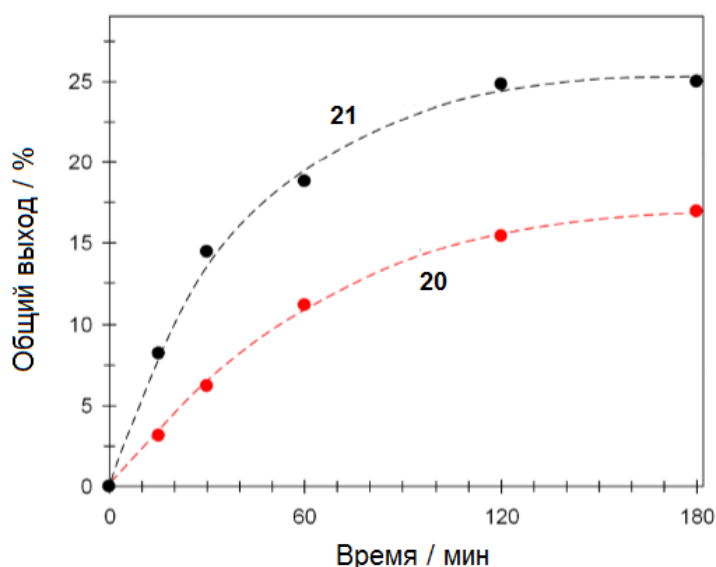
<sup>a</sup> Условия проведения реакций: циклоалкан (1 ммоль), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 ммоль, 50% в H<sub>2</sub>O), Cu-предкатализатор (2.5 μмоль), промотор TFA (0.05 ммоль), 50 °C, CH<sub>3</sub>CN (2.5 мл от общего объема).

<sup>b</sup> (моль продукта/моль циклоалкана) × 100%.

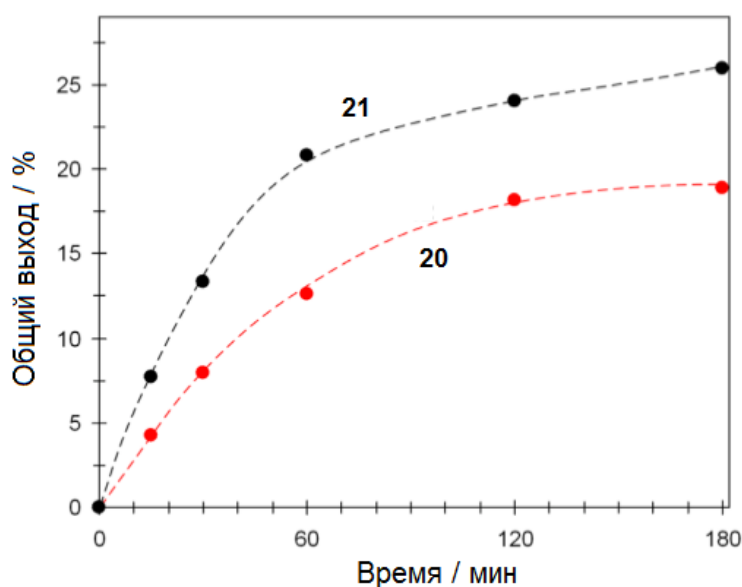
<sup>c</sup> Суммарный выход спирта и кетона; наблюдается хорошая общая селективность (обычно выше 90%) в отношении образования этих двух продуктов, хотя реакции переокисления возможны при более длительном времени реакции.

<sup>z</sup> Оценочные количества промежуточных циклоалкилгидропероксидов, определённых методом Шульпина [393]: 0% (№1 и 2), 5.6% (№ 3), 0.9% (№ 4), 2.2% (№ 5), 1.8% (№ 6), 10.4% (№ 7) и 2.5% (№ 8).

Такой характер реакции свидетельствует об образовании циклоалкилгидропероксидов как промежуточных продуктов в реакциях окисления (таблица 3.3), однако концентрация циклоалкилгидропероксидов со временем снижается, что приводит к образованию в качестве конечных продуктов циклических спиртов и кетонов. Для получения дополнительной информации о возможном типе окислителей в этих реакциях, катализируемых каркасами **20** и **21**, были проведены эксперименты по окислению некоторых модельных алкановых субстратов. В итоге были выявлены различные параметров селективности, которые сходны как для предкатализатора **20**, так и для предкатализатора **21** (таблица 3.4).



**Рисунок 3.77.** Кинетические кривые окисления циклооктана до смеси циклооктанола и циклооктанона  $\text{H}_2\text{O}_2$ , катализируемое **20** и **21** после обработки  $\text{PPh}_3$ . Условия реакции:  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  (1 ммоль),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 ммоль, 50% в  $\text{H}_2\text{O}$ ), предкатализатор  $\text{Cu}$  (2.5 мкмоль), промотор TFA (0.05 ммоль), 50 °C,  $\text{CH}_3\text{CN}$  (до 2.5 мл от общего объема).



**Рисунок 3.77.** Кинетические кривые окисления циклогептана до смеси циклогептанола и циклогептанона  $\text{H}_2\text{O}_2$ , катализируемое **20** и **21** после обработки  $\text{PPh}_3$ . Условия реакции:  $\text{C}_7\text{H}_{14}$  (1 ммоль),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 ммоль, 50% в  $\text{H}_2\text{O}$ ), предкатализатор  $\text{Cu}$  (2.5 мкмоль), промотор TFA (0.05 ммоль), 50 °C,  $\text{CH}_3\text{CN}$  (до 2.5 мл от общего объема).

Для реакций окисления, катализируемых **21**, параметр региоселективности  $\text{C}(1):\text{C}(2):\text{C}(3):\text{C}(4)$  1:6:6:8 (для н-гептанового субстрата), селективность связи  $1^\circ:2^\circ:3^\circ$  1:6:18 (для метилциклогексанового субстрата) и параметр стереоселективности транс/цис 0.9 (для цис-1,2-диметилциклогексана) находятся в пределах типичных значений,



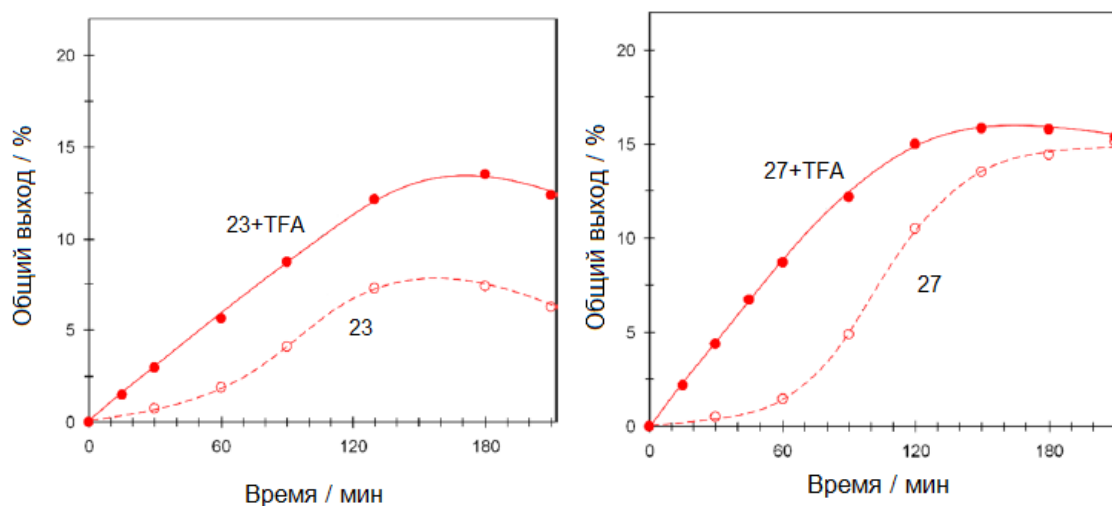
полученных в других катализируемых медью радикальных окислениях углеводородов пероксидом водорода [280].

**Таблица 3.4.** Cu-катализируемая реакция окисление циклоалканов  $C_5-C_8$   $H_2O_2$  до соответствующих спиртов и кетонов<sup>a</sup>

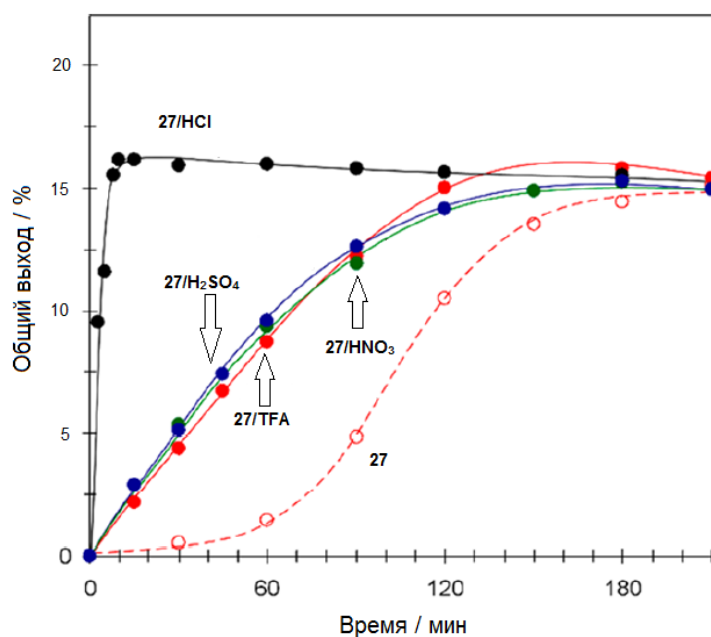
№	Селективность	Катализатор	
		20	21
1	C(1):C(2):C(3):C(4) н-Гептан <i>Региоселективность</i>	1:6:6:7	1:6:6:8
2	1°:2°:3° МСН	1:6:19	1:6:18
3	3°:2° Адамантан	3.5	3.2
4	транс/цис 1,2-МСН	0.9	0.9

<sup>a</sup> Условия реакции аналогичны окислению циклооктана и циклогептана. Время реакции – 3 ч. Параметр C(1):C(2):C(3):C(4) представляет собой относительную нормированную (рассчитанную с учётом числа атомов водорода у каждого атома углерода) реакционную способность атомов водорода при атомах углерода 1, 2, 3 и 4 цепи н-гептана. Параметр 1°:2°:3° представляет собой относительную нормированную реакционную способность атомов водорода при первичном, вторичном и третичном атомах углерода метилциклогексана и изооктана. Параметр транс/цис представляет собой соотношение изомеров трет-спиртов с взаимной транс- и цис-ориентацией метильных групп, образующихся при окислении цис- и транс-1,2-диметилциклогексана. Все параметры были измерены после восстановления реакционных смесей трифенилфосфином перед ГХ-анализом и были рассчитаны исходя из соотношения изомерных спиртов.

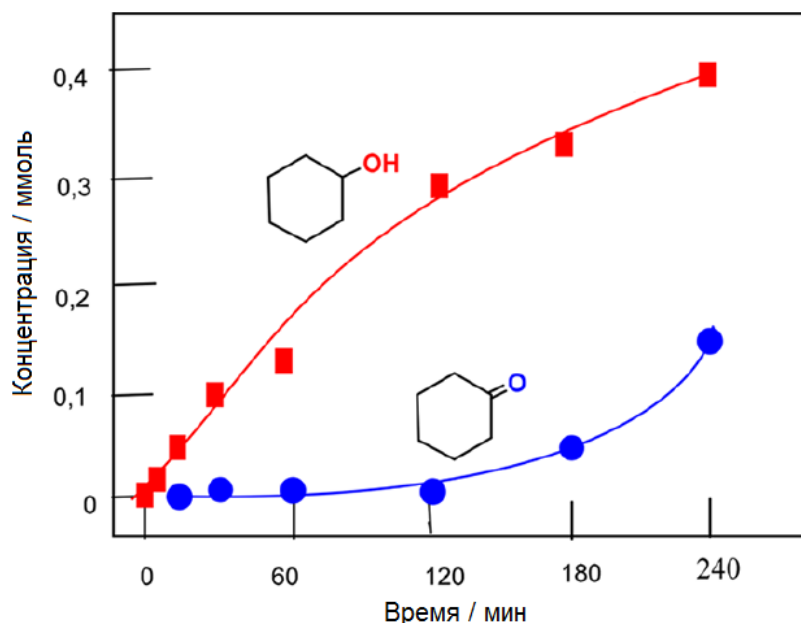
Также был проведён каталитический скрининг каркасов  $Cu_4Cs_4$  **23** и  $Cu_4Rb_4$  **27**, имеющих схожую геометрию. По всей видимости, этот факт объясняет и то, что были получены схожие кинетические кривые окисления циклогексана под действием  $H_2O_2$  (рисунок 3.78), но с бóльшей каталитической активностью в случае соединения **27**. В этой связи соединение **27** было выбрано для катализа других реакций окисления. Стоит добавить, что окисление циклогексана под действием **27** может проходить и без добавления кислоты как сокатализатора, что не всегда достижимо при катализе на медьсодержащих координационных соединениях [280]. Тем не менее, использование кислотных сокатализаторов приводит к ускорению реакции (рисунок 3.79).



**Рисунок 3.78.** Кинетические кривые окисления циклогексана до смеси циклогексанола и циклогексанона  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии **23** и **27** и добавлении/отсутствии TFA после обработки  $\text{PPh}_3$ . Условия реакции:  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (1 ммоль),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 ммоль, 50% в  $\text{H}_2\text{O}$ ), Cu-предкатализатор (2.5 мкмоль), промотор TFA (0.05 ммоль), 50 °С,  $\text{CH}_3\text{CN}$  (до 2.5 мл от общего объема).



**Рисунок 3.79.** Кинетические кривые окисления циклогексана до смеси циклогексанола и циклогексанона  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии **27** и добавлении того или иного кислотного сокатализатора после обработки  $\text{PPh}_3$ . Условия реакции:  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (1 ммоль),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 ммоль, 50% в  $\text{H}_2\text{O}$ ), Cu-предкатализатор (2.5 мкмоль), кислотный промотор (0.05 ммоль), 50 °С,  $\text{CH}_3\text{CN}$  (до 2.5 мл от общего объема). Кривые: TFA – красная, HCl – чёрная,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – синяя,  $\text{HNO}_3$  – зелёная. Пунктирная кривая – без добавления сокатализатора.

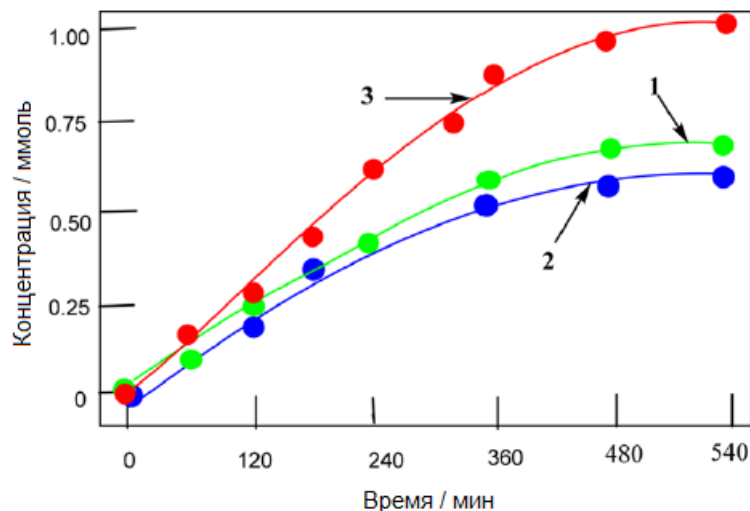


**Рисунок 3.80.** Кинетические кривые окисления циклогексана до смеси циклогексанола (красная кривая) и циклогексанона (синяя кривая)  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии **27** после обработки  $\text{PPh}_3$ . Условия реакции:  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (1.1 ммоль),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 ммоль, 50% в  $\text{H}_2\text{O}$ ), предкатализатор **27** (1.25  $\mu\text{моль}$ ),  $\text{HNO}_3$  (0.125 ммоль), 50 °С,  $\text{CH}_3\text{CN}$  (до 2.5 мл от общего объема).

В качестве сокатализаторов были взяты  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (TFA), демонстрирующие схожие результаты (рисунок 3.79) при окислении циклогексана с максимальным общим выходом оксигенатов 16%. При изменении загрузки промотора до 125  $\mu\text{моль}$  ( $\text{HNO}_3$ ) выход оксигенатов в реакции с  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  существенно увеличивается и составляет 45% (рисунок 3.80). Примечательно, что при использовании  $\text{HCl}$  в качестве промотора (рисунок 3.79) наблюдалось значительное увеличение скорости окисления циклогексана – реакция завершается в течение 10 минут, давая выход оксигенатов 16.5%. Можно предположить, что ускорение реакции связано со способностью ионов  $\text{Cl}^-$  координировать медные сайты или обеспечивать дополнительную стабилизацию оксо/пероксоинтермедиатов [280;281].

Также было исследовано окисление циклопентана, циклогептана и циклооктана с использованием **14** в качестве катализатора, в том числе в присутствии промотора (TFA). При окислении  $\text{C}_7\text{H}_{14}$  и  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  общий выход соответствующих спиртов и кетонов составил 17% и 18% соответственно (условия реакций аналогичны указанным в таблице 3.3). Однако в случае окисления  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  выход циклопентанола и циклопентанона составил только 8%. Для всех субстратов реакции протекают также и в отсутствие промотирующей кислоты (TFA), однако выходы оксигенатов в этом случае ниже. Несмотря на обнаружение переокисления в некоторых случаях при длительном ведении реакции, общая селективность по основным субстратам в первые часы реакции обычно составляет

не менее 90%. За исключением реакции с  $C_5H_{10}$ , суммарные выходы продуктов, достигаемые при использовании катализатора **27**, сравнимы с выходами, наблюдавшимися для других каталитических систем на основе меди [280;281].



**Рисунок 3.81.** Кинетические кривые окисления циклогексанона (кривая 1), 2-гептанона (кривая 2) и ацетофенона (кривая 3) в присутствии **27** после обработки  $PPh_3$ . Условия реакции: спирт (1.25 ммоль), T-HYDRO (3.8 ммоль, 70% в  $H_2O$ ), предкатализатор **27** (2.5  $\mu$ моль), 50 °С,  $CH_3CN$  (до 2.5 мл от общего объема).

Также был проведён каталитический скрининг **27** в реакции окисления спиртов (фенилэтанол, циклогексанол и 2-гептанол) с использованием T-HYDRO (рисунок 3.81). Выход ацетофенона составляет 80%, другие кетоны образуются с меньшими выходами. Важно подчеркнуть, что реакции не требуют добавления кислотных сокатализаторов.

### 3.3.2 Теоретическая оценка каталитических свойств Си-силсесквиоксанов в реакциях окисления алканов

Наблюдающаяся эффективность Си-силсесквиоксанов в каталитических реакциях окисления пероксидами делает привлекательным проведение систематической оценки их активности. Ранее было показано, что 2-(диметил)этоксилаты олова(II) проявляют ожидаемую активность ионных пар и каталитическую активность в образовании полиуретанов [282]. Активность ионных пар олова(II) оценивали как площадь молекулярной поверхности, соответствующую межмолекулярным взаимодействиям  $Sn \cdots X$  в кристаллических структурах. Точно также можно провести скрининг медных сайтов, окруженных силсесквиоксановыми фрагментами в контексте каталитической активности. Хотя нет точной возможности оценить влияние вращения органических заместителей, однако, несомненно, можно установить либо полное экранирование атома некоторыми

молекулами растворителя, либо наличие хотя бы частично доступной атомной поверхности (рисунок 3.82).

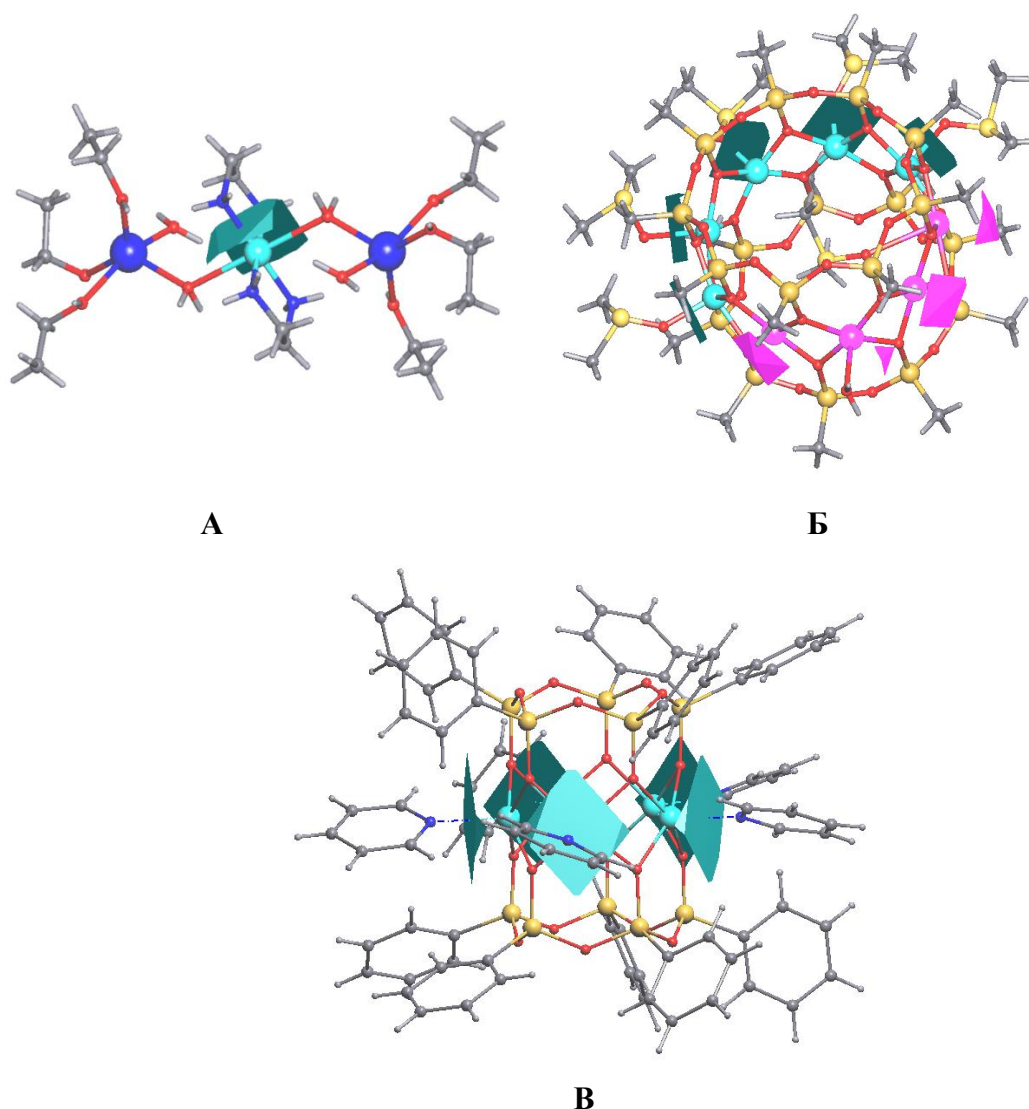
**Таблица 3.5.** Характеристики взаимодействий Cu-лиганд и Cu...X в кристаллах некоторых катализаторов окисления циклогексана<sup>a</sup>

Кол-во Cu сайтов	Лиганд(ы)	Выход, %	S(Cu...X), Å <sup>2</sup>	S(Cu-L), Å <sup>2</sup>	S (все Cu), Å <sup>2</sup>	S(sum), Å <sup>2</sup>	Ссылка
Cu <sub>1</sub>	En, H <sub>2</sub> O	20	0	9.2-10.0 (En) 3.1-3.2 (H <sub>2</sub> O)	0	18.4-20.0 6.2 – 6.4	Соед. 7
Cu <sub>6</sub>	Bipy	85	0 – 1.3	10.4	3.9	24.7	[54]
Cu <sub>6</sub>	Phen	83	0.1-2.9	11.1	5.2	27.4	
Cu <sub>6</sub>	Bathophen	65	0	12.2	0.0	24.4	
Cu <sub>9</sub>	DMSO	77	0 – 4.1	3.6 - 5.1	18.0	44.4	[33]
Cu <sub>5</sub>	Bipy	20	0 – 2.5	10.2 – 11.3	3.1	33.9	[64]
Cu <sub>9</sub>		21	0 – 2.9	0	8.3	8.3	[31]
Cu <sub>5</sub>	Py	50	0	6.0 – 6.1	0	30.4	[50]
Cu <sub>6</sub>		25	0 – 3.3	0	5.0	5.0	[55]
Cu <sub>4</sub>	EtOH	26	0	4.0	0	8.0	[53]
Cu <sub>4</sub>	Phen		0 – 3.1,	10.7	11.0	32.4	Соед. 1 и 2
Cu <sub>5</sub>			0 – 2.8	10.5	5.6	26.6	
Cu <sub>2</sub>		85	6.5 - 6.6	0	13.1	13.1	[53]
			7.5	0	15	15	

<sup>a</sup> Кристаллические структуры катализаторов взяты из Кембриджской базы кристаллографических данных [284]. Учитывались только преимущественно заселённые части неупорядоченных фрагментов. Дескрипторы Вороного атомов меди были рассчитаны и показаны с помощью пакета TOPOS [217]. Метод анализа многогранников Вороного был выбран среди нескольких альтернативных, поскольку он быстрый, надёжный, применимый к любой кристаллической структуре и способный различать и количественно оценивать внутри- и межмолекулярные взаимодействия автоматически [285]. Кроме того, существует полуколичественная корреляция между атомными и молекулярными дескрипторами в представлениях Вороного и Бейдера [282;286;287].

Были проанализированы медьсилескквиоксаны с доказанной каталитической активностью в окислении циклогексана с помощью H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и проведено сопоставление выходов реакции с некоторыми геометрическими характеристиками, такими как площадь экранирования [S(Cu...X)] на единицу межмолекулярного взаимодействия Cu...X или связь Cu-L (при условии, что такая связь присутствовала в структуре, где L = DMSO, Py, bipy, phen или En). Дополнительно были рассчитаны суммарные площади экранирования [S(sum)] для всех атомов металла в оксокластере (таблица 3.5). Установлено, что подавляющее

большинство высокоактивных комплексов (выход > 60 %) содержат легкодоступные атомы металлов, например:  $S(\text{Cu}\cdots\text{X}) = 4\text{--}7 \text{ \AA}^2$  в  $\text{Cu}_2$  катализаторе, проявляющем наибольшую активность (таблица 3.5). Соответствующая площадь для соединений с низкой активностью (выход около 20%) составляет  $S(\text{Cu}\cdots\text{X}) < 2,5 \text{ \AA}^2$ , однако промежуточные значения площади экранирования  $S(\text{Cu}\cdots\text{X}) = 3\text{--}9 \text{ \AA}^2$  установлены как для высокоактивных, так и для среднеактивных катализаторов, что условно можно отнести к разной устойчивости и вращению органических заместителей.



**Рисунок 3.82.** Атомная поверхность атомов меди, экранированная связями Cu-L (синий) и взаимодействиями Cu $\cdots$ X (пурпурный) в кристаллических структурах **7** (А),  $\text{Cu}_9$  (Б) [33] и  $\text{Cu}_5$  (В) [50], оценённая из анализа многогранников Вороного.

Несмотря на то, что все атомы металлов оказались полностью экранированы молекулами пиридина в силсесквиоксane  $\text{Cu}_5$  (рисунок 3.82, В), его каталитическая активность оказалась относительно высокой – 50%. Принимая во внимание, что пиридин является

слабосвязанным лигандом, мы предполагаем, что отщепление координированной молекулы пиридина создает  $6 \text{ \AA}^2$  атомной поверхности, доступной для других субстратов. Это значение того же порядка, что и  $6,5\text{—}7,5 \text{ \AA}^2$ , наблюдавшееся для взаимодействий Cu-bipy (Cu-phen или Cu-bathophen) в [54] (выход 60–85%), или  $10 \text{ \AA}^2$  для En в **7** (выход 20%). Таким образом, стереоатомная модель молекулярного описания применительно к кристаллическим структурам [288;289] может быть использована для оценки атомного экранирования в катализаторах на основе металлов, показывающая чёткую корреляцию с каталитическими свойствами. Это позволяет в будущем рационально подходить к синтезу полиядерных каркасных силсесквиоксидов, которые могли бы обладать высокой каталитической активностью.

### *3.3.3 Исследование каталитических свойств Си-силсесквиоксидов в реакции окислительного гидрокарбокислирования циклоалканов*

Соединения **23** и **27** были использованы как предкатализаторы реакции гидрокарбокислирования циклоалканов. В общем виде схема реакции заключается во взаимодействии циклоалкана  $C_nH_{2n}$  с угарным газом, водой как источником гидроксил-анионов и пероксодисульфатом калия в качестве окислителя. Это приводит к удлинению углеродной цепи с образованием циклоалканкарбокислой кислоты  $C_nH_{2n-1}COOH$  как основного продукта реакции [290]. Нужно отметить, что реакция гидрокарбокислирования возможна и без использования металлосодержащих катализаторов, однако выход целевой кислоты в этом случае не превышает 12% [291].

В результате каталитического скрининга было показано, что **27** имеет бóльшую активность, чем **23** (таблица 3.6). В реакцию могут быть введены  $C_5\text{--}C_8$  циклоалканы (циклопентан, циклогексан, циклогептан и циклооктан) и выход соответствующих  $C_6\text{--}C_9$  циклоалканкарбокислых кислот достигает 38% (таблица 3.6). Побочная реакция – образование спиртов и кетонов за счёт частичного окисления циклоалкана – происходит лишь в незначительной степени.

В присутствии **23** наиболее реакционноспособными субстратами оказались циклопентан и циклогексан, давая соответствующие кислоты с выходами до 38 % (таблица 3.6). Кроме того, было установлено образование в небольших количествах побочных продуктов – кетонов и спиртов (выход 0.5–2.2%). При переходе к более тяжёлым циклоалканам (циклогептан и циклооктан) выходы кислот снижаются: циклогептанкарбокислая кислота – выход 22.4%, циклооктанкарбокислая кислота – выход 8.9%, при этом увеличивается выход соответствующих кетонов и спиртов,

особенно в случае циклоктана. Можно предположить, что механизм реакции аналогичен тому, что были описаны ранее в научной литературе [291-292].

**Таблица 3.6.** Cu-катализируемое гидрокарбокислирование циклоалканов C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub><sup>a</sup>

Циклоалкан	Cu-катализатор	Выход (%) <sup>b</sup>			
		Циклоалкан-карбоксильная кислота	Кетон	Спирт	Суммарный выход
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	<b>27</b>	26.4	2.2	0.6	29.2
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	<b>27</b>	37.8	1.4	0.5	39.7
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	<b>27</b>	22.4	8.2	3.4	34.0
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	<b>27</b>	8.9	9.4	6.0	24.3
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	<b>23</b>	26.2	2.2	0.9	29.3
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	<b>23</b>	35.7	1.1	0.3	37.1

<sup>a</sup> Условия реакции: **23** или **27** (2.5  $\mu$ моль), циклоалкан (1 ммоль), H<sub>2</sub>O (2 мл)/MeCN (4 мл), CO (20 атм), K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (1.5 ммоль), 4 ч, 60 °C, автоклав.

<sup>b</sup> Выходы реакций были определены ГХ-анализом.

### 3.3.4 Исследование каталитических свойств Cu-силсесквиоксана в реакции

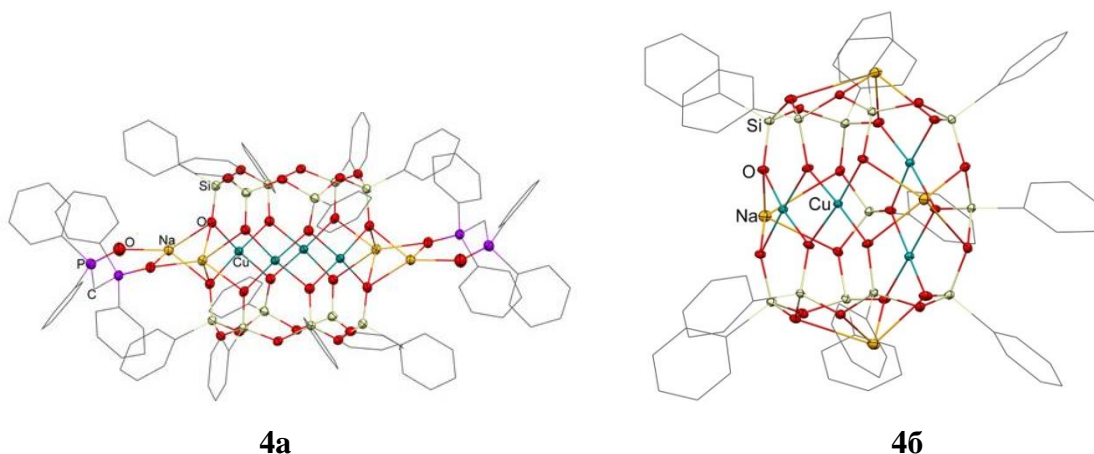
#### С-О арилирования Чана-Эванса-Лама

Как было показано в обзоре литературы (раздел 2.3), реакция Чана-Эванса-Лама стала популярным и удобным методом получения С–Х соединений с использованием медьсодержащих катализаторов, при этом Cu<sup>II</sup>-силсесквиоксаны никогда не использовались как катализаторы этой реакции.

Ранее в литературе было показано, что TMEDA-содержащий комплекс меди [Cu(OH)(TMEDA)]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> катализирует реакции кросс-сочетания, а именно: а) сочетание арилбороновых кислот с имидазолами без добавления основания [293]; б) образование связи фосфор–углерод оксифункционализацией фосфин-боранов с арилзамещенными алкинами [294]; в) региоселективное 2-арилирование 5-замещённых тетразолов бороновыми кислотами [295]. Таким образом, соединения **3** и **4**, содержащие в своём составе лиганд TMEDA, были привлекательными кандидатами-катализаторами для О-арилирования бензойных кислот по Чану-Эвансу-Ламу. Чтобы расширить круг

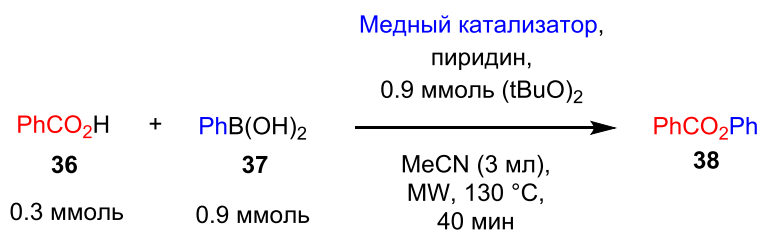


катализаторов, были взяты:  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -силсесквиоксан **4a** (рисунок 3.83), содержащий также окисленную форму 1,1-бис-(дифенилфосфино)метана ( $\text{dppmO}_2$ ) [53], а также  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -силсесквиоксан **4b** [46], не содержащий дополнительных органических лигандов, и простые соли меди (таблица 3.7).



**Рисунок 3.83.** Молекулярная структура комплекса  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -силсесквиоксана **4a** с  $\text{dppmO}_2$  (слева); молекулярная структура комплекса  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -силсесквиоксана **4b** (справа). Цветовой код: O – красный, Si – жёлтый, Na – тёмно-жёлтый, P – фиолетовый, Cu – бирюзовый. Атомы водорода не показаны для наглядности.

Кроме того, ранее описанные способы прямого сочетания бензойных и бороновых кислот имеют некоторые ограничения, такие как: а) высокая загрузка катализатора (до 40 мол. % в пересчёте на Cu) [128]; б) значительное время реакции (12-24 ч); в) необходимость использования избытка основания [296;297]; стехиометрических количеств связующих агентов [297] или стехиометрических количеств солей серебра в качестве окислителя [298].



**Рисунок 3.84.** Схема О-арилрования бензойной кислоты **36** в условиях реакции Чана-Эванса-Лама.

В качестве базовых условий синтеза, проводившегося в условиях микроволнового излучения, были выбраны бензойная кислота **36** и фенилбороновая кислота **37** в течение 40 мин с использованием ди-трет-бутилпероксида ( $t\text{BuO}$ )<sub>2</sub> (в качестве недорогого окислителя, ранее уже использовавшегося в реакциях Чана-Эванса-Лама [299;300]), и

пиридина (в качестве основания) при 130 °С в MeCN (рисунок 3.84). Поскольку было заранее неизвестно, будет ли в ходе оптимизации ди-трет-бутилпероксид разлагаться и окислять **37** в ходе реакции, оба реагента добавляли порциями (см. раздел 5).

На первом этапе была проверена каталитическая активность 20 мол. % Cu(OTf)<sub>2</sub>, использование которого в этой реакции уже было исследовано [128]. При добавлении ещё 3.5 экв. пиридина конверсия бензойной кислоты **36** составила лишь 42% (таблица 3.7, опыт 1). Затем был взят другой типичный для реакции Чана-Эванса-Лама катализатор – ацетат меди (II). При варьировании загрузки катализатора и пиридина (таблица 3.7, опыты 2-4) было установлено, что выход сложного эфира **38** составляет 84% при загрузке 20 мол. % Cu(OAc)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O и 3.5 экв. пиридина при почти полной конверсии кислоты (таблица 3.7, опыт 5). Снижение загрузки катализатора существенно снижает конверсию бензойной кислоты (таблица 3.7, опыты 6-7). Кроме того, снижение количества фенолбороновой кислоты **37** и окислителя до 2.5 экв. привело к снижению выхода продукта (71%, таблица 3.7, опыт 8). При переходе к Cu<sup>II</sup>-силсесквиоксану **3** с загрузкой 20 мол. % по меди и 1 экв. пиридина выход **38** составил 79% при конверсии **36**, близкой к количественному (таблица 3.7, опыт 9). Снижение загрузки катализатора **3** до 15 мол. % снижает конверсию бензойной кислоты (67%, таблица 3.7, опыт 10), однако это показывает, что катализатор **3** более активен, чем Cu(OAc)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O (таблица 3.7, опыты 7 и 10). Так как соединение **4** уже содержит в своём составе пиридин, его тестировали без добавления пиридина в реакцию, однако выход **38** составил всего 30%. Использование же 15 мол. % (в пересчёте на Cu) каркаса **4a** [53] и 1 экв. пиридина даёт сложный эфир **38** с выходом 84% (таблица 3.7, опыт 12). Более того, и при 10 мол. % по меди **4a** активен как катализатор (выход 80%, таблица 3.7, опыт 13). Увеличение же загрузки **4a** до 20 мол. % лишь слегка увеличивает выход **38** – до 86% (таблица 3.7, опыт 14). Замена пиридина на кофеин или триэтиламин при использовании **4a** существенно снижает конверсию **36** (таблица 3.7, опыты 15-17). Уменьшение загрузки пиридина до 0.5 экв. в случае **4a** также приводит к существенному снижению конверсии бензойной кислоты (таблица 3.7, опыт 18). Cu<sup>II</sup>-силсесквиоксан **4b** [46] имеет очень слабую каталитическую активность (таблица 3.7, опыт 20).

Стоит отметить, что оптимизация условий реакции с использованием микроволновой активации и Cu<sup>II</sup>-силсесквиоксанов в качестве катализаторов позволила успешно преодолеть вышеупомянутые недостатки в реакции О-арилрования по Чану-Эвансу-Ламу – высокую загрузку катализатора, длительное время реакции и использование избытка основания.

Таблица 3.7. Оптимизации реакции О-арилрования бензойной кислоты.

Номер опыта	Тип Cu катализатора	Загрузка катализатора (моль % по Cu)	Кол-во экв. пиридина	<b>Выход эфира 38, %</b> (Конверсия <b>36, %</b> ) <sup>4, §</sup>
1	Cu(OTf) <sub>2</sub>	20	3.5	(42)
2	Cu(OAc) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	15	3.5	(85)
3	Cu(OAc) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	10	3.5	(59)
4	Cu(OAc) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	20	1	(89)
5	Cu(OAc) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	20	3.5	<b>84</b> (98)
6 <sup>▼</sup>	Cu(OAc) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	10	3.5	<b>59</b> (63)
7	Cu(OAc) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	15	1	(58)
8 <sup>□</sup>	Cu(OAc) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	20	3.5	<b>71</b>
9	<b>3</b>	20	1	<b>79</b> (99)
10	<b>3</b>	15	1	(67)
11	<b>4</b>	20	-	<b>30</b>
12	<b>4a</b>	15	1	<b>84</b> (99)
13	<b>4a</b>	10	1	<b>80</b> (95)
14	<b>4a</b>	20	1	<b>86</b> (99)
15	<b>4a</b>	15	3.5 <sup>¶</sup>	(42)
16	<b>4a</b>	15	3.5 <sup>&amp;</sup>	(24)
17	<b>4a</b>	15	1 <sup>•</sup>	(49)
18	<b>4a</b>	15	0.5	(79)
19 <sup>∂</sup>	<b>4a</b>	15	1	(50)
20	<b>4b</b>	15	1	<b>22</b>

<sup>4</sup>: Выходы сложного эфира **38** выделены жирным шрифтом. В скобках указаны значения конверсии бензойной кислоты **36**.

<sup>§</sup>: Конверсия превращения бензойной кислоты определена с помощью ВЭЖХ анализа.

<sup>▼</sup>: 4 экв. (1.2 ммоль) (tBuO)<sub>2</sub>.

<sup>□</sup>: 0.75 ммоль (tBuO)<sub>2</sub> и 0.75 ммоль PhB(OH)<sub>2</sub>.

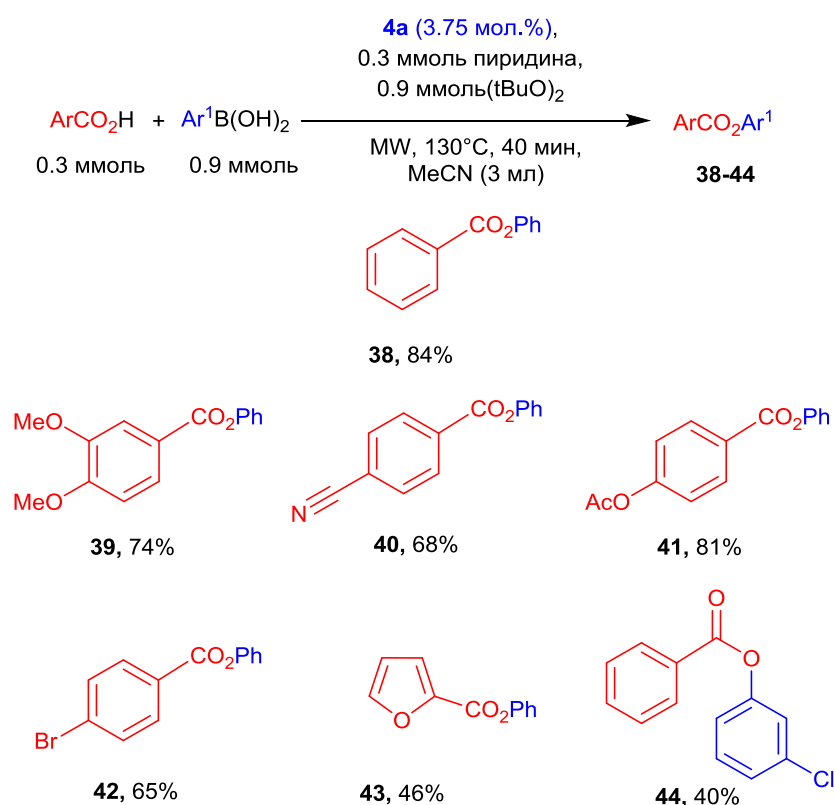
<sup>¶</sup>: 1.05 ммоль кофеина вместо пиридина.

<sup>&</sup>: 1.05 ммоль Et<sub>3</sub>N вместо пиридина.

<sup>•</sup>: 0.3 ммоль кофеина вместо пиридина.

<sup>∂</sup>: (MeO)<sub>2</sub>CO вместо MeCN.

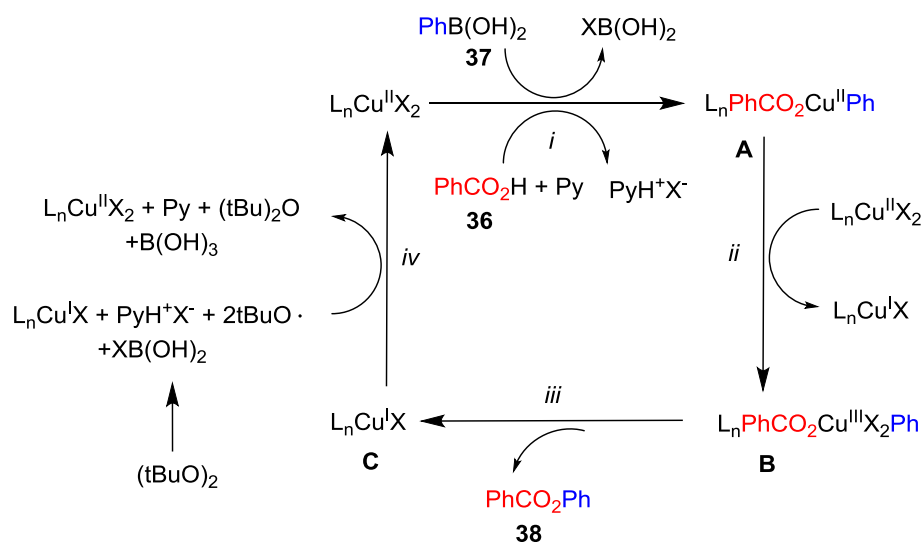
Затем был проведён каталитический скрининг соединения **4a** в реакции О-арилрования по Чану-Эвансу-Ламу с использованием различных бензойных и арилбороновых кислот (рисунок 3.85). Использование 3,4-диметоксибензойной кислоты даёт соответствующий эфир **40** с выходом 74%. Для субстратов с электроноакцепторными группами, такими как циано и ацетат, реакция также оказалась эффективной, с выходом сложных эфиров **46** и **47** 68% и 81% соответственно (рисунок 3.85). Использование 4-бромбензойной кислоты даёт соответствующий эфир **43** с выходом 65%. Интересно, что, несмотря на жёсткие условия реакции (130°C, (tBuO)<sub>2</sub>), сложный эфир **44**, содержащий чувствительное фурановое кольцо, был получен с выходом 46%. Наконец, замена фенилбороновой кислоты на 3-хлорфенилбороновую кислоту даёт соответствующий эфир **45** с выходом 40%.



**Рисунок 3.85.** Скрининг каталитической активности **4a** с различными замещёнными бензойными кислотами и арилбороновыми кислотами. Выходы продуктов соответствуют выделенным чистым соединениям из реакционной смеси.

Согласно опубликованным данным о деталях превращений в реакции Чана-Эванса-Лама [131;132], можно предположить следующий механизм этерификации карбоновых кислот бороновыми кислотами (рисунок 3.86): на первой стадии (i) происходит трансметаллирование координационного соединения меди с бороновой кислотой **37** и карбоновой кислотой **36** с образованием промежуточного соединения **A**; затем (ii)

промежуточное соединение **A** окисляется другим координационным соединением меди (II) с образованием  $\text{Cu}^{\text{III}}$ -содержащего интермедиата **B**; на третьей стадии (*iii*) происходит восстановительное элиминирование **38** с образованием  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -интермедиата **C**; на последней стадии (*iv*) замыкается каталитический цикл в результате окисления интермедиата **C** ди-трет-бутилпероксидом ( $t\text{BuO}$ )<sub>2</sub>.



**Рисунок 3.86.** Предполагаемый механизм реакции синтеза сложных эфиров карбоновых кислот.

Чтобы сравнить эту каталитическую реакцию с литературными данными, были рассчитаны значения параметры TON и TOF для получения сложного эфира **38** (таблица 3.8).

**Таблица 3.8.** Сравнение значений TON и TOF для различных медных катализаторов в реакции арилирования карбоновой кислоты на основании литературных данных.

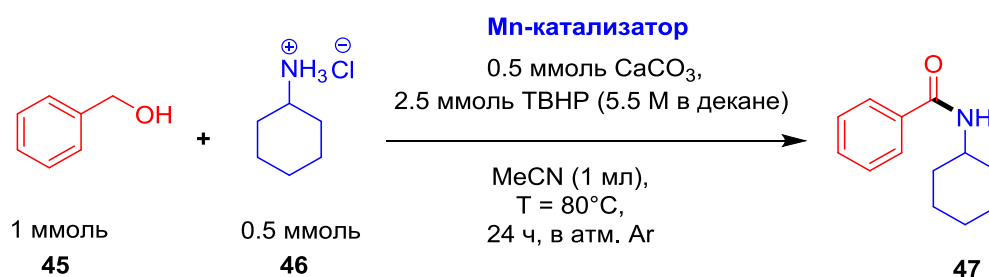
Номер	Тип <b>Cu</b> катализатора	TON <sup>a</sup>	TOF <sup>b</sup> (ч <sup>-1</sup> )	Ссылка
1	$\text{Cu}(\text{OTf})_2$	$\leq 2.4$	$\leq 0.2$	[128]
2	$\text{Cu}(\text{OTf})_2 + [\text{Ag}_2\text{CO}_3]$	$\leq 3.5$	$\leq 1.8$	[298]
3	<b>3</b>	$\leq 4$	$\leq 6$	-
4	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\leq 4.2$	$\leq 6.3$	-
5	$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	$\leq 6.1$	$\leq 0.6$	[296]
6	<b>4a</b>	$\leq 8$	$\leq 12$	-

<sup>a</sup>TON = (ммоль сложного эфира)/(ммоль атомов меди); <sup>b</sup>TOF=TON/(время реакции)

Реакции, катализируемые  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ , требующие либо 40 мол.% катализатора, либо 20 мол.% при добавлении 2 экв. карбоната серебра (I), дают значения TON до 2.4 и 3.5, и значения TOF до 0.2 и 1.8 соответственно (таблица 3.8, № 1 и 2). Реакция, катализируемая  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , показывает более высокие значения TON и TOF (таблица 3.8, № 4), однако при использовании металл-органического координационного полимера (MOF)  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  в качестве катализатора получаются значения TON до 6.1 (таблица 3.8, № 5). Каркас **3** немного менее эффективен, чем обычный ацетат меди (таблица 3.8, № 3). Однако **4a** даёт самые высокие значения TON и TOF по сравнению со всеми ранее использовавшимися медьсодержащими катализаторами (таблица 3.8, № 6).

### 3.3.5 Исследование каталитических свойств Mn-силсесквиоксанов в реакции окислительного амидирования спиртов и альдегидов

Принимая во внимание важность развития методов реакции амидирования (см. раздел 2.4) [162], а также необходимость перехода к катализаторам из распространённых металлов [162] с учётом исключительной каталитической активности  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -силсесквиоксанов в реакции окислительного амидирования (ОА) при загрузке по металлу до 0.01 мол. % (см. раздел 2.4) [52], представляло интерес также изучение активности Mn-силсесквиоксанов. Оценку каталитических свойств Mn-силсесквиоксанов проводили по реакции между бензиловым спиртом **45** и гидрохлоридом циклогексиламина **46** в условиях, описанных ранее для  $\text{CuO}$  [183] и  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -силсесквиоксанов [52] (рисунок 3.87).



**Рисунок 3.87.** Схема реакции окислительного амидирования бензилового спирта **45** и гидрохлоридциклогексиламина **46** в присутствии различных Mn-катализаторов с образованием амида **47**.

**Таблица 3.9.** Оптимизация реакции окислительного амидирования спирта **46** с гидрохлоридамином **47**.

Номер опыта	Тип <b>Mn</b> катализатора	Загрузка катализатора (моль % по <b>Mn</b> )	Выход амида <b>47</b> , %
1	-	-	11
2 <sup>a</sup>	MnO	2.5	39
3	MnO	5	57
4	MnO <sub>2</sub>	5	54
5	A-MnO <sub>2</sub>	5	59
6	A-MnO <sub>2</sub>	15	60
7	A-MnO <sub>2</sub>	30	34
8	MnO	30	38
9	MOF-Mn(II)-терефталат	5 (7.5% wt)	49
10	MOF-Mn(II)-терефталат	10 (14% wt)	57
11	MOF-Mn(II)-терефталат	20 (32% wt)	39
12	Mn(CO) <sub>5</sub> Br	10	56
13	MnCl <sub>2</sub> безв.	5	43
14	MnCl <sub>2</sub> безв.	20	38
15	Mn(OAc) <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O	5	38
16	Mn(асас) <sub>2</sub> , 1,10-Фенантролин (6 моль %)	5	56
17	Mn(асас) <sub>2</sub>	5	42
18	Mn(асас) <sub>2</sub> , 1,10-Фенантролин (18 моль %)	15	42
19	Mn(асас) <sub>2</sub>	15	53
20	<b>31</b>	2.5	58
21	<b>30</b>	1	56
22	<b>31</b>	5	79
23	<b>30</b>	5	84
24	<b>32</b>	5	45
25	<b>33</b>	5	64
26	<b>34</b>	5	41
27	<b>35</b>	5	43

**Таблица 3.9, продолжение.** Оптимизация реакции окислительного амидирования спирта **46** с гидрохлоридамином **47**.

Номер опыта	Тип <b>Mn</b> катализатора	Загрузка катализатора (моль % по <b>Mn</b> )	Выход амида <b>47</b> , %
28 <sup>b</sup>	<b>30</b>	5	<1
29 <sup>e</sup>	<b>30</b>	5	63
30 <sup>c</sup>	<b>30</b>	5	61
31 <sup>d</sup>	<b>30</b>	5	51
32 <sup>e</sup>	<b>30</b>	5	65
33 <sup>mc</sup>	<b>30</b>	5	39
34 <sup>z</sup>	<b>30</b>	5	33
35 <sup>u</sup>	<b>30</b>	5	26

<sup>a</sup>: время реакции – 4 часа.

<sup>b</sup>: 2.5 ммоль H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) вместо ТВНР (5.5М в декане).

<sup>c</sup>: время реакции – 18 часов.

<sup>c</sup>: 0.75 ммоль ВпОН.

<sup>d</sup>: 2.5 ммоль ТВНР в воде (70%, T-HYDRO©) вместо ТВНР (5.5М в декане).

<sup>e</sup>: PhCN вместо MeCN.

<sup>mc</sup>: EtOAc вместо MeCN.

<sup>z</sup>: 1,4-диоксан вместо MeCN.

<sup>u</sup>: 2 ммоль МСРВА вместо ТВНР (5.5М в декане).

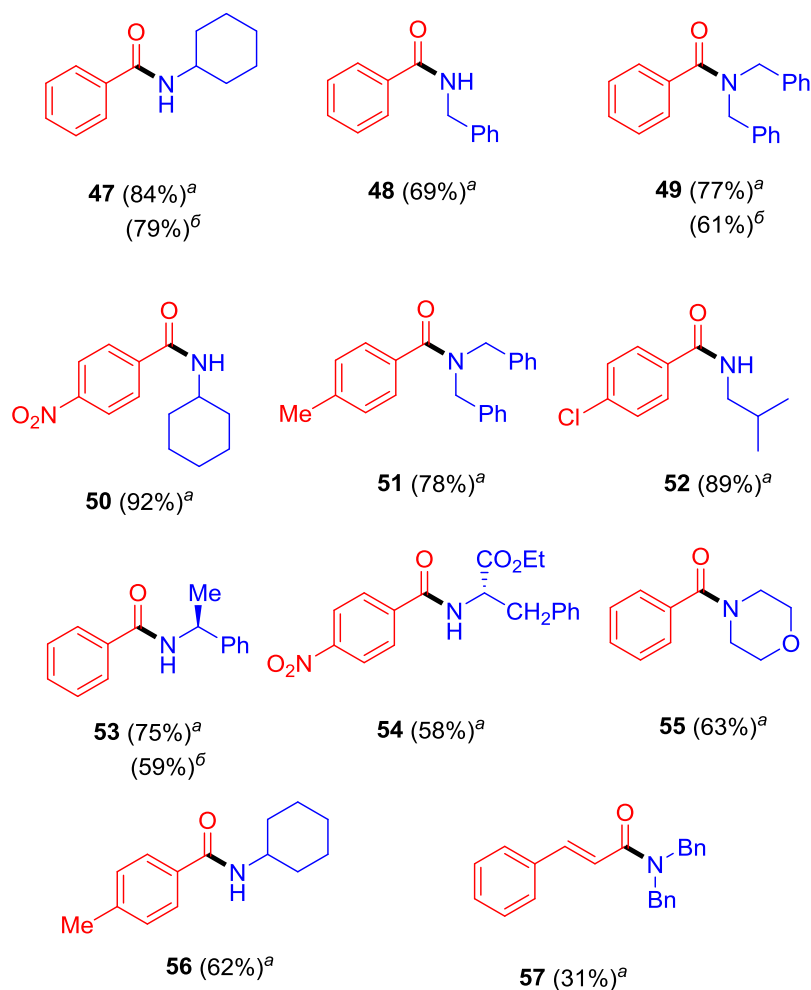
На первом этапе был проведён холостой опыт (таблица 3.9, опыт 1) для того, чтобы убедиться, что используемый в реакции CaCO<sub>3</sub> не содержит примесей оксида меди(II) и оксида железа (III), способных катализировать эту реакцию. Затем при использовании 2.5 мол. % MnO был получен соответствующий бензамид **47** через 4 часа с выходом 39% (таблица 3.9, опыт 2). Увеличение загрузки MnO до 5 мол. % и времени реакции до 24 ч позволило увеличить выход **47** до 57 % (таблица 3.9, опыт 3). При использовании MnO<sub>2</sub> в качестве катализатора вместо MnO выход амида **47** составил 54% (таблица 3.9, опыт 4). Затем был взят аморфный оксид марганца(IV) (A-MnO<sub>2</sub>), который способен катализировать амидирование метиларенов спиртами [194], в результате чего был достигнут более высокий выход **47**, чем для MnO<sub>2</sub> – 59% (таблица 3.9, опыт 5). Стоит отметить, что в публикации о синтезе амидов с помощью ненаправленной C-H активации метиларенов была показана обратная активность для MnO<sub>2</sub> и A-MnO<sub>2</sub> [194]. При увеличении загрузки A-MnO<sub>2</sub> и MnO до 30 мол.% позволило получить соединение **47** с более низкими выходами – 34% и 38% соответственно (таблица 3.9, опыты 6-8). Затем была проведена



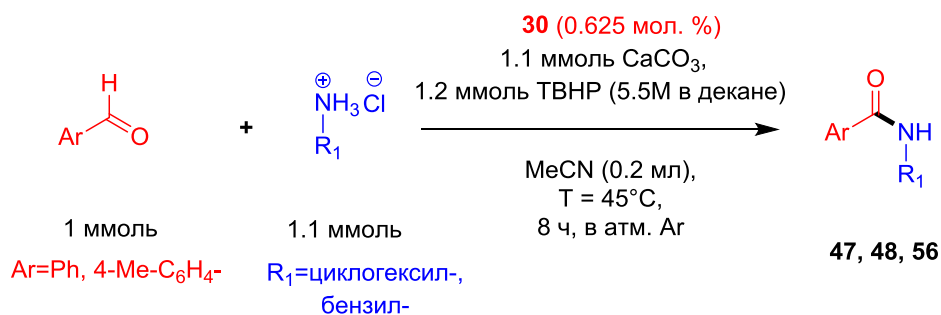
оценка гетерогенной каталитической активности известного 1,4-бензолдикарбоксилата марганца(II) – металл-органического координационного полимера (MOF) (таблица 3.9, опыты 9-11) [301]. Средний выход амида **47** в 57% (при 10 мол. % в пересчёте на Mn или 14% вес.), а также увеличение загрузки, приводящей к уменьшению выхода продукта **47** (таблица 3.9, опыт 11), показало бесперспективность дальнейшего скрининга гетерогенных катализаторов. Однако переход к Mn-силсесквиоксанам позволяет получить удовлетворительный выход амида **47** всего при загрузке 2.5 мольных % катализатора **31** (в пересчёте на атомы Mn, или 0.42 мол. % самого катализатора **31**) (таблица 3.9, опыт 20). Ещё большую активность показал Mn-силсесквиоксан **30**, давая при загрузке в 1 мол. % (в пересчёте на Mn, или 0.25 мол. % самого катализатора **30**) выход **47** 58%. При увеличении загрузки **31** и **30** до 5 мол. % целевой амид **47** был выделен с хорошими выходами – 79% и 84%, соответственно (таблица 3.9, опыты 22 и 23). В то же самое время активность **32** оказалась средней (таблица 3.9, опыт 24). Дальнейшее тестирование Mn-силсесквиоксанов **33-35** показало их более низкую активность по сравнению с соединениями **30** и **31** (таблица 3.9, опыты 25-27). Это может быть связано с присутствием дополнительных N,N-лигандов. Подбор окислителей и растворителей (таблица 3.9, опыты 28, 31-35), снижение времени реакции (таблица 3.9, опыт 29), а также снижение загрузки первичного спирта **45** (таблица 3.9, опыт 30) приводят лишь к снижению выхода бензамида **47**.

Затем была проверена каталитическая активность Mn-силсесквиоксана **30** на различных субстратах (рисунок 3.88). Было установлено, что бензиловый спирт **45** успешно реагирует с первичными и вторичными аминами с образованием амидов **48**, **49**, **53** и **55** со средними и хорошими выходами. Также реакция с аминами, содержащими электронодонорные группы, такие как Me-, Cl- в пара-положении, позволяет получить целевые амиды **51**, **52** и **56** с хорошими выходами (рисунок 3.88). Реакция 4-нитрозамещенного бензинового спирта приводит к амидам **50** и **54** с отличным и средним выходами соответственно. Интересно, что неароматический спирт также может реагировать в этих условиях, давая **57** с выходом 31% (рисунок 3.88).

Кроме того, представляло интерес выяснить, можно ли применить условия реакции ОА, катализируемой марганцем, к альдегидным субстратам. Известно, что вторичные амины способны реагировать с ароматическими альдегидами в отсутствие какого-либо катализатора [140, с. 12054], поэтому в реакции ОА использовались соли первичных аминов. Были выбраны условия ОА в соответствии с методикой, первоначально разработанной для системы AgIO<sub>3</sub>/CuI (рисунок 3.89) [164].

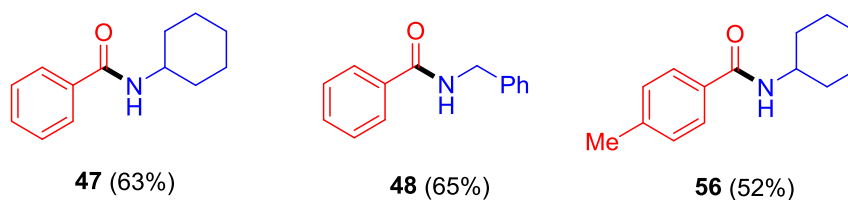


**Рисунок 3.88.** Синтезированные амиды **47-57**. В скобках указаны выходы выделенных амидов; а) катализатор **30** (1.25 мол. %); б) катализатор **31** (0.83 мол. %); условия реакции: 1 ммоль спирта, 0.5 ммоль гидрохлоридамина, Mn-катализатор (6.25  $\mu$ моль в случае **30**; 4.17  $\mu$ моль в случае **31**), 0.5 ммоль CaCO<sub>3</sub>, 2.5 ммоль ТВНР (0.45 мл, 5.5M в декане), 1 мл MeCN, T = 80 °C, 24 ч., в атм. Ar.



**Рисунок 3.89.** Синтез амидов из солей первичных аминов и альдегидов; условия реакции: 1 ммоль спирта, 1.1 ммоль гидрохлоридамина, Mn-катализатор (6.25  $\mu$ моль в случае **30**), 1.2 ммоль CaCO<sub>3</sub>, 1.2 ммоль ТВНР (0.22 мл, 5.5M в декане), 0.2 мл MeCN, T = 45 °C, 8 ч., в атм. Ar.

Низкая загрузка **30** (0.625 мол. %, или 2.5 мол. % в пересчёте на атомы Mn) даёт выход бензамида **47** с выходом 63% (рисунок 3.90), который несколько ниже, чем в случае использования каталитической системы  $\text{AgIO}_3/\text{CuI}$  [164]. Реакция с гидрохлоридбензиламином даёт хороший выход амида **48** (рисунок 3.90), а замещённый бензиловый спирт [(4-метилфенил)метанол **51a**] приводит к умеренному выходу амида **56** (рисунок 3.90).



**Рисунок 3.90.** Синтезированные амиды **47**, **48** и **56** из солей первичных аминов и альдегидов. В скобках указаны выходы выделенных амидов.

## 4. ВЫВОДЫ

- 1) Разработаны синтетические подходы к получению каркасных медь- и марганецсодержащих сил- и гермесквioxанов, в том числе за счёт реакций комплексообразования с донорными N,N-лигандами (1,10-фенантролином, батофенантролином, этилендиамином, тетраметилэтилендиамином). Получено 35 комплексов, структура которых установлена рентгеноструктурными исследованиями.
- 2) Установлены закономерности образования супрамолекулярных ассоциатов каркасными металло-силсесквioxанами. Медьсодержащие комплексы образуют 1D-3D координационные полимеры за счёт «контактов» с участием крупных ионов щелочных металлов (Rb, Cs). Супрамолекулярная организация фенантролинсодержащих комплексов реализуется различными способами:  $\pi$ - $\pi$  стэкинг-взаимодействия фенантролинов приводят к 1D-2D координационным полимерам (для медьсодержащих соединений), либо к димерным ассоциатам (для марганецсодержащих соединений).
- 3) Были подробно изучены структурные перегруппировки и окислительные процессы при синтезе медьсодержащих силсесквioxанов, что позволило направленно получить карбоксилатные производные медьсесквioxанов.
- 4) Показано влияние инкапсулированных агентов (хлорид-аниона и молекулы воды) на закономерности структурообразования медь- и марганецсодержащих силсесквioxановых каркасов.
- 5) Исследована каталитическая активность медьсодержащих сил- и гермесквioxанов в гомогенных реакциях окислительной функционализации углеводородов (в окислении циклогексана достигнут высокий выход продуктов окисления – 45%), в реакциях гидроксикарбоксилирования, и реакции C-O арилирования бензойных кислот по Чану-Эвансу-Ламу. Впервые исследована каталитическая активность марганецсилсесквioxанов в гомогенных реакциях окислительного амидирования спиртов и альдегидов, показана их высокая эффективность.

## 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты по синтезу описанных в диссертации соединений проводились в стандартных условиях без использования инертной атмосферы, если в методиках особо не оговорены дополнительные условия синтезов. Растворители и исходные соединения приобретены у различных коммерческих производителей (Sigma Aldrich ©, Alfa Aesar ©, Fluka © и т.д.) и использовались без предварительной очистки, если это не отмечено особо. Элементный анализ полученных комплексов проводился с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра VRA-30 (Лаборатория микроанализа ИНЭОС РАН). УФ-спектры синтезированных координационных соединений регистрировали на спектрометре Varian Cary50 в кварцевой кювете. ИК-спектры полученных соединений записаны в таблетках KBr на спектрометре FTIR Shimadzu IR Prestige21. Рентгеноструктурные исследования для соединений **1, 3, 4, 4a, 6, 8, 10, 12-18, 21-28, 32, 33** и **35** были проведены на станции «Белок» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация), соединения **2** и **31** изучены на дифрактометре Bruker APEX 137 DUO (ИНЭОС РАН, Москва, Российская Федерация), соединения **5, 7, 9, 11, 19, 20, 29-30** и **34** – на дифрактометре Bruker Smart APEX II (ИНЭОС РАН, Москва, Российская Федерация). Структуры расшифрованы внутреннефазовой модификацией прямых методов и уточнены в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода в метильных, метиленовых и ароматических фрагментах были рассчитаны в предположении идеализированной геометрии и уточнены с ограничениями, примененными к длинам C-H связей и эквивалентным параметрам смещения ( $U_{eq}(H) = 1.2U_{eq}(X)$ , X - центральный атом группы  $XH_2$ ;  $U_{eq}(H) = 1.5U_{eq}(Y)$ , Y - центральный атом группы  $YH_3$ ). Все структуры расшифрованы с помощью программы ShelXT [302] и уточнены с помощью ShelXL [303]. 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). Основные кристаллографические данные и параметры экспериментов приведены в таблицах **5.1–5.9**. XANES-спектральные измерения Mn-силсесквиоксидов **31, 32** и **34** выполнены на спектрометре рентгеновского диапазона лаборатории химической физики *f*-элементов химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова [304]. В основе спектрометра положена конструкция круга Роуланда диаметром 0.5 м, снабжённого рентгеновской трубкой с серебряным анодом мощностью

1.5 кВт, кремниевым дрейфовым детектором (SDD; Amptek Inc.) и кристаллом-монохроматором. Для монохроматизации и фокусировки пучка использовали Si (440) SBCA для сканирования диапазона энергий 6520 – 6720 эВ с размером шага 1 эВ и постоянным временем счёта 5 с/точка в области XANES. Размер пучка составил 5 мм × 5 мм. Данные были собраны в режиме передачи с образцом (I) и без образца (I0), а также с учётом измерения фона с использованием тех же параметров сканирования. Время интегрирования данных составило 4 часа на один спектр. Спектры <sup>1</sup>H ядерного магнитного резонанса (ЯМР) были записаны на спектрометре Bruker Avance 400 МГц и Bruker Avance 300 (300 МГц). Химические сдвиги приведены в м.д. относительно остаточных пиков растворителей (CDCl<sub>3</sub> при 7.26 м.д.; DMSO-D<sub>6</sub> при 2.50 м.д.). Мультиплетность сигналов представлены как с = синглет, д = дублет, дд = дублет дублет дублетов, т = триплет, тд = триплет дублетов, дт = дублет триплетов, кв = квартет, п = пинтет, квт = квинтуплет, септ = септет, м = мультиплет, шир.с. = широкий сигнал; константы спин-спинового взаимодействия представлены в Гц; относительные интегралы. Спектры <sup>13</sup>C ЯМР были записаны на спектрометре Bruker Avance III HD 100 МГц и Bruker Avance 400 (100 МГц). Химические сдвиги приведены в м.д. относительно остаточных пиков растворителей (CDCl<sub>3</sub> при 77.16 м.д.; DMSO-D<sub>6</sub> при 39.52 м.д.). Реакции с использованием микроволнового излучения проводились в реакторе Monowave 400 от Anton Paar GmbH © и в реакторе Biotage<sup>®</sup> Initiator+. Для экспериментов в микроволновых реакторах использовали стеклянные пробирки G10 объемом 10 мл, плотно закрытых силиконовой перегородкой и помещенных в СВЧ-резонатор. Аналитическую высокоэффективную жидкостную хроматографию для мониторинга реакции Чана-Эванса-Лама выполняли на приборе Waters Millennium 717, оборудованном автодозатором и диодным детектором с переменной длиной волны. Для анализа использовали колонку Chromolith RP18 (50\*4.6 мм) со скоростью потока 5 мл/мин с линейным градиентом CH<sub>3</sub>CN в воде 0–100% (0.1% TFA) в течение 4.5 минут. Для жидкостной колоночной хроматографии использовался силикагель Merck 60 © (0.063-0.200 мм). Для тонкослойной хроматографии использовали пластины Merck 60 F<sub>254</sub> © (проявление водным раствором перманганата калия с серной кислотой и/или УФ-лампой). Анализ смесей реакций окисления алканов или спиртов выполняли на газовом хроматографе Varian 3700 (капиллярная колонка с плавлённым кварцем FFAP/OV-101 20/80 вес., 30 м × 0.2 мм × 0.3 мкм) или газовом хроматографе Agilent Technologies серии 7820A (капиллярная колонка: BP20/SGE, 30 м × 0.22 мм × 0.25 мкм). Контрольные тесты показали невозможность окисления циклоалканов в отсутствие медных предкатализаторов или промотора TFA (могут быть обнаружены только следовые количества продуктов окисления, выходы <1%;

в случае использования простых солей меди (II) как  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{CuCl}_2$  суммарный выход всех оксигенатов не превышает 1%).

**$[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cu}_4\text{Na}_4(\text{phen})_4]\cdot(\text{THF})_8$  1:** 2.0 г (8.3 ммоль)  $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ , 0.33 г (8.3 ммоль)  $\text{NaOH}$  и 30 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.37 г (2.8 ммоль) безводного  $\text{CuCl}_2$ . Полученный раствор перемешивают в течение 3 ч при комнатной температуре, образующийся осадок  $\text{NaCl}$  удаляют фильтрованием. Затем в фильтрат вносят 0.5 г (2.8 ммоль) 1,10-фенантролина и 65 мл тетрагидрофурана. Смесь интенсивно перемешивают в течение 2.5 часов, а затем отфильтровывают от нерастворимого осадка. В течение 5 дней образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Остаток кристаллического материала переносят из раствора, промывают *n*-гептаном и сушат под вакуумом. Высушенный порошок был использован для элементного анализа. Вычислено для  $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cu}_4\text{Na}_4(\text{phen})_4]$ : Cu, 12.93; Na, 0.94; N, 3.42; Si, 13.72. Найдено (для высушенного образца): Cu, 12.85; Na, 0.92; N, 3.38; Si, 13.66. Выход: 0.34 г (18%).

**$(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})(\text{Ph}_6\text{Si}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_2)\text{Cu}_5(\text{phen})_3\cdot(\text{DMF})$  2:** 1.5 г (6.2 ммоль)  $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ , 0.19 г (4.8 ммоль)  $\text{NaOH}$  и 25 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.32 г (2.4 ммоль) безводного  $\text{CuCl}_2$ . Полученный раствор перемешивают в течение 3 ч при 50 °С, образующийся осадок  $\text{NaCl}$  удаляют горячим фильтрованием. Затем в фильтрат вносят 0.26 г (1.4 ммоль) 1,10-фенантролина и 55 мл диметилформамида. Смесь интенсивно перемешивают в течение 2.5 часов, а затем отфильтровывают от нерастворимого в растворе осадка. В течение ~двух недель образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Остаток кристаллического материала переносят из раствора, промывают *n*-гептаном и сушат под вакуумом. Высушенный порошок был использован для элементного анализа. Вычислено для  $(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})(\text{Ph}_6\text{Si}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_2)\text{Cu}_5(\text{phen})_3$ : Cu, 12.38; N, 3.27; Si, 14.22. Найдено (для высушенного образца): Cu, 12.31; Na, N, 3.22; Si, 14.17. Выход: 0.34 г (28%).

**$(\text{Ph}_8\text{Si}_8\text{O}_{15})(\text{Cu})_3(\text{TMEDA})_2\cdot(\text{MeCN})_3$  3:** 1.5 г (7.6 ммоль)  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ , 0.38 г (5.7 ммоль)  $\text{NaOH}$  и 40 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.32 г (2.4 ммоль) безводного  $\text{CuCl}_2$ . Полученный раствор перемешивают в течение 12 ч при комнатной температуре,

образующийся осадок NaCl удаляют фильтрованием. Затем в фильтрат вносят 0.22 г (1.9 ммоль) тетраметилэтилендиамина и 35 мл ацетонитрила. Смесь интенсивно перемешивают в течение 12 часов. В течение ~двух недель образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Остаток кристаллического материала переносят из раствора и сушат под вакуумом. Высушенный порошок был использован для элементного анализа. Вычислено для  $(\text{Ph}_8\text{Si}_8\text{O}_{15})(\text{Cu})_3(\text{TMEDA})_2 \cdot (\text{MeCN})_3$ : Cu 48.70, Si 13.80, N 6.02. Найдено (для высушенного образца): Cu 48.58, Si 13.71, N 5.81. Выход: 0.46 г (30%).

**$(\text{Me}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{Cu})_6(\text{Py})_6 \cdot \text{TMEDA}$  4:** 1.5 г (11.1 ммоль)  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ , 0.44 г (11.1 ммоль) NaOH и 40 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.75 г (5.6 ммоль) безводного  $\text{CuCl}_2$ . Полученный раствор перемешивают в течение 12 ч при комнатной температуре, образующийся осадок NaCl удаляют фильтрованием. Затем в фильтрат вносят 0.30 г (0.027 ммоль) тетраметилэтилендиамина и 35 мл пиридина. Смесь интенсивно перемешивают в течение 12 часов. В течение ~двух недель образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Остаток кристаллического материала переносят из раствора и сушат под вакуумом. Высушенный порошок был использован для элементного анализа. Вычислено для  $(\text{Me}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{Cu})_6(\text{Py})_6 \cdot \text{TMEDA}$ : Cu 20.35, Si 17.99, N 5.98. Найдено (для высушенного образца): Cu 20.11, Si 17.89, N 5.82. Выход: 0.28 г (16%).

**$[\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24}\text{Cu}_4\text{Na}_4] \cdot (\text{dppmO}_2)_2 \cdot (\text{PhMe})_4 \cdot (\text{EtOH})_4$  4a:** 1 г (4.16 ммоль)  $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ , 0.167 г (4.16 ммоль) NaOH и 55 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.28 г (2.08 ммоль) безводного  $\text{CuCl}_2$ . Полученный раствор перемешивают в течение 2 ч при комнатной температуре. Затем в смесь вносят 0.27 г (0.70 ммоль)  $\text{dppm}$  [бис(дифенилфосфинометан)], 30 мл толуола и смесь перемешивают в течение 6 часов, образующийся осадок NaCl удаляют фильтрованием. В течение ~трёх недель образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. (**4a**·4PhMe·4EtOH). Остаток кристаллического материала переносят из раствора и сушат под вакуумом. Высушенный порошок был использован для элементного анализа. Вычислено для  $[\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24}\text{Cu}_4\text{Na}_4] \cdot (\text{dppmO}_2)_2$ : Cu 9.00, Si 11.93, P 4.39. Найдено (для высушенного образца): Cu 8.95, Si 11.87, P 4.34. Выход: 0.21 г (22%).



**(Ph<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>24</sub>Cu<sub>4</sub>Na<sub>4</sub>) 4b**: 1 г (5.04 ммоль) PhSi(OMe)<sub>3</sub>, 0.269 г (6.72 ммоль) NaOH и 75 мл 1-бутанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 3 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.226 г (1.68 ммоль) безводного CuCl<sub>2</sub>. Полученный раствор перемешивают в течение 2 ч при комнатной температуре. Образующийся осадок NaCl удаляют фильтрованием. Затем фильтрат в течение ~3 недель держат при температуре ~30 °С. В течение ~трёх недель образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Остаток кристаллического материала переносят из раствора и сушат под вакуумом. Высушенный порошок был использован для элементного анализа. Вычислено для (Ph<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>24</sub>Cu<sub>4</sub>Na<sub>4</sub>): Cu 12.76, Si 16.92, Na 4.62. Найдено (для высушенного образца): Cu 12.71, Si 16.86, Na 4.59. Выход: 0.627 г (75%) [290].

**[(Ph<sub>5</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>2</sub>(Cu)<sub>6</sub>(HO)<sub>2</sub>(En)<sub>2</sub>]·THF·EtOH 5**: 1.23 г (6.68 ммоль) PhSi(OMe)<sub>3</sub>, 0.3 г (7.5 ммоль) NaOH и 50 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.54 г (4.0 ммоль) безводного CuCl<sub>2</sub>. Полученный раствор перемешивают в течение 12 ч при комнатной температуре. Затем в смесь вносят 0.11 г (1.2 ммоль) пиперазина, 30 мл тетрагидрофурана и смесь кипятят в течение 6 часов, затем смесь охлаждают до комнатной температуры. образующийся осадок NaCl удаляют фильтрованием. В течение ~двух месяцев образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований (**5**·THF·EtOH). Остаток кристаллического материала переносят из раствора и сушат под вакуумом. Высушенный порошок был использован для элементного анализа. Вычислено для [(Ph<sub>5</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>2</sub>(Cu)<sub>6</sub>(HO)<sub>2</sub>(En)<sub>2</sub>]: Cu 19.99, Si 14.72, N 2.94. Найдено (для высушенного образца): Cu 18.87, Si 14.61, N 2.86. Выход: 0.10 г (9%).

**[(H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>Cu<sub>7</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>6</sub>En<sub>6</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 6**: 1.23 г (6.68 ммоль) PhSi(OMe)<sub>3</sub>, 0.27 г (6.68 ммоль) NaOH и 50 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.54 г (4.0 ммоль) безводного CuCl<sub>2</sub>. Полученный раствор перемешивают в течение 12 ч при комнатной температуре, образующийся осадок NaCl удаляют фильтрованием. Затем в смесь вносят 0.11 г (1.2 ммоль) пиперазина, 30 мл MeCN и смесь кипятят в течение 6 часов, после этого смесь охлаждают до комнатной температуры. В течение ~двух месяцев образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований (**6**·6H<sub>2</sub>O). Выход: 0.01 г (<1%).

**[[Ph<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>7</sub>](OH)(O)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Cu(En)<sub>2</sub>]{Cu(En)<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>} 7:** 1.15 г (5.8 ммоль) PhSi(OMe)<sub>3</sub>, 0.12 г (2.9 ммоль) NaOH и 50 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.13 г (1.9 ммоль) безводного CuCl<sub>2</sub>. Полученный раствор перемешивают в течение 12 ч при комнатной температуре, образующийся осадок NaCl удаляют фильтрованием. Затем в смесь вносят 0.12 г (1.9 ммоль) этилендиамина, полученный тёмно-синий раствор оставляют на три-четыре дня для образования монокристаллов, подходящих для рентгеноструктурных исследований. Остаток кристаллического материала переносят из раствора и сушат под вакуумом. Высушенный порошок был использован для элементного анализа. Вычислено для  $[[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_7)(\text{OH})(\text{O})_3]_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]\{\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Na}_2\}$ : Cu 6.26, Si 16.60, Na 2.27, N 5.52. Найдено (для высушенного образца): Cu 6.17, Si 16.51, Na 2.21, N 5.46. Выход: 0.68 г (69%).

**Ph<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>Cu(En)<sub>2</sub> 8:** 1.32 г (6.65 ммоль) PhSi(OMe)<sub>3</sub>, 0.09 г (2.21 ммоль) NaOH и 50 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.15 г (1.1 ммоль) безводного CuCl<sub>2</sub>. Полученный раствор перемешивают в течение 12 ч при комнатной температуре, образующийся осадок NaCl удаляют фильтрованием. Затем в смесь вносят 0.13 г (2.21 ммоль) этилендиамина, полученный тёмно-синий раствор оставляют на три-четыре дня для образования монокристаллов, подходящих для рентгеноструктурных исследований. Остаток кристаллического материала переносят из раствора и сушат под вакуумом. Высушенный порошок был использован для элементного анализа. Вычислено для Ph<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>Cu(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: Cu 6.40, Si 16.97, N 5.64. Найдено (для высушенного образца): Cu 6.31, Si 16.89, N 5.57. Выход: 0.67 г (60%).

**Синтез соединений 9-13.** Общая методика: 1.50 г (7.6 ммоль) PhSi(OMe)<sub>3</sub>, 0.3 г (7.6 ммоль) NaOH и 50 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.51 г (3.8 ммоль) безводного CuCl<sub>2</sub>. Полученный синий раствор перемешивают в течение 12 ч при комнатной температуре, образующийся осадок NaCl удаляют фильтрованием. Фильтрат сушат при пониженном давлении и перекристаллизовывают из соответствующей сольватной системы (см. ниже). При кристаллизации из растворов в течение ~2-ух недель образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований.

**9.**  $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6\} \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{THF} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  Перекристаллизация из смеси DMF/THF/MeCN (10 мл/10 мл/10 мл). Вычислено для  $[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6$ : Cu, 18.80; Si, 16.62. Найдено (для высушенного образца): Cu, 18.72; Si, 16.51. Выход: 0.51 г (40%).

**10.**  $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6\} \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 0.75\text{DMSO}$  Перекристаллизация из смеси DMSO/MeCN/EtOH/THF (10 мл /10 мл /10 мл/10 мл). Вычислено для  $[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6$ : Cu, 18.80; Si, 16.62. Найдено (для высушенного образца): Cu, 18.70; Si, 16.49. Выход: 0.47 г (37%).

**11.**  $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6\} \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  Перекристаллизация из смеси DMF/Py/MeCN (10 мл/10 мл/10 мл). Вычислено для  $[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6$ : Cu, 18.80; Si, 16.62. Найдено (для высушенного образца): Cu, 18.69; Si, 16.49. Выход: 0.56 г (44%).

**12.**  $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6\} \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$  Перекристаллизация из смеси Py/H<sub>2</sub>O (25 мл/5 мл). Вычислено для  $[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6$ : Cu, 18.80; Si, 16.62. Найдено (для высушенного образца): Cu, 18.67; Si, 16.50. Выход: 0.59 г (46%).

**13.**  $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6\} \cdot 0.83\text{DMF} \cdot \text{THF}$  Перекристаллизация из смеси DMF/THF (10 мл/10 мл). Вычислено для  $[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6$ : Cu, 18.80; Si, 16.62. Найдено (для высушенного образца): Cu, 18.68; Si, 16.51. Выход: 0.65 г (51%).

Синтез соединений **14-15**. Общая методика: 1.50 г (7.6 ммоль) PhSi(OMe)<sub>3</sub>, 0.4 г (10.1 ммоль) NaOH и 40 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.68 г (5.0 ммоль) безводного CuCl<sub>2</sub>. Полученный синий раствор кипятят при интенсивном перемешивании в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем образующийся осадок NaCl из охлаждённого раствора удаляют фильтрованием. Фильтрат сушат при пониженном давлении и кристаллизуют из соответствующей сольватной системы (см. ниже). При кристаллизации из растворов в течение ~2-ух недель образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Оставшиеся кристаллы сушат под вакуумом.

**14.** Система растворителей (15 мл/15 мл): 1-бутанол/THF. Вычислено для  $(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{PrCOO})_4\text{Cu}_8$ : Cu, 20.31; Si, 13.46. Найдено (для высушенного образца): Cu, 20.13; Si, 13.35. Выход: 0.21 г (14%).

**15.** Система растворителей (15 мл/15 мл): 1-бутанол/DMSO. Вычислено для  $(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{PrCOO})_4\text{Cu}_8$ : Cu, 20.31; Si, 13.46. Найдено (для высушенного образца): Cu, 20.26; Si, 13.40. Выход: 0.17 г (11%).

**16:** 1.50 г (7.6 ммоль) PhSi(OMe)<sub>3</sub>, 0.45 г (11.3 ммоль) NaOH и 40 мл метанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до

комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.76 г (5.7 ммоль) безводного  $\text{CuCl}_2$  и 30 мл пиридина. Полученный синий раствор кипятят при интенсивном перемешивании в течение 24 ч. Затем охлаждённый раствор фильтруют от образующегося осадка  $\text{NaCl}$ . При кристаллизация из раствора в течение ~2-ух недель образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Вычислено для  $[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{HCOO})_4\text{Cu}_6]$ : Cu, 22.98; Si, 13.54. Найдено (для высушенного образца): Cu, 20.91; Si, 13.46. Выход: 0.19 г (12%).

**$\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})_2$  17:** 1.50 г (7.6 ммоль)  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ , 0.3 г (7.6 ммоль)  $\text{NaOH}$  и 40 мл метанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.51 г (3.8 ммоль) безводного  $\text{CuCl}_2$  и 30 мл 1,4-диоксана. Полученный раствор кипятят при интенсивном перемешивании в течение 24 ч. Затем образующийся осадок  $\text{NaCl}$  из охлаждённого раствора удаляют фильтрованием. При кристаллизация из раствора на воздухе в течение ~2-ух недель образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Вычислено для  $\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})_2$ : Cu, 21.06; C, 31.84; H, 4.68. Найдено (для высушенного образца): Cu, 21.01; C, 31.81; H, 4.64. Выход: 0.08 г (7%).

**$\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})(\text{HCOO})(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$  18 и  $\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2$  19:** Методика схожа с получением соединений **14-15**, однако после 24 кипячения вносят 2,2'-бипиридин: 0.29 г (1.9 ммоль) для **8**; 0.59 г (3.8 ммоль) для **9**.

Соединение **18**. Вычислено для  $\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})(\text{HCOO})(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ : Cu, 16.56; C, 46.94; H, 4.20. Найдено (для высушенного образца): Cu, 16.51; C, 46.90; H, 4.18. Выход: 0.14 г (10%).

Соединение **19**. Вычислено для  $\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2$ : Cu, 12.84; C, 58.23; H, 4.68. Найдено (для высушенного образца): Cu, 12.80; C, 58.19; H, 4.14. Выход: 0.20 г (11%).

**$[(\text{MeSiO}_2)_8(\text{Cu})_6(\text{CH}_3\text{COO})_4]$  20:** 1.3 г (7.3 ммоль)  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ , 0.29 г (7.3 ммоль)  $\text{NaOH}$  и 40 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 1.00 г (5.5 ммоль)  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 30 мл DMF. Полученный синий раствор перемешивают в течение 12 ч. Затем раствор фильтруют от образующегося осадка  $\text{NaCl}$ . При кристаллизации из раствора на воздухе в течение ~2-ух недель образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Вычислено для  $[(\text{MeSiO}_2)_8(\text{Cu})_6(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ : Cu, 31.29; Si, 18.44. Найдено (для высушенного образца): Cu, 31.24; Si, 18.39%. Выход: 0.66 г (59%).

**[(Ph<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub>(HCOO)<sub>4</sub>Cu<sub>6</sub>(DMF)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·2DMF 21:** 1.3 г (5.35 ммоль) PhGe(OMe)<sub>3</sub>, 0.21 г (5.35 ммоль) NaOH и 40 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.62 г (4.00 ммоль) Cu(OFm)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и 30 мл DMF. Полученный синий раствор перемешивают в течение 12 ч. Затем раствор фильтруют от образующегося осадка NaCl. При кристаллизации из раствора в течение ~2-ух недель образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Вычислено для [(Ph<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub>(HCOO)<sub>4</sub>Cu<sub>6</sub>]: Cu, 18.92; Ge, 28.83. Найдено (для высушенного образца): Cu, 18.82; Ge, 28.77%. Выход: 0.73 г (54%).

**[(PhSiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(Cu)<sub>4</sub>(Cs)<sub>4</sub>(BuOH)<sub>2</sub>·{(PhSiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(Cu)<sub>4</sub>(Cs)<sub>4</sub>(BuOH)<sub>2,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6,5</sub>]<sub>n</sub>·nBuOH 22:** 1.50 г (7.56 ммоль) PhSi(OMe)<sub>3</sub>, 1.27 г (7.56 ммоль) CsOH·H<sub>2</sub>O и 50 мл *n*-бутанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.68 г (5.0 ммоль) безводного CuCl<sub>2</sub>. Полученный синий раствор интенсивно перемешивают в течение 12 ч при комнатной температуре, затем добавляют 40 мл толуола, образующийся осадок NaCl удаляют фильтрованием. При кристаллизации из раствора в течение ~7 дней образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Оставшиеся кристаллы сушат под вакуумом. Вычислено для {(PhSiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(Cu)<sub>4</sub>(Cs)<sub>4</sub>: Cu, 10.45; Si, 13.86; Cs, 21.86. Найдено (для высушенного образца): Cu, 10.39; Si, 13.79; Cs, 21.78. Выход: 0.26 г (17%).

**Синтез соединений 23-26:** 1.50 г (7.56 ммоль) PhSi(OMe)<sub>3</sub>, 1.27 г (7.56 ммоль) CsOH·H<sub>2</sub>O и 40 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 1.5 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.34 г (2.52 ммоль) безводного CuCl<sub>2</sub>. Полученный синий раствор интенсивно перемешивают в течение 12 ч при комнатной температуре, образующийся осадок CsCl удаляют фильтрованием.

**[(PhSiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(Cu)<sub>4</sub>(Cs<sub>0.5</sub>)<sub>4</sub>(EtOH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> 23:** при кристаллизации из раствора в течение 3-4 дней образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Оставшиеся кристаллы сушат под вакуумом. Вычислено для {(PhSiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(Cu)<sub>4</sub>(Cs<sub>0.5</sub>)<sub>4</sub>: Cu, 10.45; Si, 13.86; Cs, 21.86. Найдено (для высушенного образца): Cu, 10.40; Si, 13.82; Cs, 21.80. Выход: 0.69 г (45%).

**Для соединений 24-26:** фильтрат сушат при пониженном давлении и кристаллизуют из соответствующей сольватной системы (см. ниже). При кристаллизации из раствора в течение ~7 дней образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных

исследований. Оставшиеся кристаллы сушат под вакуумом.

**[(PhSiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(Cu)<sub>4</sub>(Cs)<sub>4</sub>(DMF)<sub>3</sub>(BuOH)]<sub>n</sub>·0.5nDMF 24.** Перекристаллизация из горячей смеси DMF/*n*-бутанола (15 мл/15 мл). Вычислено для (PhSiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(Cu)<sub>4</sub>(Cs)<sub>4</sub>: Cu, 10.45; Si, 13.86; Cs, 21.86. Найдено (для высушенного образца: Cu, 10.40; Si, 13.80; Cs, 21.77. Выход: 0.69 г (45%).

**[(PhSiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(Cu)<sub>4</sub>(Cs)<sub>4</sub>(DMSO)<sub>5</sub>]<sub>n</sub> 25.** Перекристаллизация из горячего DMSO (25 мл). Вычислено для (PhSiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(Cu)<sub>4</sub>(Cs)<sub>4</sub>: Cu, 10.45; Si, 13.86; Cs, 21.86. Найдено (для высушенного образца: Cu, 10.38; Si, 13.76; Cs, 21.76. Выход: 0.34 г (22%).

**[(PhSiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(Cu)<sub>4</sub>(Cs)<sub>4</sub>(DMSO)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>3,5</sub>]<sub>n</sub>·nEtOH 26.** Перекристаллизация из смеси DMSO/EtOH (15 мл/15 мл). Вычислено для (PhSiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(Cu)<sub>4</sub>(Cs)<sub>4</sub>: Cu, 10.45; Si, 13.86; Cs, 21.86. Найдено (для высушенного образца: Cu, 10.39; Si, 13.79; Cs, 21.80. Выход: 0.34 г (22%).

Синтез соединений **27-29**: 1.50 г (7.56 ммоль) PhSi(OMe)<sub>3</sub>, 0.91 г (7.56 ммоль) RbOH·H<sub>2</sub>O и 40 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 1.5 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.34 г (2.52 ммоль) безводного CuCl<sub>2</sub>. Полученный синий раствор интенсивно перемешивают в течение 12 ч при комнатной температуре, образующийся осадок RbCl удаляют фильтрованием.

**[(PhSiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(Cu)<sub>4</sub>(Rb)<sub>4</sub>(EtOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>·2nEtOH 27:** при кристаллизации из раствора в течение 3-4 дней образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Оставшиеся кристаллы сушат под вакуумом. Вычислено для {(PhSiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(Cu)<sub>4</sub>(Rb)<sub>4</sub>: Cu, 11.34; Si, 15.03; Rb, 15.25. Найдено (для высушенного образца): Cu, 11.25; Si, 14.95; Rb, 15.15. Выход: 0.58 г (41%).

Для соединений **28-29**: фильтрат сушат при пониженном давлении и кристаллизуют из соответствующей сольватной системы (см. ниже). При кристаллизации из соответствующей сольватной системы в течение ~ 7 дней образуются монокристаллы, подходящих для рентгеноструктурных исследований. Оставшиеся кристаллы сушат под вакуумом.

**[(PhSiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(Cu)<sub>4</sub>(Rb)<sub>4</sub>(DMF)<sub>4</sub>(EtOH)(H<sub>2</sub>O)<sub>0.33</sub>]<sub>n</sub>·nEtOH 28.** Перекристаллизация из горячей смеси DMF/EtOH (20 мл/10 мл). Вычислено для (PhSiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(Cu)<sub>4</sub>(Rb)<sub>4</sub>: Cu, 11.34; Si, 15.03; Rb, 15.25. Найдено (для высушенного образца): Cu, 11.27; Si, 14.92; Rb, 15.18. Выход: 0.42 г (30%).

**[(PhSiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(Cu)<sub>4</sub>(Rb)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 29.** Перекристаллизация из горячей смеси DMF/EtOH (20 мл/10 мл). Вычислено для (PhSiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(Cu)<sub>4</sub>(Rb)<sub>4</sub>: Cu, 11.34; Si, 15.03; Rb,

15.25. Найдено (для высушенного образца): Cu, 11.30; Si, 14.94; Rb, 15.20. Выход: 0.37 г (26%).

**[(Ph<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>)<sub>2</sub>Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>Na<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(EtOH)<sub>9</sub>(MeOH)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>1.5</sub>]·2EtOH 30:** 1.00 г (5.04 ммоль) PhSi(OMe)<sub>3</sub>, 0.24 г (6.05 ммоль) NaOH и 50 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.21 г (1.68 ммоль) безводного MnCl<sub>2</sub>. Полученный коричневый раствор перемешивают в течение 24 ч, образующийся осадок NaCl удаляют фильтрованием. При кристаллизации из раствора на воздухе в течение ~3 недель образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Вычислено для [(Ph<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>)<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>Na<sub>6</sub>O<sub>2</sub>] Si, 16.55; Mn, 10.79; Na, 6.78. Найдено (для высушенного образца): Si, 16.40; Mn, 10.66; Na, 6.69 Выход: 0.79 г (73 %).

**[(Ph<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>)<sub>2</sub>Mn<sup>II</sup><sub>6</sub>Cl(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·[Na(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>0.875</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5.125</sub>]·0.75(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) 31:** 1.00 г (5.04 ммоль) PhSi(OMe)<sub>3</sub>, 0.22 г (5.46 ммоль) NaOH и 50 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.32 г (2.52 ммоль) безводного MnCl<sub>2</sub> и 20 мл 1,4-диоксана. Полученный коричневый раствор перемешивают в течение 24 ч, образующийся осадок NaCl удаляют фильтрованием. При кристаллизации из раствора на воздухе в течение ~6 недель образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Вычислено для [(Ph<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>)<sub>2</sub>Mn<sup>II</sup><sub>6</sub>]·[NaCl] Si, 16.57; Mn, 16.20; Na, 1.13 Найдено (для высушенного образца): Si, 16.49; Mn, 16.12; Na, 1.07 Выход: 0.73 г (60 %).

**[(Ph<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>)Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>Mn<sup>II</sup>(Phen)Na<sub>2</sub>Cl(Py)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2.5</sub>]·1.25DMF 32** 1.00 г (5.04 ммоль) PhSi(OMe)<sub>3</sub>, 0.24 г (5.88 ммоль) NaOH и 50 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.21 г (1.68 ммоль) безводного MnCl<sub>2</sub>, 15 мл DMF, 20 мл пиридина и 0.08 г (0.42 ммоль) 1,10-фенантролина. Полученный коричневый раствор перемешивают в течение 24 ч, образующийся осадок NaCl удаляют фильтрованием. При кристаллизации из раствора на воздухе в течение ~6 недель образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Вычислено для [(Ph<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>)Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>Mn<sup>II</sup>(Phen)Na<sub>2</sub>Cl(Py)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2.5</sub>]·1.25DMF Si, 13.71; Mn, 8.94. Найдено (для высушенного образца): Si, 13.59; Mn, 8.80. Выход: 0.73 г (60 %).

**[(Ph<sub>5</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>Mn<sup>III</sup>ClMn<sup>II</sup><sub>2</sub>(Phen)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]·2.33EtOH 33:** 1.00 г (5.04 ммоль) PhSi(OMe)<sub>3</sub>, 0.20 г (5.04 ммоль) NaOH и 50 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с

магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.32 г (2.52 ммоль) безводного  $\text{MnCl}_2$ , 15 мл DMF и 0.18 г (1.02 ммоль) 1,10-фенантролина. Полученный коричневый раствор перемешивают в течение 24 ч, образующийся осадок NaCl удаляют фильтрованием. При кристаллизации из раствора на воздухе в течение ~8 недель образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Вычислено для  $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{ClMn}^{\text{II}}_2(\text{Phen})_2(\text{DMF})_2]\cdot 2.33\text{EtOH}$  Si, 12.74; Mn, 12.46. Найдено (для высушенного образца): Si, 12.61; Mn, 12.29. Выход: 0.53 г (48 %).

**$[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{Phen})_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{Phen})_2]\cdot 4.5\text{DMF}$  34:** 1.00 г (5.04 ммоль)  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ , 0.20 г (5.04 ммоль) NaOH и 50 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.32 г (2.52 ммоль) безводного  $\text{MnCl}_2$ , 15 мл DMF и 0.45 г (2.52 ммоль) 1,10-фенантролина. Полученный коричневый раствор перемешивают в течение 24 ч, образующийся осадок NaCl удаляют фильтрованием. При кристаллизации из раствора на воздухе в течение ~8 недель образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Вычислено для  $[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{Phen})_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{Phen})_2]\cdot 4.5\text{DMF}$  Si, 9.42; Mn, 9.22. Найдено (для высушенного образца): Si, 9.33; Mn, 9.08. Выход: 0.52 г (39 %).

**$[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{Bathophen})_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{Bathophen})_2]\cdot 6\text{DMF}$  35:** 0.50 г (2.52 ммоль)  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ , 0.10 г (2.52 ммоль) NaOH и 30 мл этанола помещают в трёхгорлую колбу с магнитным якорем и обратным холодильником. Полученную смесь кипятят в течение 2 ч и затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в раствор вносят 0.16 г (1.26 ммоль) безводного  $\text{MnCl}_2$ , 10 мл DMF и 0.42 г (1.26 ммоль) батфенантролина (4,7-дифенил-1,10-фенантролин). Полученный коричневый раствор перемешивают в течение 24 ч, образующийся осадок NaCl удаляют фильтрованием. При кристаллизации из раствора на воздухе в течение ~8 недель образуются монокристаллы, подходящие для рентгеноструктурных исследований. Вычислено для  $[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{Bathophen})_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{Bathophen})_2]\cdot 6\text{DMF}$  Si, 7.21; Mn, 7.05. Найдено (для высушенного образца): Si, 7.05; Mn, 6.91. Выход: 0.43 г (44 %).

Для синтезированных комплексов получены соответствующие наборы характеристических полос в ИК-спектрах (таблетки KBr). Металлофенилсилесквioxаны: 1610-1590  $\text{cm}^{-1}$ , 1130-1000  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Si-O-Si}$ ), 1000-900  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Si-O}$  во фрагменте Si-O-M), 760-710  $\text{cm}^{-1}$ , 700-690  $\text{cm}^{-1}$ . Металлометилсилесквioxан **4**: 1252  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Si-Me}$ ), 1130-1000  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Si-O-Si}$ ), 1000-900  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Si-O}$  во фрагменте Si-O-M), 835  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{Si-Me}$ ).



Металлофенилгермесквиоксан **21**: 1053  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Ge-O-Ge}$ ), 985  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Ge-O-Cu}$ ), 729  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Cu-O-Cu}$ ), 697  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Cu-O-Cu}$ ), 668  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Ge-Ph}$ ), 510  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{Cu-O-Cu}$ ), 454  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{Ge-O-Ge}$ ).

Таблица 5.1. Кристаллографические данные для соединений 1-4.

Номер соединения	1	2	3	4
CCDC	1936366	1936365	1935597	1935598
Химическая формула	$C_{141.33}H_{133.67}Cu_4N_8Na_4O_{29.33}Si_{12}$	$C_{114}H_{100}Cu_3N_8O_{28}Si_{13}$	$C_{66}H_{81}Cu_3NO_{15}Si_8$	$C_{48}H_{82}Cu_6N_8O_{24}Si_{12}$
Молекулярная масса	3096.73	2712.88	1627.75	1873.60
Температура, К	100(2)	120(2)	100(2)	100(2)
Размер кристалла, мм <sup>3</sup>	0.14 × 0.25 × 0.9	0.36 × 0.29 × 0.24	0.20 × 0.20 × 0.20	0.07 × 0.06 × 0.05
Длина волны, Å	Синхротрон ( $\lambda = 0.98600$ )	1.54178	Синхротрон ( $\lambda = 0.96990$ )	Синхротрон ( $\lambda = 0.96600$ )
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Орторомбическая	Орторомбическая
Пространственная	$P2_1/n$	$P-1$	$P2_12_1$	$Pbca$
$a$ , Å	23.670(5)	16.7871(3)	18.782(4)	18.306(4)
$b$ , Å	23.110(5)	20.6126(4)	18.828(4)	18.774(4)
$c$ , Å	26.970(5)	37.1418(7)	22.186(4)	22.398(5)
$\alpha$ , град.	90	95.0980(10)	90	90
$\beta$ , град.	110.50(3)	100.7880(10)	90	90
$\gamma$ , град.	90	95.1000(10)	90	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	13819(5)	12501.6(4)	7846(3)	7698(3)
$Z$	4	4	4	4
Плотность (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.488	1.441	1.378	1.617
Коэфф. абсорбции $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.923	2.757	2.298	4.387
$F(000)$	2708.0	5564.0	3380.0	3840.0
$\theta$ , град.	6.750 – 61.890	4.328 – 133.634	6.416 – 76.872	6.422 – 76.984
Пределы	-24 ≤ $h$ ≤ 23, -24 ≤ $k$ ≤ 24, -28 ≤ $l$ ≤ 28	-19 ≤ $h$ ≤ 19, -23 ≤ $k$ ≤ 24, -44 ≤ $l$ ≤ 44	-23 ≤ $h$ ≤ 23, -24 ≤ $k$ ≤ 24, -25 ≤ $l$ ≤ 25	-23 ≤ $h$ ≤ 23, -24 ≤ $k$ ≤ 24, -28 ≤ $l$ ≤ 28
Собранные отражения	113928	159003	71498	63326
Независимые отражения	15122 ( $R_{int} = 0.0608$ )	42922 ( $R_{int} = 0.0890$ )	16144 ( $R_{int} = 0.1076$ )	8352 ( $R_{int} = 0.1151$ )
Ограничения/параметры	253 / 1544	491 / 3017	10 / 856	4 / 409
$R_1 / wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.1073 / 0.2317	0.0616 / 0.1523	0.0681 / 0.1590	0.0856 / 0.1927
$R_1 / wR_2$ (по всем данным)	0.1198 / 0.2397	0.0966 / 0.1735	0.0861 / 0.1773	0.1413 / 0.2300
Уточнение струк. по $F^2$	1.081	1.016	1.011	1.072
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$ , e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	1.34 / -1.28	0.99 / -0.63	1.12 / -0.88	1.10 / -1.52

Таблица 5.2. Кристаллографические данные для соединений 5-8.

Номер соединения	5	6	7	8
CCDC	1970974	1970975	1970976	1970977
Химическая формула	$C_{70}H_{81}Cu_6N_4O_{24}Si_{10}$	$C_{12}H_{74}Cu_7N_{12}O_{34}Cl$	$C_{52}H_{86.5}CuN_4NaO_{19}Si_6$	$C_{42}H_{54}CuN_4O_{12}Si_6$
Молекулярная масса	2024.54	1517.47	1326.82	1038.98
Температура, К	120(2)	100(2)	120(2)	100(2)
Размер кристалла, мм <sup>3</sup>	$0.15 \times 0.1 \times 0.09$	$0.24 \times 0.05 \times 0.03$	$0.31 \times 0.29 \times 0.24$	$0.12 \times 0.05 \times 0.05$
Длина волны, Å	0.71073	Синхротрон ( $\lambda = 0.96600$ )	0.71073	Синхротрон ( $\lambda = 0.96600$ )
Сингония	Триклинная	Тригональная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная	<i>P</i> -1	<i>P</i> -3	<i>P</i> -1	<i>P</i> <sub>2</sub> /с
<i>a</i> , Å	15.6408(17)	10.9176(15)	14.5157(11)	12.098(2)
<i>b</i> , Å	17.492(2)	10.9176(15)	15.3812(12)	21.420(4)
<i>c</i> , Å	18.367(2)	37.319(8)	16.4880(13)	22.087(4)
$\alpha$ , град.	85.076(3)	90	83.145(2)	90
$\beta$ , град.	79.617(2)	90	70.6150(10)	102.59(3)
$\gamma$ , град.	69.761(3)	120	71.005(2)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	4636.1(9)	3852.3(16)	3283.2(4)	5586.0(18)
<i>Z</i>	2	3	2	4
Плотность (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.450	1.962	1.342	1.235
Кэфф. абсорбции $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.548	4.390	0.518	1.334
<i>F</i> (000)	2070.0	2319.0	1405.0	2172.0
$\theta$ , град.	6.750 – 61.890	6.928 – 62.006	2.618 – 55.756	6.392 – 71.994
Пределы	$-20 \leq h \leq 20$ , $-23 \leq k \leq 23$ , $-24 \leq l \leq 24$	$-14 \leq h \leq 13$ , $-13 \leq k \leq 14$ , $-20 \leq l \leq 47$	$-19 \leq h \leq 19$ , $-20 \leq k \leq 20$ , $-21 \leq l \leq 21$	$-12 \leq h \leq 14$ , $-25 \leq k \leq 21$ , $-26 \leq l \leq 26$
Собранные отражения	50399	5257	60894	35731
Независимые отражения	22079 ( $R_{int} = 0.1314$ )	1815 ( $R_{int} = 0.1045$ )	15668 ( $R_{int} = 0.0293$ )	9935 ( $R_{int} = 0.0915$ )
Ограничения/параметры	494 / 1018	10 / 112	384 / 822	18 / 506
$R_1 / wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0797 / 0.1795	0.0753 / 0.1838	0.0709 / 0.1869	0.1133 / 0.2391
$R_1 / wR_2$ (по всем данным)	0.1903 / 0.2292	0.0947 / 0.2008	0.0937 / 0.2126	0.1578 / 0.2701
Уточнение струк. по $F^2$	0.946	1.043	1.011	0.995
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$ , e Å <sup>-3</sup>	0.88 / -0.64	1.71 / -1.15	1.32 / -0.66	0.82 / -0.76

Таблица 5.3. Кристаллографические данные для соединений 9-12.

Номер соединения	9	10	11	12
CCDC	2049926	2049927	2049928	2049929
Химическая формула	$C_{96}H_{110}Cu_6N_6O_{23}Si_{12}$	$C_{345}H_{396.5}Cu_{24}N_{3.5}O_{120}Si_{48}S_{18}$	$C_{98}H_{99}Cu_6N_7O_{27}Si_{12}$	$C_{102}H_{92}Cu_6N_6O_{25}Si_{12}$
Молекулярная масса	2546.29	9962.78	2525.23	2520.20
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Размер кристалла, мм <sup>3</sup>	0.25 × 0.20 × 0.20	0.24 × 0.05 × 0.03	0.31 × 0.29 × 0.24	0.15 × 0.12 × 0.10
Длина волны, Å	0.71073	Синхротрон ( $\lambda = 0.80246$ )	0.71073	Синхротрон ( $\lambda = 0.80246$ )
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная	$P2_1/n$	$P-1$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
$a$ , Å	16.9142(3)	18.0037(16)	17.472(4)	27.886(6)
$b$ , Å	19.2466(4)	25.029(2)	19.304(4)	15.927(3)
$c$ , Å	18.1206(3)	25.622(2)	18.157(4)	28.583(6)
$\alpha$ , град.	90	98.726(9)	90	90
$\beta$ , град.	109.6490(10)	105.036(11)	109.93(3)	109.52(3)
$\gamma$ , град.	90	100.938(12)	90	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	5555.50(18)	10699.1(18)	5757(2)	11965(5)
$Z$	2	1	2	4
Плотность (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.522	1.546	1.457	1.399
Коэфф. абсорбции $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.334	2.040	2.920	1.717
$F(000)$	2620.0	5107.0	2588.0	5152.0
$\theta$ , град.	4.562 – 65.426	6.534 – 61.992	6.466 – 76.902	6.46 – 61.808
Пределы	-25 ≤ $h$ ≤ 25, -29 ≤ $k$ ≤ 29, -27 ≤ $l$ ≤ 27	-23 ≤ $h$ ≤ 23, -32 ≤ $k$ ≤ 32, -32 ≤ $l$ ≤ 32	-18 ≤ $h$ ≤ 19, -24 ≤ $k$ ≤ 24, -16 ≤ $l$ ≤ 22	-35 ≤ $h$ ≤ 35, -20 ≤ $k$ ≤ 20, -36 ≤ $l$ ≤ 36
Собранные отражения	133524	182668	44408	144825
Независимые отражения	20231 ( $R_{int} = 0.0246$ )	1815 ( $R_{int} = 0.0669$ )	11666 ( $R_{int} = 0.1178$ )	26114 ( $R_{int} = 0.0575$ )
Ограничения/параметры	0 / 681	77 / 2318	18 / 691	40 / 1349
$R_1 / wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0241 / 0.0648	0.0814 / 0.1966	0.0764 / 0.1830	0.0572 / 0.1525
$R_1 / wR_2$ (по всем данным)	0.0286 / 0.0669	0.0975 / 0.2096	0.0949 / 0.2071	0.0663 / 0.1603
Уточнение струк. по $F^2$	1.033	0.992	1.010	1.033
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$ , e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	1.10 / -0.65	2.01 / -5.88	1.41 / -1.46	1.59 / -1.32

Таблица 5.4. Кристаллографические данные для соединений 13-16.

Номер соединения	13	14	15	16
CCDC	2049930	2049931	2049932	2049933
Химическая формула	$C_{182}H_{206}Cu_{12}N_{10}O_{60}Si_{24}$	$C_{104}H_{118}Cu_8O_{40}Si_{12}$	$C_{104}H_{134}Cu_8O_{40}Si_{12}S_4$	$C_{72}H_{64}Cu_6N_4O_{24}Si_8$
Молекулярная масса	4930.34	2853.38	2997.83	1975.29
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Размер кристалла, мм <sup>3</sup>	0.16 × 0.14 × 0.12	0.15 × 0.15 × 0.10	0.16 × 0.10 × 0.08	0.15 × 0.15 × 0.15
Длина волны, Å	Синхротрон ( $\lambda = 0.79313$ )	Синхротрон ( $\lambda = 0.96990$ )	Синхротрон ( $\lambda = 0.96990$ )	Синхротрон ( $\lambda = 0.96990$ )
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная	$P-1$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
$a$ , Å	18.2958(11)	17.136(3)	18.3789(17)	12.253(3)
$b$ , Å	24.3701(14)	18.938(4)	19.919(2)	17.683(4)
$c$ , Å	26.3399(16)	20.801(4)	20.246(2)	19.170(4)
$\alpha$ , град.	99.7960(10)	90	90	90
$\beta$ , град.	105.068(2)	106.20(3)	115.919(18)	105.11(3)
$\gamma$ , град.	101.168(2)	90	90	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	10820.1(11)	6482(2)	6666.3(15)	4010.0(17)
$Z$	2	2	2	2
Плотность (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.513	1.462	1.493	1.636
Коэфф. абсорбции $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.841	3.413	3.474	4.078
$F(000)$	5064.0	2924.0	3084.0	5152.0
$\theta$ , град.	2.35 – 61.998	7.37 – 71.994	6.364 – 61.998	4.698 – 71.994
Пределы	-23 ≤ $h$ ≤ 23, -31 ≤ $k$ ≤ 30, -34 ≤ $l$ ≤ 34	-20 ≤ $h$ ≤ 19, -22 ≤ $k$ ≤ 22, -25 ≤ $l$ ≤ 25	-18 ≤ $h$ ≤ 19, -21 ≤ $k$ ≤ 20, -21 ≤ $l$ ≤ 19	-13 ≤ $h$ ≤ 14, -21 ≤ $k$ ≤ 21, -23 ≤ $l$ ≤ 23
Собранные отражения	178306	65261	28827	42779
Независимые отражения	48484 ( $R_{int} = 0.0401$ )	11351 ( $R_{int} = 0.0903$ )	8121 ( $R_{int} = 0.1126$ )	7328 ( $R_{int} = 0.0853$ )
Ограничения/параметры	266 / 2402	134 / 481	164 / 512	128 / 353
$R_1 / wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0618 / 0.1561	0.1038 / 0.2125	0.1227 / 0.2505	0.1195 / 0.2380
$R_1 / wR_2$ (по всем данным)	0.0804 / 0.1692	0.1438 / 0.2370	0.2159 / 0.2885	0.2079 / 0.2762
Уточнение струк. по $F^2$	1.028	1.019	1.038	1.048
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$ , e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	1.33 / -1.54	1.45 / -1.33	1.24 / -1.30	0.76 / -0.75

Таблица 5.5. Кристаллографические данные для соединений 18-21.

Номер соединения	18	19	20	21
CCDC	2049935	2049936	2049937	2049938
Химическая формула	$C_{15.25}H_{17.5}CuN_2O_{6.5}$	$C_{24.5}H_{28.5}CuN_4O_{6.75}$	$C_{31}H_{72}Cu_6O_{29.5}N_5Si_8$	$C_{70}H_{86}Cu_6N_6O_{30}Ge_8$
Молекулярная масса	396.35	550.55	1592.95	2453.40
Температура, К	100(2)	200(2)	120.0(2)	100(2)
Размер кристалла, мм <sup>3</sup>	0.20 × 0.10 × 0.10	0.25 × 0.20 × 0.03	0.25 × 0.16 × 0.05	0.25 × 0.12 × 0.12
Длина волны, Å	Синхротрон ( $\lambda = 0.96990$ )	0.71073	0.71073	Синхротрон ( $\lambda = 0.96990$ )
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная	$P2_1/c$	$C2/c$	$P-1$	$P2_1/c$
$a$ , Å	10.914(2)	23.234(12)	13.4952(12)	12.436(3)
$b$ , Å	16.740(3)	17.516(10)	13.7961(13)	19.606(4)
$c$ , Å	9.2439(18)	15.668(8)	16.9168(15)	18.886(4)
$\alpha$ , град.	90	90	85.6902(19)	90
$\beta$ , град.	102.92(3)	125.693(7)	82.0397(18)	108.22(3)
$\gamma$ , град.	90	90	82.1203(19)	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	1646.1(6)	5179(5)	3084.7(5)	4374.0(17)
$Z$	4	8	2	2
Плотность (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.599	1.412	1.715	1.863
Коэфф. абсорбции $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	3.145	0.892	2.270	9.467
$F(000)$	816.0	2292.0	1630.0	2436.0
$\theta$ , град.	6.642 – 76.972	3.5 – 60.924	2.986 – 61.482	6.818 – 76.994
Пределы	-13 ≤ $h$ ≤ 13, -19 ≤ $k$ ≤ 18, -11 ≤ $l$ ≤ 11	-33 ≤ $h$ ≤ 30, -24 ≤ $k$ ≤ 24, -22 ≤ $l$ ≤ 22	-19 ≤ $h$ ≤ 19, -19 ≤ $k$ ≤ 19, -24 ≤ $l$ ≤ 24	-13 ≤ $h$ ≤ 15, -24 ≤ $k$ ≤ 24, -24 ≤ $l$ ≤ 24
Собранные отражения	15683	29029	41268	43913
Независимые отражения	3366 ( $R_{int} = 0.0731$ )	7726 ( $R_{int} = 0.0459$ )	18893 ( $R_{int} = 0.0466$ )	9161 ( $R_{int} = 0.0693$ )
Ограничения/параметры	19 / 228	1 / 344	24 / 738	0 / 548
$R_1 / wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0830 / 0.1916	0.0562 / 0.1389	0.0534 / 0.1424	0.0465 / 0.1084
$R_1 / wR_2$ (по всем данным)	0.0989 / 0.2106	0.0963 / 0.1606	0.0674 / 0.1532	0.0613 / 0.1239
Уточнение струк. по $F^2$	1.015	1.011	1.015	1.005
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$ , e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	1.32 / -1.42	0.39 / -0.36	2.16 / -1.41	1.19 / -1.32

Таблица 5.6. Кристаллографические данные для соединений **17**, **4a**, **33**, **34**.

Номер соединения	<b>17</b>	<b>4a</b>	<b>33</b>	<b>34</b>
CCDC	2049934	1883934	2168295	2168296
Химическая формула	$C_8H_{18}CuO_{10}$	$C_{158}H_{28.5}CuN_4O_{6.75}$	$C_{90}H_{80}ClMn_5N_6O_{23}Si_{10}$	$C_{109.5}H_{105.5}Mn_4N_{12.5}O_{22.5}Si_8$
Молекулярная масса	337.77	3377.99	2204.65	2401.05
Температура, К	100(2)	100(2)	100.0(2)	100(2)
Размер кристалла, мм <sup>3</sup>	0.02 × 0.02 × 0.22	0.20 × 0.12 × 0.10	0.15 × 0.13 × 0.08	0.21 × 0.13 × 0.11
Длина волны, Å	Синхротрон ( $\lambda = 0.96990$ )	Синхротрон ( $\lambda = 0.96990$ )	Синхротрон ( $\lambda = 0.96990$ )	0.71073
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	9.9410(4)	16.458(3)	19.940(4)	17.4280(4)
<i>b</i> , Å	7.2039(4)	24.128(5)	18.944(4)	18.2428(4)
<i>c</i> , Å	7.3131(5)	21.698(4)	32.358(7)	20.8324(5)
$\alpha$ , град.	75.628(12)	90	90	75.8116(7)
$\beta$ , град.	63.915(13)	99.55(3)	102.70(3)	67.7941(6)
$\gamma$ , град.	75.241(11)	90	90	79.8932(7)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	313.66(4)	8497(3)	11924(5)	5919.7(2)
<i>Z</i>	1	2	4	2
Плотность (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.788	1.320	1.228	1.347
Коэфф. абсорбции $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	4.129	1.610	1.619	0.570
<i>F</i> (000)	175	3504.0	4512.0	2484.0
$\theta$ , град.	6.56 – 30.83	6.852 – 77.054	6.502 – 60.818	4.472 – 55.098
Пределы	$-7 \leq h \leq 7,$ $-7 \leq k \leq 7,$ $-7 \leq l \leq 7$	$-21 \leq h \leq 21,$ $-29 \leq k \leq 29,$ $-25 \leq l \leq 25$	$-20 \leq h \leq 20,$ $-17 \leq k \leq 19,$ $-33 \leq l \leq 33$	$-22 \leq h \leq 22,$ $-23 \leq k \leq 23,$ $-27 \leq l \leq 27$
Собранные отражения	2457	95692	61326	73374
Независимые отражения	668 ( $R_{int} = 0.0728$ )	17712 ( $R_{int} = 0.0865$ )	13769 ( $R_{int} = 0.0923$ )	27062 ( $R_{int} = 0.0582$ )
Ограничения/параметры	-	123 / 944	228 / 1131	132 / 1345
$R_1 / wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0491 / 0.1247	0.0844 / 0.1689	0.0932 / 0.1975	0.0880 / 0.2025
$R_1 / wR_2$ (по всем данным)	0.1438 / 0.2370	0.1088 / 0.1875	0.1405 / 0.2253	0.1296 / 0.2283
Уточнение струк. по $F^2$	0.890	1.054	1.011	1.032
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$ , e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	0.398 / -0.597	1.04 / -1.19	0.46 / -0.59	2.67 / -1.57

Таблица 5.7. Кристаллографические данные для соединений 22-25

Номер соединения	22	23	24	25
CCDC	2094256	2094258	2094263	2094259
Химическая формула	$C_{166}H_{188}Cs_8Cu_8O_{60}Si_{24}$	$C_{78}H_{80}Cs_4Cu_4O_{28}Si_{12}$	$C_{86.5}H_{94.5}Cs_4Cu_4N_{3.5}O_{28.5}Si_{12}$	$C_{82}H_{90}Cs_4Cu_4O_{29}S_5Si_{12}$
Молекулярная масса	5388.91	2588.30	2762.03	2822.77
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Размер кристалла, мм <sup>3</sup>	0.06 × 0.04 × 0.04	0.07 × 0.01 × 0.01	0.15 × 0.15 × 0.02	0.05 × 0.04 × 0.04
Длина волны, Å	Синхротрон ( $\lambda = 0.96880$ )	Синхротрон ( $\lambda = 0.80246$ )	Синхротрон ( $\lambda = 0.96990$ )	Синхротрон ( $\lambda = 0.96990$ )
Сингония	Моноклинная	Тетрагональная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$I4_1/a$	$P-1$	$P2_1$
$a$ , Å	19.309(4)	37.906(5)	13.666(3)	14.872(3)
$b$ , Å	20.193(4)	37.906(5)	16.896(3)	27.664(6)
$c$ , Å	30.506(6)	13.677(3)	26.685(5)	15.113(3)
$\alpha$ , град.	90	90	104.35(3)	90
$\beta$ , град.	94.85(3)	90	90.51(3)	119.02(3)
$\gamma$ , град.	90	90	103.02(3)	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	11852(4)	19653(7)	5803(2)	5437(2)
$Z$	2	8	2	2
Плотность (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.510	1.750	1.581	1.724
Коэфф. абсорбции $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	4.978	3.521	5.101	5.690
$F(000)$	-	-	-	-
$\Theta_{\max}$ , град.	38.4	30.862	35.260	35.623
Пределы	$-24 \leq h \leq 24,$ $-24 \leq k \leq 24,$ $-36 \leq l \leq 35$	$-48 \leq h \leq 48,$ $-48 \leq k \leq 48,$ $-17 \leq l \leq 15$	$-25 \leq h \leq 24,$ $-39 \leq k \leq 39,$ $-52 \leq l \leq 52$	$-14 \leq h \leq 17,$ $-31 \leq k \leq 33,$ $-18 \leq l \leq 13$
Собранные отражения	80529	46875	120062	36612
Независимые отражения	24724 ( $R_{\text{int}} = 0.114$ )	10685 ( $R_{\text{int}} = 0.0718$ )	19928 ( $R_{\text{int}} = 0.2044$ )	17744 ( $R_{\text{int}} = 0.1495$ )
Ограничения/параметры	-	-	-	-
$R_1 / wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.1268 / 0.3405	0.1054 / 0.2598	0.0686 / 0.1631	0.0904 / 0.2003
$R_1 / wR_2$ (по всем данным)	0.1936 / 0.3925	0.1101 / 0.2631	0.1019 / 0.1860	0.1192 / 0.2464
Уточнение струк. по $F^2$	1.049	1.101	1.088	1.034
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$ , e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	2.85 / -1.43	3.64 / -1.42	1.98 / -2.29	3.00 / -2.85



Таблица 5.8. Кристаллографические данные для соединений 26-29.

Номер соединения	26	27	28	29
CCDC	2094257	2094261	2094262	2094260
Химическая формула	$C_{85}H_{99}Cs_4Cu_4O_{30.5}S_2Si_{12}$	$C_{80}H_{88}Rb_4Cu_4O_{30}Si_{12}$	$C_{88}H_{100.67}Cu_4N_4O_{30.33}Rb_4Si_{12}$	$C_{84}H_{93}Cu_4N_2O_3Rb_4Si_{12}$
Молекулярная масса	2795.64	2462.62	2632.86	2559.72
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Размер кристалла, мм <sup>3</sup>	0.05 × 0.05 × 0.01	0.07 × 0.06 × 0.06	0.11 × 0.07 × 0.06	0.12 × 0.05 × 0.05
Длина волны, Å	Синхротрон ( $\lambda = 0.96260$ )	Синхротрон ( $\lambda = 0.80246$ )	Синхротрон ( $\lambda = 0.80246$ )	0.71073
Сингония	Моноклинная	Тетрагональная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/m$	$I4_1/a$	$P2_1$	$C2/c$
<i>a</i> , Å	15.915(3)	37.9116(1)	14.589(3)	14.863(4)
<i>b</i> , Å	25.239(5)	37.9116(1)	25.982(5)	27.799(8)
<i>c</i> , Å	17.443(4)	13.4103(5)	15.132(3)	26.556(8)
$\alpha$ , град.	90	90	90	90
$\beta$ , град.	115.99(3)	90	113.75(3)	99.791(9)
$\gamma$ , град.	90	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	6298(3)	19274.5(16)	5250(2)	10812(5)
<i>Z</i>	2	8	2	4
Плотность (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.474	1.697	1.666	1.572
Коэфф. абсорбции $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	4.677	4.290	3.947	2.771
<i>F</i> (000)	-	-	-	-
$\Theta_{\max}$ , град.	38.495	35.134	30.956	26.051
Пределы	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -30 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-54 ≤ <i>h</i> ≤ 54, -54 ≤ <i>k</i> ≤ 54, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -33 ≤ <i>k</i> ≤ 33, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Собранные отражения	62239	167814	83196	27648
Независимые отражения	13436 ( $R_{\text{int}} = 0.1109$ )	14797 ( $R_{\text{int}} = 0.1332$ )	22970 ( $R_{\text{int}} = 0.0435$ )	10656 ( $R_{\text{int}} = 0.1738$ )
Ограничения/параметры	-	-	-	-
$R_1 / wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0961 / 0.2187	0.0537 / 0.1005	0.0354 / 0.0914	0.0682 / 0.1293
$R_1 / wR_2$ (по всем данным)	0.1283 / 0.2473	0.1125 / 0.1180	0.0360 / 0.0919	0.2022 / 0.1675
Уточнение струк. по $F^2$	1.035	1.055	1.034	0.918
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$ , e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	2.56 / -2.14	1.75 / -0.72	1.45 / -1.00	0.97 / -0.93

Таблица 5.9. Кристаллографические данные для соединений 30-32, 35.

Номер соединения	30	35	31	32
CCDC	2168292	-	2168293	2168294
Химическая формула	$C_{93.3}H_{134}Mn_4Na_6O_{41}Si_{12}$	$C_{162.75}H_{149.75}Mn_4N_{14.25}O_{24.25}$	$C_{90.5}H_{113.24}Mn_6NaO_{41.375}Si_{12}Cl$	$C_{105.25}H_{104.25}Mn_4Na_2N_{7.75}O_{27.75}Si_{12}Cl$
Молекулярная масса	2606.78	3137.71	2588.21	2559.98
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Размер кристалла, мм <sup>3</sup>	0.27 × 0.23 × 0.21	0.22 × 0.02 × 0.02	0.20 × 0.20 × 0.20	0.15 × 0.10 × 0.01
Длина волны, Å	0.71073	Синхротрон ( $\lambda = 0.74500$ )	1.54178	Синхротрон ( $\lambda = 0.96600$ )
Сингония	Моноклинная	Орторомбическая	Орторомбическая	Орторомбическая
Пространственная группа	$P2_1/n$	$Pbca$	$P2_12_1$	$Pbca$
<i>a</i> , Å	18.1516(9)	16.3230(18)	17.1275(8)	19.612(4)
<i>b</i> , Å	17.2212(8)	30.670(3)	26.9431(12)	30.698(6)
<i>c</i> , Å	19.6391(10)	62.321(6)	32.7551(14)	40.431(8)
$\alpha$ , град.	90	90	90	90
$\beta$ , град.	103.8220(10)	90	90	90
$\gamma$ , град.	90	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	5961.3(5)	31200(5)	15115.4(12)	24342(8)
<i>Z</i>	2	8	4	8
Плотность (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.451	1.336	1.297	1.397
Коэфф. абсорбции $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.637	0.508	5.683	0.841
<i>F</i> (000)	2708.0	13056.0	6120.0	10552.0
$\theta$ , град.	3.186 – 61.928	62.07	4.246 – 135.936	3.17 – 62.068
Пределы	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -39 ≤ <i>k</i> ≤ 41, -86 ≤ <i>l</i> ≤ 84	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -38 ≤ <i>l</i> ≤ 38	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -39 ≤ <i>k</i> ≤ 39, -52 ≤ <i>l</i> ≤ 52
Собранные отражения	79339	270525	26673	222737
Независимые отражения	18567 ( $R_{int} = 0.0570$ )	42560 ( $R_{int} = 0.1026$ )	9522 ( $R_{int} = 0.0866$ )	27772 ( $R_{int} = 0.0527$ )
Ограничения/параметры	269 / 813	110 / 1829	1 / 718	165 / 1125
$R_1 / wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0607 / 0.1627	0.1064 / 0.2144	0.1143 / 0.2477	0.0927 / 0.2077
$R_1 / wR_2$ (по всем данным)	0.1038 / 0.1989	0.1561 / 0.2402	0.1344 / 0.2588	0.1104 / 0.2198
Уточнение струк. по $F^2$	1.054	1.031	1.080	1.027
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$ , e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	1.48 / -1.20	1.60 / -1.27	1.26 / -1.33	2.30 / -1.41

**Каталитическое окисление углеводородов и спиртов.** Каталитические реакции проводили в стеклянных колбах объёмом 20 мл, оснащенных обратным холодильником, в аэробных условиях и при интенсивном перемешивании при 50°C с использованием ацетонитрила в качестве растворителя. Общий объём реакционного раствора - 2.5 мл. Общая методика: 2.5  $\mu\text{моль}$  Cu-катализатора вносят в раствор MeCN с последующим добавлением 0.025-0.125  $\mu\text{моль}$  активатора TFA или  $\text{HNO}_3$  в случае окисления алканов (в виде исходного раствора в MeCN; реакцию окисления спиртов проводят без добавления активатора; точное количество кислотного активатора определяется экспериментально) и внутреннего стандарта для газовой хроматографии ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , 250 мкл). Затем добавляют 1  $\mu\text{моль}$  субстрата (углеводород или спирт) и 2-5  $\mu\text{моль}$  окислителя (50%  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$  в случае окисления алканов или T-HYDRO© в случае окисления спиртов; точное количество окислителя определяется экспериментально). (ВНИМАНИЕ: сочетание воздуха или молекулярного кислорода и пероксидов с органическими соединениями при повышенных температурах может быть взрывоопасным!). Контроль за ходом реакциями окисления проводят через отбор аликвот реакционной смеси в разные периоды времени и анализируя состав с помощью газого хроматографа (ГХ), снабжённого пламенно-ионизационным детектором (FID) и используя He в качестве газа-носителя. Перед проведением ГХ-анализа аликвоты обрабатывают твердым  $\text{PPh}_3$  для восстановления образующихся алкилгидропероксидов (первичных продуктов реакции алканов) и непрореагировавшего окислителя ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , *t*-BuOOH). В ряде случаев образование алкилгидропероксидов в качестве первичных продуктов определяется двукратным проведением ГХ-анализа аликвот до и после обработки твердым трифенилфосфином (метод Шульпина [287;425]). Отнесение пиков проводят путём сравнения полученных хроматограмм с коммерчески доступными соединениями, использованных в качестве стандартов.

**Каталитическое карбоксилирование алканов, общая методика:** в автоклав из нержавеющей стали общим объёмом 20 мл, снабжённый магнитным якорем, вносят 2.5  $\mu\text{моль}$  Cu-катализатора, 2 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , 4 мл MeCN, 1  $\mu\text{моль}$  циклоалкана и 1.5  $\mu\text{моль}$   $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Затем автоклав закрывают и три раза продувают CO для удаления воздуха и заполняют монооксидом углерода (20 атм). Реакционную смесь перемешивают при 60 °C в течение 4 ч. на масляной бане и магнитной мешалке. Затем автоклав охлаждают на бане со льдом, дегазируют и регерметизируют. Реакционную смесь переносят в стеклянную колбу, в которую вносят 9.0 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  и 45 мкл внутреннего стандарта для ГХ-анализа (циклогептанон или циклогексанон в случае карбоксилирования циклопентана). После перемешивания полученной смеси в течение 10 мин аликвоту отбирают из органического

слоя для количественного определения (метод внутреннего стандарта) циклоалканкарбоновых кислот в качестве основных продуктов ГХ-анализом (в незначительных количествах в качестве побочных продуктов образуются также кетоны и спирты). Отнесение пиков проводится путём сравнения полученных хроматограмм с хроматограммами коммерчески доступных соединений. Прибор для ГХ-анализа: Agilent Technologies серии 7820А (капиллярная колонка: ВР20/SGE, 30 м × 0.22 мм × 0.25 мкм).

**Общая методика получения сложных эфиров 38-44:** 0.3 ммоль соответствующей ароматической карбоновой кислоты, 0.45 ммоль соответствующей ароматической бороновой кислоты, 11 μмоль катализатора **4a** (32 мг), 0.3 ммоль пиридина и 0.45 ммоль (*t*-BuO)<sub>2</sub> растворяют в 3 мл MeCN в плотно закрывающейся ампуле объёмом 10 мл, снабжённую магнитным якорем. Реакцию ведут при перемешивании в течение 20 минут при температуре 130 °С под действием микроволнового излучения. После этого в смесь вносят вторую порцию 0.45 ммоль соответствующей ароматической бороновой кислоты и 0.45 ммоль (*t*-BuO)<sub>2</sub>, и реакцию ведут при тех же условиях, что и на первой стадии (закрытая ампула, 130 °С, 20 мин, перемешивание). После этого растворитель упаривают при пониженном давлении. Сложный эфир выделяют из полученного остатка методом колоночной жидкостной хроматографией на силикагеле (SiO<sub>2</sub>, элюент – циклогексан/АсОEt).

**Фенил бензоат (38).** Выход: 50 мг (84%). Бесцветный порошок. Элюент – EtOAc/гексан = 1:50; <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.21 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H, *o*-H-Ar), 7.63 (т, *J* = 7.3 Гц, 1H, *p*-H-Ar), 7.51 (т, *J* = 7.8 Гц, 2H, *m*-H-Ar), 7.43 (т, *J* = 7.8 Гц, 2H, 3'-H-Ar), 7.29-7.27 (м, 1H, 4'-H-Ar), 7.21 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H, 2'-H-Ar); <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 165.2, 150.9, 135.6, 130.2, 129.6, 129.5, 128.6, 125.9, 121.7.

**Фенил 3,4-диметоксибензоат (39).** Выход: 57 мг (74%). Бесцветный порошок. Элюент – EtOAc/гексан = 1:10; <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.86 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H, 6-H-Ar), 7.67 (с, 1H, 2-H-Ar), 7.42 (т, *J* = 7.8 Гц, 2H, 3'-H-Ar), 7.28-7.26 (м, 1H, 4'-H-Ar), 7.20 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H, 2'-H-Ar), 6.95 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H, 2-H-Ar), 3.97 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.96 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 164.9, 153.5, 151.0, 148.7, 129.4, 125.7, 124.4, 121.9, 121.7, 112.3, 110.3, 56.0.

**Фенил 4-цианобензоат (40).** Выход: 45 мг (68%). Бесцветный порошок. Элюент – EtOAc/гексан = 1:20; <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.30 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H, *o*-H-Ar), 7.81 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H, *m*-H-Ar), 7.45 (т, *J* = 7.8 Гц, 2H, 3'-H-Ar), 7.30 (т, *J* = 7.3 Гц, 1H, 4'-H-Ar), 7.21 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H, 2'-H-Ar); <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 163.5, 150.5, 133.4, 132.3, 130.6, 129.6, 126.3, 121.4, 117.8, 116.9.

**Фенил 4-ацетоксибензоат (41).** Выход: 62 мг (81%). Бесцветный порошок. Элюент – EtOAc/гексан = 1:10;  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.23 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2H, *o*-H-Ar), 7.42 (т,  $J = 7.8$  Гц, 2H, 3'-H-Ar), 7.29-7.27 (м, 1H, 4'-H-Ar), 7.23-7.19 (м, 4H, H-Ar), 2.34 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  168.8, 164.4, 154.7, 150.8, 131.8, 129.5, 127.0, 121.8, 121.6, 120.4, 115.2, 21.1.

**Фенил 4-бромобензоат (42).** Выход: 54 мг (65%). Бесцветный порошок. Элюент – EtOAc/гексан = 1:20;  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.06 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2H, *o*-H-Ar), 7.65 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H, *m*-H-Ar), 7.45-7.41 (м, 2H, 3'-H-Ar), 7.28 (т,  $J = 7.4$  Гц, 1H, 4'-H-Ar), 7.20 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2H, 2'-H-Ar);  $^{13}\text{C}$  ЯМР (150 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.5, 150.8, 132.0, 131.6, 129.5, 128.8, 128.5, 126.0, 121.6.

**Фенил фуран-2-карбоксилат (43).** Выход: 26 мг (46%). Бесцветное аморфное вещество. Элюент – EtOAc/гексан = 1:50;  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.67 (с, 1H, 4-H-Ar<sub>фуран</sub>), 7.44-7.38 (м, 3H, Ar), 7.28-7.27 (м, 1H, 4'-H-Ar), 7.20 (д,  $J = 7.8$  Гц, 2H, 2'-H-Ar), 6.60-6.59 (м, 1H, 3-H-Ar<sub>фуран</sub>);  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  156.9, 150.3, 147.1, 144.1, 129.5, 126.0, 121.6, 119.4, 112.1.

**3-хлорофенил бензоат (44).** Выход: 28 мг (40%). Желтоватое аморфное вещество. Элюент – EtOAc/гексан = 1:15;  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.18 (д,  $J = 7.3$  Гц, 2H, *o*-H-Ar), 7.65 (т,  $J = 7.3$  Гц, 1H, *p*-H-Ar), 7.51 (т,  $J = 7.8$  Гц, 2H, *m*-H-Ar), 7.36 (д,  $J = 8.3$  Гц, 1H, 5'-H-Ar), 7.27-7.26 (м, 2H, H-Ar), 7.13 (д,  $J = 7.3$  Гц, 1H, 6'-H-Ar);  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.8, 151.4, 134.8, 133.8, 130.2, 129.1, 128.6, 126.2, 122.4, 120.1.

**Общая методика синтез спиртов восстановлением из соответствующих альдегидов [синтез (4-нитрофенил)метанола 50а, (4-метилфенил)метанола 51а и (Е)-3-фенилпроп-2-ен-1-ола 57а]:** к 7 ммоль соответствующего альдегида в 17.5 мл сухого метанола (0.4 М) порциями добавляют 17.5 ммоль боргидрида натрия (662 мг) при 0 °С. Затем смесь перемешивают при комнатной температуре, контроль хода реакции ведут методом ТСХ. После этого растворитель упаривают, в реакционную смесь добавляют 30 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 20 мл 15% водного раствора NaOH. После перемешивания органическую фазу отделяют от водной фазы. Водную фазу экстрагируют три раза по 5 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Объединённые органические фазы интенсивно перемешивают с 25 мл 10% водным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , водную фазу отделяют, а полученный органический слой затем перемешивают с 25 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Органический экстракт отделяют от водной фазы и сушат над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Органический слой пропускают через небольшой слой силикагеля, растворитель удаляют под пониженным давлением с получением соответствующего спирта без дальнейшей очистки.

**(4-нитрофенил)метанол (50a)**. Выход: 911 мг (85%). Жёлтый порошок.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.18 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H, *m*-H-Ar), 7.53 (д,  $J = 6.6$  Гц, 2H, *o*-H-Ar), 4.82 (д,  $J = 3.7$  Гц, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ -OH), 2.32 (шир.с., 1H, OH).

**(4-метилфенил)метанол (51a)**. Выход: 770 мг (90%). Бесцветный порошок.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.27 (д,  $J = 7.9$  Гц, 2H, *o*-H-Ar), 7.18 (д,  $J = 7.9$  Гц, 2H, *m*-H-Ar), 4.64 (д,  $J = 3.7$  Гц, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ -OH), 2.35 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.61 (шир.с., 1H, OH).

**(E)-3-фенилпроп-2-ен-1-ол (57a)**. Выход: 768 мг (82%). Бесцветный порошок.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.43-7.15 (м, 5H, H-Ar), 6.60 (д,  $J = 15.9$  Гц, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-}$ ), 6.35 (дт,  $J = 15.9, 5.7$  Гц, 1H,  $\text{-CH=CH-CH}_2\text{OH}$ ), 4.31 (дд,  $J = 5.7, 1.5$  Гц, 2H,  $\text{=CH-CH}_2\text{-OH}$ ), 1.77 (шир.с., 1H, OH).

**Синтез амидов 47-57 из спиртов и солей аминов (метод А)**: в плотно закрывающуюся колбу объёмом 10 мл, снабжённую магнитным якорем, последовательно добавляют 0.5 ммоль соответствующего гидрохлорид амина, 0.5 ммоль  $\text{CaCO}_3$  ( $\geq 99\%$ , 50 мг), 13 мг (6.25  $\mu\text{моль}$ ) марганцевого катализатора **30**, 1 мл сухого MeCN, 1 ммоль соответствующего спирта и 1.25 ммоль ТВНР (5.0–6.0 М в декане, 225 мкл). Колбу, снабжённую магнитным якорем, с реакционной смесью заполняют аргоном. Затем реакцию ведут при перемешивании в течение 2 часов при 80 °С на масляной бане и магнитной мешалке. После этого к реакционной смеси добавляют новую порцию 1.25 ммоль ТВНР (5.0-6.0 М в декане, 225 мкл), реакционную колбу снова заполняют аргоном, после чего реакцию ведут в течение 22 часов при той же температуре при перемешивании. Затем все летучие компоненты упаривают из смеси при пониженном давлении. Соответствующий амид очищают из полученного твёрдого остатка методом колоночной жидкостной хроматографией на силикагеле ( $\text{SiO}_2$ , элюент – циклогексан/АсОEt).

**Синтез амидов 47, 48, 56 из альдегидов и солей аминов (метод Б)**: в плотно закрывающуюся колбу объёмом 10 мл, снабжённую магнитным якорем, последовательно добавляют 1.1 ммоль соответствующего гидрохлорид амина, 1.2 ммоль  $\text{CaCO}_3$  ( $\geq 99\%$ , 120 мг), 13 мг (6.25  $\mu\text{моль}$ ) марганцевого катализатора **30**, 0.2 мл сухого MeCN, 1 ммоль соответствующего ароматического альдегида и 1.2 ммоль ТВНР (5.0–6.0 М в декане, 220 мкл). Затем колбу, снабжённую магнитным якорем, с реакционной смесью заполняют аргоном. Реакцию ведут при перемешивании в течение 8 часов при 45 °С на масляной бане и магнитной мешалке. После этого все летучие компоненты упаривают из смеси при пониженном давлении. Соответствующий амид очищают из полученного твёрдого остатка методом колоночной жидкостной хроматографией на силикагеле ( $\text{SiO}_2$ , элюент – циклогексан/АсОEt).

**N-циклогексилбензамид (47).** Выход: 85 мг (84%), *метод А*; 128 мг (63%), *метод Б*. Бесцветный порошок. Элюент – EtOAc/гексан = 1:5;  $^1\text{H ЯМР (400 МГц, CDCl}_3\text{)}$ :  $\delta$  7.75 (д,  $J = 7.4$  Гц, 2H, *o*-H-Ar), 7.50-7.47 (м, 1H, *p*-H-Ar), 7.44-7.40 (т,  $J = 7.2$  Гц, 2H, *m*-H-Ar), 5.97 (шир.с., 1H, -CO-NH-), 4.03-3.93 (м, 1H, -CO-NH-CH(R'R'')), 2.05-2.02 (м, 2H, aliph.), 1.78-1.73 (м, 2H, aliph.), 1.67-1.63 (м, 1H, aliph.), 1.45-1.38 (м, 2H, aliph.), 1.25-1.19 (м, 3H, aliph.);  $^{13}\text{C ЯМР (100 МГц, CDCl}_3\text{)}$ :  $\delta$  166.8, 135.2, 131.3, 128.6, 126.9, 48.8, 33.3, 25.7, 25.0.

**N-бензилбензамид (48).** Выход: 73 мг (69%), *метод А*; 137 мг (65%), *метод Б*. Бесцветный порошок. Элюент – EtOAc/гексан = 1:2;  $^1\text{H ЯМР (400 МГц, CDCl}_3\text{)}$ :  $\delta$  7.79 (д,  $J = 7.4$  Гц, 2H, *o*-H-Ar), 7.53-7.31 (м, 8H, H-Ar), 6.39 (шир.с., 1H, -CO-NH), 4.67 (д,  $J = 5.1$  Гц, 2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);  $^{13}\text{C ЯМР (100 МГц, CDCl}_3\text{)}$ :  $\delta$  167.6, 138.3, 134.4, 131.6, 128.8, 128.6, 127.9, 127.6, 127.1, 44.2.

**N,N-дибензилбензамид (49).** Выход: 116 мг (77%), *метод А*. Бесцветный порошок. Элюент – EtOAc/гексан = 1:4;  $^1\text{H ЯМР (400 МГц, CDCl}_3\text{)}$ :  $\delta$  7.50 (с, 2H, *o*-H-Ar), 7.39-7.31 (м, 11H, H-Ar), 7.15 (с, 2H, H-Ar), 4.71 (с, 2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.41 (с, 2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);  $^{13}\text{C ЯМР (100 МГц, CDCl}_3\text{)}$ :  $\delta$  172.4, 136.2, 129.8, 129.0, 128.8, 128.6, 128.5, 127.8, 127.6, 127.1, 126.8, 51.6, 47.0.

**N-циклогексил-4-нитробензамид (50).** Выход: 114 мг (92%), *метод А*. Слабо-жёлтый порошок. Элюент – EtOAc/гексан = 1:5;  $^1\text{H ЯМР (400 МГц, DMSO-}d_6\text{)}$ :  $\delta$  8.29 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H, *o*-H-Ar), 8.07 (д,  $J = 9.0$  Гц, 2H, *m*-H-Ar), 3.80-3.73 (м, 1H, -CO-NH), 1.84-1.80 (м, 2H, aliph.), 1.75-1.71 (м, 2H, aliph.), 1.63-1.62 (м, 1H, aliph.), 1.33-1.27 (м, 3H, aliph.), 1.16-1.11 (м, 1H, aliph.);  $^{13}\text{C ЯМР (100 МГц, DMSO-}d_6\text{)}$ :  $\delta$  163.8, 148.9, 140.6, 128.9, 123.4, 48.8, 32.3, 25.3, 24.9.

**N,N-дибензил-4-метилбензамид (51).** Выход: 123 мг (78%), *метод А*. Бесцветный порошок. Элюент – EtOAc/гексан = 1:4;  $^1\text{H ЯМР (400 МГц, CDCl}_3\text{)}$ :  $\delta$  7.42-7.28 (м, 10H, H-Ar), 7.19-7.17 (м, 4H, H-Ar), 4.69 (с, 2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.42 (с, 2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2.35 (с, 3H, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C ЯМР (100 МГц, CDCl}_3\text{)}$ :  $\delta$  172.5, 139.9, 137.1, 136.6, 133.2, 129.7, 129.2, 128.8, 128.6, 128.5, 127.6, 127.0, 126.9, 126.8, 51.6, 46.9, 21.4.

**4-хлоро-N-(2-метилпропил)бензамид (52).** Выход: 94 мг (89%), *метод А*. Бесцветный порошок. Элюент – EtOAc/гексан = 1:2;  $^1\text{H ЯМР (400 МГц, CDCl}_3\text{)}$ :  $\delta$  7.70 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H, *o*-H-Ar), 7.39 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H, *m*-H-Ar), 6.20 (шир.с., 1H, -CO-NH-), 3.28 (т,  $J = 6.0$  Гц, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.94-1.84 (м, 1H, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.97 (д,  $J = 7.0$  Гц, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>);  $^{13}\text{C ЯМР (100 МГц, CDCl}_3\text{)}$ :  $\delta$  166.8, 137.6, 133.3, 128.9, 128.4, 47.6, 28.7, 20.3.

**(-)-N-[(1S)-1-фенилэтил]бензамид (53).** Выход: 83 мг (75%), *метод А*. Бесцветный порошок. Элюент – EtOAc/гексан = 1:4;  $^1\text{H ЯМР (400 МГц, CDCl}_3\text{)}$ :  $\delta$  7.77 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H, *o*-H-Ar), 7.51-7.47 (м, 1H, H-Ar), 7.44-7.34 (м, 6H, H-Ar), 7.29 (д,  $J = 7.0$  Гц, 1H, H-Ar),

6.36 (д,  $J = 4.7$  Гц, 1H, -CO-NH-CH(Ph)-CH<sub>3</sub>), 5.34 (п,  $J = 7.0$  Гц, 1H, -NH-CH(Ph)-CH<sub>3</sub>), 1.61 (д,  $J = 7.0$  Гц, 3H, -NH-CH(Ph)-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 166.7, 143.6, 131.5, 128.8, 128.6, 127.5, 127.1, 126.3, 49.3, 21.8.

**(S)-этил-N-(4-нитробензоил)фенилalaniат (54)**. Выход: 99 мг (58%), метод А. Слабо-жёлтый порошок. Элюент – EtOAc/гексан = 1:7; <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.28 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2H, *o*-H-Ar), 7.87 (д,  $J = 8.7$  Гц, 2H, *m*-H-Ar), 7.33-7.28 (м, 3H, H-Ar), 7.14-7.11 (м, 2H, H-Ar), 6.65 (д,  $J = 6.9$  Гц 1H, -CO-NH-), 5.05 (тд,  $J = 7.4, 5.5$  Гц, 1H, -NH-CH(CO<sub>2</sub>Et)-Ph), 4.25 (кв,  $J = 7.3$  Гц, 2H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.29 (ддд,  $J = 19.6, 13.7, 5.9$  Гц, 2H, -CH(CO<sub>2</sub>Et)-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1.30 (т,  $J = 7.3$  Гц, 3H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 171.5, 165.0, 149.8, 139.5, 135.7, 129.4, 128.7, 128.3, 127.4, 123.9, 62.0, 53.9, 37.8, 14.2.

**Морфолин-4-ил(фенил)метанон (55)**. Выход: 70 мг (73%), метод А. Бесцветный порошок. Элюент – EtOAc/гексан = 1:2; <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.43-7.39 (м, 5H, H-Ar), 3.76 (шир.с., 4H, aliph.), 3.64 (шир.с., 2H, aliph.), 3.45 (шир.с., 2H, aliph.); <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 170.4, 135.3, 129.9, 128.6, 127.1, 66.9, 48.3, 42.5.

**N-циклогексил-4-метилбензамид (56)**. Выход: 68 мг (63%), метод А; 112 мг (52%), метод Б. Бесцветный порошок. Элюент – EtOAc/гексан = 1:5; <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.65 (д,  $J = 7.6$  Гц, 2H, *o*-H-Ar), 7.22 (д,  $J = 7.6$  Гц, 2H, *m*-H-Ar), 5.95 (шир.с., 1H, -CO-NH), 4.01-3.94 (м, 1H, -CO-NH-CH(R'R'')), 2.93 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.04-2.01 (м, 2H, aliph.), 1.76-1.73 (м, 2H, aliph.), 1.66-1.63 (м, 1H, aliph.), 1.47-1.38 (м, 2H, aliph.), 1.26-1.18 (м, 3H, aliph.); <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 166.8, 141.7, 132.2, 129.2, 127.0, 48.7, 33.3, 25.7, 25.0, 21.5.

**(2E)-N,N-дибензил-3-фенилпроп-2-енамид (57)**. Выход: 50 мг (31%), метод А. Бесцветный порошок. Элюент – EtOAc/гексан = 1:5; <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.86 (д,  $J = 15.3$  Гц, 1H, 3-H), 7.47-7.46 (м, 2H, H-Ar), 7.40-7.29 (м, 11H, H-Ar), 7.23 (д,  $J = 7.3$  Гц, 2H, H-Ar), 6.91 (д,  $J = 15.3$  Гц, 1H, 2-H), 4.72 (с, 2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.61 (с, 2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 167.3, 143.9, 137.4, 136.8, 135.3, 129.8, 129.1, 128.9, 128.7, 128.5, 128.0, 127.8, 127.5, 126.7, 117.31, 50.1, 48.9.



## 6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биляченко, А. Н. *Металлорганосилоксаны: современные концепции и методы* / А. Н. Биляченко, М. М. Левицкий, В. Н. Хрусталёв. – М.: Российский университет дружбы народов (РУДН), 2018. – 265 с.
2. 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. – Part 1. – P. 235–269.
3. Buys, I. E. Models of surface-confined metallocene derivatives / I. E. Buys, T. W. Hambley, D. J. Houlton, T. Maschmeyer, A. F. Masters, A. K. Smith // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1994. – Vol. 86. – № 1–3. – P. 309–318.
4. Murugavel, R. Hetero- and metallasiloxanes derived from silanediols, disilanol, silanetriols, and trisilanol / R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky // *Chemical Reviews*. – 1996. – Vol. 96. – № 6. – P. 2205–2236.
5. Tan, G.  $\text{Cu}_{24}\text{O}_{24}\text{Si}_8\text{R}_8$ : organic soluble 56-membered copper(I) siloxane cage and its use in homogeneous catalysis / G. Tan, Y. Yang, C. Chu, H. Zhu, H. W. Roesky // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – № 35. – P. 12231–12233.
6. Bilyachenko, A. N. Cagelike manganesephenylsiloxane with an unusual structure / A. N. Bilyachenko, M. S. Dronova, A. A. Korlyukov, M. M. Levitsky, M. Yu. Antipin, B. G. Zavin // *Russian Chemical Bulletin*. – 2011. – Vol. 60. – № 8. – P. 1762–1765.
7. Bilyachenko, A. N. High-nuclearity ( $\text{Cu}_8$ -based) cage silsesquioxanes: synthesis and structural study / A. N. Bilyachenko, V. N. Khrustalev, Y. V. Zubavichus, A. V. Vologzhanina, G. S. Astakhov, E. I. Gutsul, E. S. Shubina, M. M. Levitsky // *Crystal Growth & Design*. – 2018. – Vol. 18. – № 4. – P. 2452–2457.
8. Korlyukov, A. A.  $\text{Cu(II)}$ -silsesquioxanes as secondary building units for construction of coordination polymers: a case study of cesium-containing compounds / A. A. Korlyukov, A. V. Vologzhanina, M. I. Buzin, N. V. Sergienko, B. G. Zavin, A. M. Muzafarov // *Crystal Growth & Design*. – 2016. – Vol. 16. – № 4. – P. 1968–1977.
9. Astakhov, G. S. Tridecanuclear  $\text{Cu}^{\text{II}}_{11}\text{Na}_2$  cagelike silsesquioxanes / G. S. Astakhov, A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky, A. A. Korlyukov, Y. V. Zubavichus, P. V. Dorovatovskii, V. N. Khrustalev, A. V. Vologzhanina, E. S. Shubina // *Crystal Growth & Design*. – 2018. – Vol. 18. – № 9. – P. 5377–5384.
10. Bilyachenko, A. N. 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, A. A. Korlyukov, V. N. Khrustalev, A. V. Vologzhanina, A. A.

Titov, P. V. Dorovatovskii, L. S. Shul'pina, F. Lamaty, X. Bantreil, B. VILLEMEJEANNE, C. Ruiz, J. Martinez, E. S. Shubina, G. B. Shul'pin // *ChemCatChem*. – 2017. – Vol. 9. – № 23. – P. 4437–4447.

11. Bilyachenko, A. N. Family of polynuclear nickel cage-like phenylsilsesquioxanes; features of periodic networks and magnetic properties / A. N. Bilyachenko, A. I. Yalymov, M. S. Dronova, A. A. Korlyukov, A. V. Vologzhanina, M. A. Es'kova, J. Long, J. Larionova, Y. Guari, P. V. Dorovatovskii, E. S. Shubina, M. M. Levitsky // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – Vol. 56. – № 21. – P. 12751–12763.

12. Sheng, K. A carbonate-templated decanuclear Mn nanocage with two different silsesquioxane ligands / K. Sheng, R. Wang, X. Tang, M. Jagodič, Z. Jagličić, L. Pang, J.-M. Dou, Z.-Y. Gao, H.-Y. Feng, C.-H. Tung, D. Sun // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – № 19. – P. 14866–14871.

13. 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. – Vol. 849–850. – P. 201–218.

14. 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. – Part B. – P. 297–304.

15. 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. 213015.

16. Kulakova, A. N. New Magnetic and Luminescent Dy(III) and Dy(III)/Y(III) Based Tetranuclear Silsesquioxane Cages / A. N. Kulakova, K. Nigoghossian, G. Félix, V. N. Khrustalev, E. S. Shubina, J. Long, Y. Guari, L. D. Carlos, A. N. Bilyachenko, J. Larionova // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 2021. – № 27. – P. 2696-2701.

17. 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. – P. 45862.

18. Lin, X. 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, H. Liu, Z. Liu, T. Xing, A. Li, H. Song // *Journal of Material Chemistry A*. – 2021. – Vol. 9. – № 10. – P. 6423–6431.

19. Lin, X. In-situ pre-lithiated onion-like SiOC/C anode materials based on metallasilsesquioxanes for Li-ion batteries / X. Lin, Y. Dong, X. Liu, X. Chen, A. Li, H. Song // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 428. – P. 132125.
20. Willauer, A. R. 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.
21. Nigoghossian, K. Temperature sensing in Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>-based tetranuclear silsesquioxane cages with tunable emission / K. Nigoghossian, A. N. Kulakova, G. Félix, V. N. Khurstalev, E. S. Shubina, J. Long, Y. Guari, S. Sene, L. D. Carlos, A. N. Bilyachenko, J. Larionova // *RSC Advances*. – 2021. – Vol. 11. – № 55. – P. 34735-34741.
22. Duchateau, R. Incompletely condensed silsesquioxanes: versatile tools in developing silica-supported olefin polymerization catalysts / R. Duchateau // *Chemical Reviews*. – 2002. – Vol. 102. – № 10. – P. 3525–3542.
23. 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.
24. 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. – Vol. 206–207. – P. 321–368.
25. Lorenz, V. Metallasilsesquioxanes / V. Lorenz, F. T. Edelmann // *Advances in Organometallic Chemistry*. – 2005. – Vol. 53. – P. 101–153.
26. Lorenz, V. The First Niobasilsesquioxanes / V. Lorenz, S. Blaurock, H. Görls, F. T. Edelmann // *Organometallics*. – 2006. – Vol. 25. – № 25. – P. 5922–5926.
27. Giovenzana, T. Synthesis and catalytic activity of titanium silsesquioxane frameworks as models of titanium active surface sites of controlled nuclearity / T. Giovenzana, M. Guidotti, E. Lucenti, A. O. Biroli, L. Sordelli, A. Sironi, R. Ugo // *Organometallics*. – 2010. – Vol. 29. – № 24. – P. 6687–6694.
28. Levitsky, M. M. Silicon and germanium-based sesquioxanes as versatile building blocks for cage metallacomplexes / M. M. Levitsky, Y. V. Zubavichus, A. A. Korlyukov, V. N. Khurstalev, E. S. Shubina, A. N. Bilyachenko // *Journal of Cluster Science*. – 2019. – Vol. 30. – № 5. – P. 1283–1316.
29. 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.
30. Voigt, A. Organic-soluble neutral and ionic indium siloxane cages: potential precursors for indium-containing silicates / A. Voigt, M. G. Walawalkar, R. Murugavel, H. W. Roesky, E. Parisini, P. Lubini // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 1997. – Vol. 36. – № 12. – P. 2203–2205.
31. Astakhov, G. S. High cluster ( $\text{Cu}_9$ ) cage silsesquioxanes. Synthesis, structure and catalytic activity / G. S. Astakhov, A. N. Bilyachenko, A. A. Korlyukov, M. M. Levitsky, L. S. Shul'pina, X. Bantreil, F. Lamaty, A. V. Vologzhanina, E. S. Shubina, P. V. Dorovatovskii, D. S. Nesterov, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – № 18. – P. 11524–11529.
32. Yalymov, A. I. High catalytic activity of heterometallic ( $\text{Fe}_6\text{Na}_7$  and  $\text{Fe}_6\text{Na}_6$ ) cage silsesquioxanes in oxidations with peroxides / A. I. Yalymov, A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky, A. A. Korlyukov, V. N. Khrustalev, L. S. Shul'pina, P. V. Dorovatovskii, M. A. Es'kova, F. Lamaty, X. Bantreil, B. Villemejeanne, J. Martinez, E. S. Shubina, Y. N. Kozlov, G. B. Shul'pin // *Catalysts*. – 2017. – Vol. 7. – № 4. – P. 101.
33. Bilyachenko, A. N. 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, A. A. Petrov, A. A. Korlyukov, L. S. Shul'pina, V. N. Khrustalev, P. V. Dorovatovskii, A. V. Vologzhanina, U. S. Tsareva, I. E. Golub, E. S. Gulyaeva, E. S. Shubina, G. B. Shul'pin // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – Vol. 56. – № 7. – P. 4093–4103.
34. Bilyachenko, A. N. 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, A. A. Korlyukov, L. S. Shul'pina, D. E. Arkhipov, E. S. Shubina, M. M. Levitsky, A. D. Kirilin, G. B. Shul'pin // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 2013. – № 30. – P. 5240–5246.
35. Bilyachenko, A. N. 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, V. N. Khrustalev, A. N. Kulakova, J. Long, J. Larionova, Y. Guari, M. S. Dronova, U. S. Tsareva, P. V. Dorovatovskii, E. S. Shubina, M. M. Levitsky // *Dalton Transactions*. – 2017. – Vol. 46. – № 38. – P. 12935–12949.
36. Duszczak, J. Double-decker silsesquioxanes self-assembled in one-dimensional coordination polymeric nanofibers with emission properties / J. Duszczak, K. Mituła, A. Santiago-Portillo, L. Soumoy, M. Rzonsowska, R. Januszewski, L. Fusaro, C. Aprile, B. Dudziec // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021. – Vol. 13. – № 19. – P. 22806–22818.

37. Falk, A. Polyhedral oligomeric silsesquioxane modification of metathesis catalysts: improved recycling and lifetime in membrane separation / A. Falk, J. M. Dreimann, D. Vogt // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – Vol. 6. – № 6. – P. 7221-7226.
38. Pinkert, D. Iron silicates, iron-modulated zeolite catalysts, and molecular models thereof / D. Pinkert, C. Limberg // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – Vol. 20. – № 20. – P. 9166–9175.
39. 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.
40. Levitsky, M. M. Cagelike metallagermanates and metallagermoxanes: Synthesis, structures and functional properties / M. M. Levitsky, A. N. Bilyachenko, E. S. Shubina // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. – Vol. 386. – P. 209–239.
41. Левицкий, М. М. Металлоксидные кластеры в элементоорганических матрицах: монография / А. Н. Биляченко, М. М. Левицкий, В. Н. Хрусталёв. – М.: Российский университет дружбы народов (РУДН), 2020. – 176 с.
42. Kulakova, A. N.  $\text{Cu}_{42}\text{Ge}_{24}\text{Na}_4$ —A giant trimetallic sesquioxane cage: synthesis, structure, and catalytic activity / A. N. Bilyachenko, V. N. Khrustalev, Y. V. Zubavichus, P. V. Dorovatovskii, L. S. Shul'pina, X. Bantreil, F. Lamaty, E. S. Shubina, M. M. Levitsky, G. B. Shul'pin // *Catalysts*. – 2018. – Vol. 8. – № 10. – P. 484.
43. Zavin, B. G. Synthesis of bimetallic cage-like metalloorganosiloxanes from polymeric metallosiloxanes / B. G. Zavin, N. V. Sergienko, N. V. Cherkun, A. N. Bilyachenko, O. M. Starikova, A. A. Korlyukov, M. S. Dronova, M. M. Levitskii, G. I. Timofeeva // *Russian Chemical Bulletin*. – 2011. – Vol. 60. – № 8. – P. 1647–1650.
44. 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.
45. Vinogradov, M. M. Alkane oxidation with peroxides catalyzed by cage-like copper(ii) silsesquioxanes / M. M. Vinogradov, Y. N. Kozlov, A. N. Bilyachenko, D. S. Nesterov, L. S. Shul'pina, Y. V. Zubavichus, A. J. L. Pombeiro, M. M. Levitsky, A. I. Yalymova, G. B. Shul'pin // *New Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol. 39. – № 1. – P. 187–199.
46. Dronova, M. S. Solvent-controlled synthesis of tetranuclear cage-like copper(II) silsesquioxanes. Remarkable features of the cage structures and their high catalytic activity in oxidation of benzene and alcohols with peroxides / M. S. Dronova, A. N. Bilyachenko, A. I. Yalymov, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'pina, A. A. Korlyukov, D. E. Arkhipov, M. M. Levitsky, E. S. Shubina, G. B. Shul'pin // *Dalton Transactions*. – 2014. – Vol. 43. – № 2. – P. 872–882.

47. Bilyachenko, A. N. A Heterometallic ( $\text{Fe}_6\text{Na}_8$ ) cage-like silsesquioxane: synthesis, structure, spin glass behavior and high catalytic activity / A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky, A. I. Yalymov, A. A. Korlyukov, A. V. Vologzhanina, Yu. N. Kozlov, L. S. Shul'pina, D. S. Nesterov, A. J. L. Pombeiro, F. Lamaty, X. Bantreil, A. Fetre, D. Liu, J. Martinez, J. Long, J. Larionova, Y. Guari, A. L. Trigub, Y. V. Zubavichus, I. E. Golub, O. A. Filippov, E. S. Shubina, G. B. Shul'pin // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – № 53. – P. 48165–48180.
48. Bilyachenko, A. N. First cage-like pentanuclear Co(II)-silsesquioxane / A. N. Bilyachenko, A. I. Yalymov, M. M. Levitsky, A. A. Korlyukov, M. A. Es'kova, J. Long, J. Larionova, Y. Guari, L. S. Shul'pina, N. S. Ikonnikov, A. L. Trigub, Y. V. Zubavichus, I. E. Golub, E. S. Shubina, G. B. Shul'pin // Dalton Transactions. – 2016. – Vol. 45. – № 35. – P. 13663–13666.
49. Bilyachenko, A. N. Heterometallic  $\text{Na}_6\text{Co}_3$  phenylsilsesquioxane exhibiting slow dynamic behavior in its magnetization / A. N. Bilyachenko, A. I. Yalymov, A. A. Korlyukov, J. Long, J. Larionova, Y. Guari, Y. V. Zubavichus, A. L. Trigub, E. S. Shubina, I. L. Eremenko, N. N. Efimov, M. M. Levitsky // Chemistry – A European Journal. – 2015. – Vol. 21. – № 51. – P. 18563–18565.
50. Bilyachenko, A. N. Family of penta- and hexanuclear metallasilsesquioxanes: Synthesis, structure and catalytic properties in oxidations / A. N. Bilyachenko, A. N. Kulakova, L. S. Shul'pina, M. M. Levitsky, A. A. Korlyukov, V. N. Khrustalev, Y. V. Zubavichus, P. V. Dorovatovskii, U. S. Tsareva, E. S. Shubina, A. A. Petrov, N. V. Vorontsov, G. B. Shul'pin // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – Vol. 867. – № 2. – P. 133–141.
51. Bilyachenko, A. N. Novel cage-like hexanuclear nickel(II) silsesquioxane. Synthesis, structure, and catalytic activity in oxidations with peroxides // A. N. Bilyachenko, A. I. Yalymov, L. S. Shul'pina, D. Mandelli, A. A. Korlyukov, A. V. Vologzhanina, M. A. Es'kova, E. S. Shubina, M. M. Levitsky, G. B. Shul'pin // Molecules. – 2016. – Vol. 21. – № 5. – P. 665.
52. Bilyachenko, A. N. Cage-like copper(II) silsesquioxanes: transmetalation reactions and structural, quantum chemical, and catalytic studies / A. N. Bilyachenko, M. S. Dronova, A. I. Yalymov, F. Lamaty, X. Bantreil, J. Martinez, C. Bizet, L. S. Shul'pina, A. A. Korlyukov, D. E. Arkhipov, M. M. Levitsky, L. S. Shubina, A. M. Kirillov, G. B. Shul'pin // Chemistry – A European Journal. – 2015. – Vol. 21. – № 24. – P. 8758–8770.
53. Kulakova, A. N. Palanquin-like  $\text{Cu}_4\text{Na}_4$  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, L. S. Shul'pina, E. S. Shubina, M. M. Levitsky, N. S. Ikonnikov, A. N. Bilyachenko, Y. N. Kozlov, G. B. Shul'pin // Catalysts. – 2019. – Vol. 9. – № 2. – P. 154.

54. Kulakova, A. N.  $\text{Si}_{10}\text{Cu}_6\text{N}_4$  Cage hexacoppersilsesquioxanes containing *N*-ligands: synthesis, structure, and high catalytic activity in peroxide oxidations / A. N. Kulakova, A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky, V. N. Khrustalev, A. A. Korlyukov, Y. V. Zubavichus, P. V. Dorovatovskii, F. Lamaty, X. Bantreil, B. Villemejeanne, J. Martinez, L. S. Shul'pina, E. S. Shubina, E. I. Gutsul, I. A. Mikhailov, N. S. Ikonnikov, U. S. Tsareva, G. B. Shul'pin // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – Vol. 56. – № 24. – P. 15026–15040.
55. Bilyachenko, A. N. Mild and regioselective hydroxylation of methyl group in neocuproine: approach to an *N,O*-ligated  $\text{Cu}_6$  cage phenylsilsesquioxane / A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky, V. N. Khrustalev, Y. V. Zubavichus, L. S. Shul'pina, E. S. Shubina, G. B. Shul'pin // *Organometallics*. – 2018. – Vol. 37. – № 2. – P. 168–171.
56. Bilyachenko, A. N. Heptanuclear cage Cu(II)-silsesquioxanes. Features of synthesis, structure and catalytic activity / A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky, A. A. Korlyukov, V. N. Khrustalev, Y. V. Zubavichus, L. S. Shul'pina, E. S. Shubina, A. V. Vologzhanina, G. B. Shul'pin // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 2018. – № 22. – P. 2505–2511.
57. Kulakova, A. N. Hexacoppergermsesquioxanes as complexes with *N*-ligands: synthesis, structure and catalytic properties / A. N. Kulakova, A. A. Korlyukov, Y. V. Zubavichus, N. Khrustalev, X. Bantreil, L. S. Shul'pina, M. M. Levitsky, N. S. Ikonnikov, E. S. Shubina, F. Lamaty, A. N. Bilyachenko, G. B. Shul'pin // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2019. – Vol. 884. – № 18. – P. 17–28.
58. Kulakova, A. N. The first tris-heteroleptic copper cage, ligated by germsesquioxanes, 2,2'-bipyridines and 3,5-dimethylpyrazolates. Synthesis, structure and unique catalytic activity in oxidation of alkanes and alcohols with peroxides / A. N. Kulakova, E. E. Sedykh, M. M. Levitsky, P. V. Dorovatovskii, V. N. Khrustalev, L. S. Shul'pina, E. S. Shubina, Y. N. Kozlov, N. S. Ikonnikov, A. N. Bilyachenko, G. B. Shul'pin // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2019. – Vol. 899. – P. 120911.
59. Bilyachenko, A. N. Heptanuclear  $\text{Fe}_5\text{Cu}_2$ -phenylgermsesquioxane containing 2,2'-bipyridine: synthesis, structure, and catalytic activity in oxidation of C–H compounds / A. N. Bilyachenko, V. N. Khrustalev, Y. V. Zubavichus, L. S. Shul'pina, A. N. Kulakova, X. Bantreil, F. Lamaty, M. M. Levitsky, E. I. Gutsul, E. S. Shubina, G. B. Shul'pin // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – № 1. – P. 528–534.
60. Igonin, V. A. Crystal structure of the  $\text{La}^{3+}$  sandwich complex based on 8-membered macrocyclic siloxanolate ligands / V. A. Igonin, S. V. Lindeman, Yu. T. Struchkov, O. I. Shchegolikhina, Yu. A. Molodtsova, Yu. A. Pozdnyakova, A. A. Zhdanov // *Russian Chemical Bulletin*. – 1993. – Vol. 42. – № 1. – P. 168–173.

61. Korlyukov, A. A. Heteroligand nickel siloxane with 4-vinylbenzyl substituents / A. A. Korlyukov, M. A. Eskova, I. M. Tkachenko, Y. N. Kononevich, O. I. Shchegolikhina, A. M. Muzafarov // *Mendeleev Communications*. – 2015. – Vol. 25. – № 3. – P. 226–228.
62. Bilyachenko, A. N. Cage-like Fe,Na-germsesquioxanes: structure, magnetism, and catalytic activity / A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky, A. I. Yalymov, A. A. Korlyukov, V. N. Khrustalev, A. V. Vologzhanina, L. S. Shul'pina, N. S. Ikonnikov, A. L. Trigub, P. V. Dorovatovskii, X. Bantreil, F. Lamaty, J. Long, J. Larionova, I. E. Golub, E. S. Shubina, G. B. Shul'pin // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2016. – Vol. 55. – № 49. – P. 15360–15363.
63. Dankert, F. Siloxane coordination revisited: Si–O bond character, reactivity and magnificent molecular shapes / F. Dankert, C. von Hänisch // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 2021. – № 29. – P. 2907–2927.
64. Kulakova, A. N. A new “bicycle helmet”-like copper(II),sodiumphenylsilsesquioxane. Synthesis, structure and catalytic activity / A. N. Kulakova, A. N. Bilyachenko, A. A. Korlyukov, L. S. Shul'pina, X. Bantreil, F. Lamaty, E. S. Shubina, M. M. Levitsky, N. S. Ikonnikov, G. B. Shul'pin // *Dalton Transactions*. – 2018. – Vol. 47. – № 44. – P. 15666–15669.
65. Xu C. Functional metal-organic frameworks for catalytic applications / C. Xu, R. Fang, R. Luque, L. Chen, Y. Li // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. – Vol. 388. – P. 268–292.
66. Zhu, L. Metal-organic frameworks for heterogeneous basic catalysis / L. Zhu, X.-Q. Liu, H.-L. Jiang, L.-B. Sun // *Chemical Reviews*. – 2017. – Vol. 117. – № 12. – P. 8129–8176.
67. Thorarinsdottir, A. E. Metal–organic framework magnets / A. E. Thorarinsdottir, T. D. Harris // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120. – № 16. – P. 8716–8789.
68. Bigdeli, F. Switching in metal-organic frameworks / F. Bigdeli, C. T. Lollar, A. Morsali, H. C. Zhou // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2020. – Vol. 59. – № 12. – P. 4652–4669.
69. Aubin, S. M. J. Single-molecule magnets: Jahn-Teller isomerism and the origin of two magnetization relaxation processes in  $Mn_{12}$  complexes / S. M. J. Aubin, Z. Sun, H. J. Eppley, E. M. Rumberger, I. A. Guzei, K. Folting, P. K. Gantzel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson // *Inorganic Chemistry*. – 2001. – Vol. 40. – № 9. – P. 2127–2146.
70. Lis, T. Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate / T. Lis // *Acta Crystallographica Section B*. – 1980. – Vol. 36. – № 9. – P. 2042–2046.
71. Mertes, K. M.  $Mn_{12}$ -acetate: a prototypical single molecule magnet / K. M. Mertes, Y. Suzuki, M. P. Sarachik, Y. Myasoedov, H. Shtrikman, E. Zeldov, E. M. Rumberger, D. N.



- Hendrickson, G. Christou // *Solid State Communications*. – 2003. – Vol. 127. – № 2. – P. 131–139.
72. Igonin, V. A. Novel class of transition metal coordination compounds with macrocyclic organosiloxanolate ligands; their synthesis and crystal structure / V. A. Igonin, O. I. Shchegolikhina, S. V. Lindeman, M. M. Levitsky, Yu. T. Struchkov, A. A. Zhdanov // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1992. – Vol. 423. – № 3. – P. 351–360.
73. Riollet, V. E. Grafting of  $[\text{Mn}(\text{CH}_2t\text{Bu})_2(\text{tmeda})]$  on silica and comparison with its reaction with a silsesquioxanes / V. E. Riollet, A. Quadrelli, C. Coperet, J.-M. Basset, R. A. Andersen, K. Köhler, R.-M. Böttcher, E. Herdtweck // *Chemistry – A European Journal*. – 2005. – Vol. 11. – № 24. – P. 7358–7365.
74. Lorenz, V. The first heterobimetallic metallasilsesquioxane derivatives of manganese / V. Lorenz, S. Blaurock, F. T. Edelmann // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 2008. – Vol. 634. – № 15. – P. 2819–2824.
75. Levitsky, M. M. Competing ferro- and antiferromagnetic interactions in (manganese,sodium)phenylsilsesquioxane with metal oxide fragments / M. M. Levitsky, A. N. Bilyachenko, M. S. Dronova, A. I. Dmitriev, R. B. Morgunov, E. S. Shubina, A. D. Kirilin // *Russian Chemical Bulletin*. – 2012. – Vol. 61. – № 1. – P. 200–203.
76. Han, B.-L. Polymorphism in atomically precise  $\text{Cu}_{23}$  nanocluster incorporating tetrahedral  $[\text{Cu}_4]^0$  kernel / B.-L. Han, Z. Liu, L. Feng, Z. Wang, R. K. Gupta, C. M. Aikens, C.-H. Tung, D. Sun // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – Vol. 142. – № 12. – P. 5834–5841.
77. Long, J. Amine-functionalized zirconium metal–organic framework as efficient visible-light photocatalyst for aerobic organic transformations / J. Long, S. Wang, Z. Ding, S. Wang, Y. Zhou, L. Huang, X. Wang // *Chemical Communications*. – 2012. – Vol. 48. – № 95. – P. 11656–11658.
78. Chaki, N. K. Controlling band gap energies in cluster-assembled ionic solids through internal electric fields / N. K. Chaki, S. Mandal, A. C. Reber, M. Qian, H. M. Saavedra, P. S. Weiss, S. N. Khanna, A. Sen // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4. – № 10. – P. 5813–5818.
79. Hu, X. Self-assembly of a semiconductive and photoactive heterobimetallic metal–organic capsule / X. Hu, M. Han, L. Shao, C. Zhang, L. Zhang, S. P. Kelley, C. Zhang, J. Lin, S. J. Dalgarno, D. A. Atwood, S. Feng, J. L. Atwood // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2021. – Vol. 60. – № 19. – P. 10516–10520.
80. Kumar, A. K. S. A mini-review: How reliable is the drop casting technique? / A. K. S. Kumar, Y. Zhang, D. Li, R. G. Compton // *Electrochemistry Communications*. – 2020. – Vol. 121. – P. 106867.

81. Ward, A. J. *Metallasilsesquioxanes: molecular analogues of heterogeneous catalysts: Applications of polyhedral oligomeric silsesquioxanes* / A. J. Ward, A. F. Masters, T. Maschmeyer / Editor C. Hartmann-Thompson. – Dordrecht, Netherlands: Springer Science+Business Media B.V., 2011. – P. 135–166.
82. Carey, J. S. *Analysis of the reactions used for the preparation of drug candidate molecules* / J. S. Carey, D. Laffan, C. Thomson, M. T. Williams // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2006. – Vol. 4. – № 12. – P. 2337–2347.
83. Cooper, T. W. J. *Factors determining the selection of organic reactions by medicinal chemists and the use of these reactions in arrays (small focused libraries)* / T. W. J. Cooper, I. B. Campbell, S. J. F. MacDonald // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2010. – Vol. 49. – № 44. – P. 8082–8091.
84. Roughley, S. D. *The medicinal chemist's toolbox: An analysis of reactions used in the pursuit of drug candidates* / S. D. Rougley, A. M. Jordan // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2011. – Vol. 54. – № 10. – P. 3451–3479.
85. Vitaku, E. *Analysis of the structural diversity, substitution patterns, and frequency of nitrogen heterocycles among U.S. FDA approved pharmaceuticals* / E. Vitaku, D. T. Smith, J. T. Njardarson // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2014. – Vol. 57. – № 24. – P. 10257–10274.
86. *Palladium in organic synthesis. Topics in organometallic chemistry* / Editor J. Tsuji. – Heidelberg, Germany: Springer Berlin, 2005. – 332 p.
87. Beller, M. *Cross-coupling reactions in organic synthesis (thematic issue)* / M. Beller as guest editor // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Vol. 40. – № 10. – P. 4877–5208.
88. *Catalyzed carbon-heteroatom bond formation* / Editor A. K. Yudin. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. – 522 p.
89. Bariwal, J. *C–N bond forming cross-coupling reactions: an overview* / J. Bariwal, E. Van Der Eycken // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Vol. 42. – № 24. – P. 9283–9303.
90. Ullmann, F. *Über eine neue Bildungsweise von Diphenylaminderivaten* / F. Ullmann // *Chemische Berichte*. – 1903. – Vol. 36. – № 2. – P. 2382–2384.
91. Goldberg, I. *Über Phenylirungen bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator* / I. Goldberg // *Chemische Berichte*. – 1906. – Vol. 39. – № 2. – P. 1691–1692.
92. *Copper-mediated cross-coupling reactions* / Editors G. Evans, N. Blanchard. – Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons Inc., 2014. – 840 p.
93. Kosugi, M. *Palladium-catalyzed aromatic amination of aryl bromides with *N,N*-diethylaminotributyltin* / M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita // *Chemistry Letters*. – 1983. – Vol. 12. – № 6. – P. 927–928.

94. Dale Boger, L. Palladium (0) mediated  $\beta$ -carboline synthesis: Preparation of the CDE ring system of lavendamycin / L. Dale Boger, J. S. Panek // *Tetrahedron Letters*. – 1984. – Vol. 25. – № 30. – P. 3175–3178.
95. Paul, F. Palladium-catalyzed formation of carbon-nitrogen bonds. Reaction intermediates and catalyst improvements in the hetero cross-coupling of aryl halides and tin amides / F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – Vol. 116. – № 13. – P. 5969–5970.
96. Louie, J. Palladium-catalyzed synthesis of arylamines from aryl halides. Mechanistic studies lead to coupling in the absence of tin reagents / J. Louie, J. F. Hartwig // *Tetrahedron Letters*. – 1995. – Vol. 36. – № 21. – P. 3609–3612.
97. Guram, A. S. Palladium-catalyzed aromatic aminations with *in situ* generated aminostannanes / A. S. Guram, S. L. Buchwald // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – Vol. 116. – № 17. – P. 7901–7902.
98. Guram, A. S. A simple catalytic method for the conversion of aryl bromides to arylamines / A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 1995. – Vol. 34. – № 12. – P. 1348–1350.
99. Hartwig, J. F. Evolution of a fourth generation catalyst for the amination and thioetherification of aryl halides / J. F. Hartwig // *Accounts of Chemical Research*. – 2008. – Vol. 41. – № 11. – P. 1534–1544.
100. Ruiz-Castillo, P. Applications of palladium-catalyzed C–N cross-coupling reactions / P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald // *Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 116. – № 19. – P. 12564–12649.
101. Dennis, J. M. Pd-catalyzed C–N coupling reactions facilitated by organic bases: mechanistic investigation leads to enhanced reactivity in the arylation of weakly binding amines / J. M. Dennis, N. A. White, R. Y. Liu, S. L. Buchwald // *ACS Catalysis*. – 2019. – Vol. 9. – № 5. – P. 3822–3830.
102. Dennis, J. M. Breaking the base barrier: an electron-deficient palladium catalyst enables the use of a common soluble base in C–N coupling / J. M. Dennis, N. A. White, R. Y. Liu, S. L. Buchwald // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140. – № 13. – P. 4721–4725.
103. Tasker, S. Z. Recent advances in homogeneous nickel catalysis / S. Z. Tasker, E. A. Standley, T. F. Jamison Recent advances in homogeneous nickel catalysis // *Nature*. – 2014. – Vol. 509. – P. 299–309.

104. Hughes, E. C. *N*-methylaniline from chlorobenzene and methylamine / E. C. Hughes, F. Veatch, V. Elersich // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1950. – Vol. 40. – № 5. – P. 787–790.
105. Cramer, R. Nickel-catalyzed displacement reactions of aryl halides / R. Cramer, D. R. Coulson // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1975. – Vol. 40. – № 16. – P. 2267–2273.
106. Cristau, H.-J. Arylation of hard heteroatomic nucleophiles using bromoarenes substrates and Cu, Ni, Pd-catalysts: Industrial chemistry library / H.-J. Cristau, J.-R. Desmurs / Editors J. R. Desmurs, B. Gérard, M. J. Goldstein. – Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 1995. – Vol. 7. – P. 240–263.
107. Wolfe, J. P. Nickel-catalyzed amination of aryl chlorides / J. P. Wolfe, S. L. Buchwald // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – Vol. 119. – № 26. – P. 6054–6058.
108. Brenner, E. New efficient nickel(0) catalysed amination of aryl chlorides / E. Brenner, Y. Fort // *Tetrahedron Letters*. – 1998. – Vol. 39. – № 30. – P. 5359–5362.
109. Lavoie, C. M. Challenging nickel-catalysed amine arylations enabled by tailored ancillary ligand design / C. M. Lavoie, P. M. MacQueen, N. L. Rotta-Loria, R. S. Sawatzky, A. Borzenko, A. J. Chisholm, B. K. V. Hargreaves, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto // *Nature Communications*. – 2016. – Vol. 7. – P. 11073.
110. Wu, K. Parameterization of phosphine ligands demonstrates enhancement of nickel catalysis via remote steric effects / K. Wu, A. G. Doyle // *Nature Chemistry*. – 2017. – Vol. 9. – № 8. – P. 779–784.
111. Corcoran, E. B. Aryl amination using ligand-free Ni(II) salts and photoredox catalysis / E. B. Corcoran, M. T. Pirnot, S. Lin, S. D. Dreher, D. A. DiRocco, I. W. Davies, S. L. Buchwald, D. W. C. MacMillan // *Science*. – 2016. – Vol. 353. – № 6296. – P. 279–283.
112. Li, C. Electrochemically enabled nickel-catalyzed amination / C. Li, Y. Kawamata, H. Nakamura, J. C. Vantourout, Z. Liu, Q. Hou, D. Bao, J. T. Starr, J. Chen, M. Yan, P. S. Baran // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2017. – Vol. 56. – № 42. – P. 13088–13093.
113. Kawamata, Y. Electrochemically driven, Ni-catalyzed aryl amination: scope, mechanism, and applications / Y. Kawamata, J. C. Vantourout, D. P. Hickey, P. Bai, L. Chen, Q. Hou, W. Qiao, K. Barman, M. A. Edwards, A. F. Garrido-Castro, J. N. deGruyter, H. Nakamura, K. Knouse, C. Qin, K. J. Clay, D. Bao, C. Li, J. T. Starr, C. Garcia-Irizarry, N. Sach, H. S. White, M. Neurock, S. D. Minter, P. S. Baran // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – Vol. 141. – № 15. – P. 6392–6402.
114. Ruffoni, A. Practical and regioselective amination of arenes using alkyl amines / A. Ruffoni, F. Juliá, T. D. Svejstrup, A. J. McMillan, J. J. Douglas, D. Leonori // *Nature Chemistry*. – 2019. – Vol. 11. – № 5. – P. 426–433.

115. Dodonov, V. A. No catalytic phenylation of primary and secondary amines with triphenylbismuth diacetates in the presence of copper / V. A. Dodonov, A. V. Gushchin, T. G. Brilkina // *Russian Journal of General Chemistry*. – 1985. – Vol. 55. – P. 466–467.
116. Dodonov, V. A. Triphenylbismuth diacylates as novel reagents for fine organic synthesis / V. A. Dodonov, A. V. Gushchin // *Russian Chemical Bulletin*. – 1993. – Vol. 42. – № 12. – P. 1955–1959.
117. Barton, D. H. R. Metallic copper catalysis of *N*-arylation of amines by triarylbiacetylates / D. H. R. Barton, J.-P. Finet, J. Khamsi // *Tetrahedron Letters*. – 1986. – Vol. 27. – № 31. – P. 3615–3618.
118. Barton, D. H. R. *N*-phenylation of amino acid derivatives / D. H. R. Barton, J.-P. Finet, J. Khamsi // *Tetrahedron Letters*. – 1989. – Vol. 30. – № 8. – P. 937–940.
119. Chan, D. M. T. Promotion of reaction of N–H bonds with triarylbiacetyl and cupric acetate / D. M. T. Chan // *Tetrahedron Letters*. – 1996. – Vol. 37. – № 50. – P. 9013–9016.
120. Barton, D. H. R. Phenylation of aromatic and aliphatic amines by phenyllead triacetate using copper catalysis / D. H. R. Barton, N. Yadav-Bhatnagar, J.-P. Finet, J. Khamsi // *Tetrahedron Letters*. – 1987. – Vol. 28. – № 27. – P. 3111–3114.
121. Barton, D. H. R. Arylation of amines by aryllead triacetates using copper catalysis / D. H. R. Barton, D. M. X. Donnelly, J.-P. Finet, P. J. Guiry // *Tetrahedron Letters*. – 1989. – Vol. 30. – № 11. – P. 1377–1380.
122. López-Alvarado, P. *N*-arylation of azoles and their benzo derivatives by *p*-tolyllead triacetate / P. López-Alvarado, C. Avendaño, J. C. Menéndez // *Tetrahedron Letters*. – 1992. – Vol. 33. – № 5. – P. 659–662.
123. Lam, P. Y. S. Copper-promoted C–N bond cross-coupling with hypervalent aryl siloxanes and room-temperature *N*-arylation with aryl iodide / P. Y. S. Lam, S. Deudon, K. M. Averill, R. Li, M. Y. He, P. DeShong, C. G. Clark // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – Vol. 122. – № 31. – P. 7600–7601.
124. Lam, P. Y. S. Copper-promoted C–N bond cross-coupling with phenylstannane / P. Y. S. Lam, G. Vincent, D. Bonne, C. G. Clark // *Tetrahedron Letters*. – 2002. – Vol. 43. – № 16. – P. 3091–3094.
125. Chan, D. M. T. New *N*- and *O*-arylations with phenylboronic acids and cupric acetate / D. M. T. Chan, K. L. Monaco, R.-P. Wang, M. P. Winters // *Tetrahedron Letters*. – 1998. – Vol. 39. – № 19. – P. 2933–2936.
126. Evans, D. A. Synthesis of diaryl ethers through the copper-promoted arylation of phenols with arylboronic acids. An expedient synthesis of thyroxine / D. A. Evans, J. L. Katz, T. R. West // *Tetrahedron Letters*. – 1998. – Vol. 39. – № 19. – P. 2973–2940.

127. Lam, P. Y. S. A new aryl/heteroaryl C–N bond cross-coupling reactions via arylboronic acid/ cupric acetate arylation / P. Y. S. Lam, C. G. Clark, S. Saubern, J. Adams, M. P. Winters, D. M. T. Chan, A. Combs // *Tetrahedron Letters*. – 1998. – Vol. 39. – № 19. – P. 2941–2944.
128. Zhang, L. Cu(OTf)<sub>2</sub>-mediated Chan-Lam reaction of carboxylic acids to access phenolic esters / L. Zhang, G. Zhang, M. Zhang, J. Cheng // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2010. – Vol. 75 – № 21. – P. 7472–7474.
129. Lam, P. Y. S. Chan–Lam coupling reaction: copper-promoted C–Element bond oxidative coupling reaction with boronic acids in synthetic methods in drug discovery / Editors D. C. Blakemore, P. M. Doyle, Y. M. Fobian. – Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2016. – Vol. 1. – Chapter 7. – P. 242–273.
130. Qiao, J. X. Copper-promoted carbon-heteroatom bond cross-coupling with boronic acids and derivatives / J. X. Qiao, P. Y. S. Lam // *Synthesis*. – 2011. – Vol. 2011 – № 6. – P. 829–856.
131. Munir I. Synthetic applications and methodology development of Chan-Lam coupling: a review / I. Munir, A. F. Zahoor, N. Rasool, S. A. R. Naqvi, K. M. Zia, R. Ahmad // *Molecular Diversity*. – 2019. – Vol. 23 – № 1. – P. 215–259.
132. Chen, J.-Q. A review on the latest progress of Chan-Lam coupling reaction / J.-Q. Chen, J.-H. Li, Z.-B. Dong // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2020. – Vol. 362 – № 16. – P. 3311–3331.
133. Rao, K. S. Chan-Lam coupling reactions: synthesis of heterocycles / K. S. Rao, T.-S. Wu // *Tetrahedron*. – 2012. – Vol. 68 – № 38. – P. 7735–7754.
134. Cundy, D. J. Cupric acetate mediated *N*-arylation by arylboronic acids: a preliminary investigation into the scope of application / D. J. Cundy, S. A. Forsyth // *Tetrahedron Letters*. – 1998. – Vol. 39 – № 43. – P. 7979–7982.
135. Hardouin Duparc, V. Chan-Evans-Lam couplings with copper iminoarylsulfonate complexes: scope and mechanism / V. Hardouin Duparc, G. L. Bano, F. Schaper // *ACS Catalysis*. – 2018. – Vol. 8 – № 8. – P. 7308–7325.
136. West, M. J. Mechanistic development and recent applications of the Chan–Lam amination // M. J. West, J. W. B. Fyfe, J. C. Vantourout, A. J. B. Watson // *Chemical Reviews*. – 2019. – Vol. 119. – № 24. – P. 12491–12523.
137. Funes-Ardoiz, I. Oxidative coupling mechanisms: current state of understanding / I. Funes-Ardoiz, F. Maseras // *ACS Catalysis*. – 2018. – Vol. 8. – № 2. – P. 1161–1172.
138. *Comprehensive organic transformations: a guide to functional group preparations: 3rd edition* / A. V. Dubrovsky, T. Kesharwani, N. A. Markina, A. A. Pletnev, C. Raminelli, T. Yao, G. Zeni, L. Zhang, X. Zhang, R. Rozhkov, S. A. Worlikar, M. T. Molina, C. E. Russell / Editor

- R. C. Larock. – New York, NY, USA: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. – P. 3243–3831.
139. Ghose, A. K. A knowledge-based approach in designing combinatorial or medicinal chemistry libraries for drug discovery. 1. A qualitative and quantitative characterization of known drug databases / A. K. Ghose, V. N. Viswanadhan, J. J. Wendoloski // *Journal of Combinatorial Chemistry*. – 1999. – Vol. 1. – № 1. – P. 55–68.
140. De Figueiredo, R. M. Nonclassical routes for amide bond formation / R. M. De Figueiredo, J.-S. Suppo, J.-M. Campagne // *Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 116. – № 19. – P. 12029–12122.
141. Schotten-Baumann reaction: Comprehensive organic name reactions and reagents / Editor Z. Wang. – John Wiley & Sons Inc., 2010. – P. 2536–2539.
142. Kaur, K. Beckmann rearrangement catalysis: a review of recent advances / K. Kaur, S. Srivastava // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 44. – № 43. – P. 18530–18572.
143. Anastas, P. Green chemistry: principles and practice / P. Anastas, N. Eghbali // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – Vol. 39. – № 1. – P. 301–312.
144. El Dine, T. M. Borinic acid catalysed peptide synthesis / T. M. El Dine, J. Rouden, J. Blanchet // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51. – № 89. – P. 16084–16087.
145. Arefi, M. Transamidation of primary carboxamides, phthalimide, urea and thiourea with amines using  $\text{Fe}(\text{OH})_3@ \text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles as an efficient recyclable catalyst / M. Arefi, A. Heydari // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – № 29. – P. 24684–24689.
146. Yedage, S. L.  $\text{MnO}_2$  catalyzed formylation of amines and transamidation of amides under solvent-free conditions / S. L. Yedage, D. S. D’Silva, B. M. Bhanage // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – № 98. – P. 80441–80449.
147. Becerra-Figueroa, L. Transamidation of carboxamides catalyzed by Fe(III) and water / L. Becerra-Figueroa, A. Ojeda-Porras, D. Gamba-Sanchez // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – Vol. 79. – № 10. – P. 4544–4552.
148. Acosta-Guzmán, P. Direct transamidation reactions: mechanism and recent advances / P. Acosta-Guzmán, A. Mateus-Gómez, D. Gamba-Sánchez // *Molecules*. – 2018. – Vol. 23. – № 9. – P. 2382.
149. El-Faham, A. Peptide coupling reagents, more than a letter soup / A. El-Faham, F. Albericio // *Chemical Reviews*. – 2011. – Vol. 111. – № 11. – P. 6557–6602.
150. Han, C. Catalytic ester-amide exchange using group (IV) metal alkoxide–activator complexes / C. Han, J. P. Lee, E. Lobkovsky, J. A. Porco // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127. – № 28. – P. 10039–10044.

151. Morimoto, H. Lanthanum(III) triflate catalyzed direct amidation of esters / H. Morimoto, R. Fujiwara, Y. Shimizu, K. Morisaki, T. Ohshima // *Organic Letters*. – 2014. – Vol. 16. – № 7. – P. 2018–2021.
152. Hie, L. Nickel-catalyzed activation of acyl C–O bonds of methyl esters / L. Hie, N. F. F. Nathel, X. Hong, Y.-F. Yang, K. N. Houk, N. K. Garg // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2016. – Vol. 55. – № 8. – P. 2810–2814.
153. Ben Halima, T. Nickel-catalyzed amide bond formation from methyl esters / T. Ben Halima, J. Masson-Makdissi, S. G. Newman // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2018. – Vol. 57. – № 39. – P. 12925–12929.
154. Zhang, R. A practical and sustainable protocol for direct amidation of unactivated esters under transition metal-free and solvent-free conditions / R. Zhang, W.-Z. Yao, L. Qian, W. Sang, Y. Yuan, M.-C. Du, H. Cheng, C. Chen, X Qin // *Green Chemistry*. – 2021. – Vol. 23. – № 11. – P. 3972–3982.
155. Fu, Z. Manganese catalyzed direct amidation of esters with amines / Z. Fu, X. Wang, S. Tao, Q. Bu, D. Wei, N. Liu // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2021. – Vol. 86. – № 3. – P. 2339–2358.
156. Kang, B. Hydrogen acceptor- and base-free *N*-formylation of nitriles and amines using methanol as C<sub>1</sub> source / B. Kang, S. H. Hong // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2015. – Vol. 357. – № 4. – P. 834–840.
157. Zil'berman, E. N. Some reactions of nitriles with the formation of a new nitrogen-carbon bond / E. N. Zil'berman // *Russian Chemical Reviews*. – 1960. – Vol. 29. – № 6. – P. 331–344.
158. Xie, S. Base-catalyzed synthesis of aryl amides from aryl azides and aldehydes / S. Xie, Y. Zhang, O. Ramstrom, M. D. Yan // *Chemical Science*. – 2016. – Vol. 7. – № 1. – P. 713–718.
159. Kang, B. Ruthenium-catalyzed redox-neutral and single-step amide synthesis from alcohol and nitrile with complete atom economy / B. Kang, Z. Fu, S. Hong // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – № 32. – P. 11704–11707.
160. Patnaik, P. *A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances: 3rd edition* / Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons Inc., 2007. – 1060 p.
161. Shuker, L. K. *The health effects of aromatic amines — A review. A technical report* / L. K. Shuker, S. Batt, I. Rystedt, M. Berlin / Rochester, United Kingdom: Staples Printers Rochester Limited, 1986. – № 35. – 127 p.
162. Bryan, M. C. Key Green Chemistry research areas from a pharmaceutical manufacturers' perspective revisited / M. C. Bryan, P. J. Dunn, D. Entwistle, F. Gallou, S. G. Koenig, J. D. Hayler, M. R. Hickey, S. Hughes, M. E. Kopach, G. Moine, P. Richardson, F. Roschangar, A. Steven, F. J. Weiberth // *Green Chemistry*. – 2018. – Vol. 20. – № 22. – P. 5082–5103.



163. Kumar, A. Direct synthesis of amides by dehydrogenative coupling of amines with either alcohols or esters: manganese pincer complex as catalyst / A. Kumar, N. A. Espinosa-Jalapa, G. Leitus, Y. Diskin-Posner, L. Avram, D. Milstein // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2017. – Vol. 56. – № 47. – P. 14992–14996.
164. Yoo, W.-J. Highly efficient oxidative amidation of aldehydes with amine hydrochloride salts / W.-J. Yoo, C.-J. Li // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – № 40. – P. 13064–13065.
165. Reddy, K. R. Oxidative amidation of aldehydes and alcohols with primary amines catalyzed by KI-TBHP / K. R. Reddy, C. U. Maheswari, M. Venkateshwar, M. L. Kantam // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2008. – Vol. 2008. – № 21. – P. 3619–3622.
166. Tank, R. Hydrogen peroxide mediated efficient amidation and esterification of aldehydes: Scope and selectivity / R. Tank, U. Pathak, M. Vimal, S. Bhattacharyya, L. K. Pandeya // *Green Chemistry*. – 2011. – Vol. 13. – № 12. – P. 3350–3354.
167. Cadoni, R. One-pot synthesis of amides from aldehydes and amines *via* C–H bond activation / R. Cadoni, A. Porcheddu, G. Giacomelli, L. De Luca // *Organic Letters*. – 2012. – Vol. 14. – № 19. – P. 5014–5017.
168. Zhu, M. Aerobic oxidative amidation of aromatic and cinnamic aldehydes with secondary amines by CuI/2-pyridonate catalytic system / M. Zhu, K. Fujita, R. Yamaguchi // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – Vol. 77. – № 20. – P. 9102–9109.
169. Zhang, M. Zinc(II)-catalyzed oxidative amidation of arylaldehydes with alkylamines under solvent-free conditions / M. Zhang, X.-F. Wu // *Tetrahedron Letters*. – 2013. – Vol. 54. – № 9. – P. 1059–1062.
170. Pilo, M. A copper-catalysed amidation of aldehydes via N-hydroxysuccinimide ester formation / M. Pilo, A. Porcheddu, L. De Luca // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2013. – Vol. 11. – № 47. – P. 8241–8246.
171. Lu, S.-Y. CuCl/TBHP catalyzed synthesis of amides from aldehydes and amines in water / S.-Y. Lu, S. S. Badsara, Y.-C. Wu, D. M. Reddy, C. F. Lee // *Tetrahedron Letters*. – 2016. – Vol. 57. – № 6. – P. 633–636.
172. Leow, D. Phenazinium salt-catalyzed aerobic oxidative amidation of aromatic aldehydes / D. Leow // *Organic Letters*. – 2014. – Vol. 16. – № 21. – P. 5812–5815.
173. Leung, F. K.-C. Photooxidative amidation of aldehydes with amines catalyzed by Rose Bengal / F. K.-C. Leung, J.-F. Cui, T.-W. Hui, K. K.-Y. Kung, M.-K. Wong // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – Vol. 4. – № 6. – P. 533–536.

174. Tolba, A. H. Amide bond formation *via* aerobic photooxidative coupling of aldehydes with amines catalyzed by a Riboflavin derivative / A. H. Tolba, M. Krupička, J. Chudoba, R. Cibulka // *Organic Letters*. – 2021. – Vol. 23. – № 17. – P. 6825–6830.
175. Sankari Devi, E. Metal-free oxidative amidation of aldehydes with aminopyridines employing aqueous hydrogen peroxide / E. Devi Sankari, A. Alanthadka, A. Tamilselvi, S. Nagarajan, V. Sridharan, C. U. Maheswari // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2016. – Vol. 14. – № 35. – P. 8228–8231.
176. Xu, D. Platinum nanowires catalyzed direct amidation of aldehydes and amines / D. Xu, L. Shi, D. Ge, X. Cao, H. Gu // *Science China Chemistry*. – 2016. – Vol. 59. – № 4. – P. 478–481.
177. Liang, J. Metal-free synthesis of amides by oxidative amidation of aldehydes with amines in PEG/oxidant system / J. liang, J. Lv, Z.-C. Shang // *Tetrahedron*. – 2011. – Vol. 67. – № 44. – P. 8532–8535.
178. Kim, J. W. Heterogeneously catalyzed efficient oxygenation of primary amines to amides by a supported ruthenium hydroxide catalyst / J. W. Kim, K. Yamaguchi, N. Mizuno // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2008. – Vol. 47. – № 48. – P. 9249–9251.
179. Ishida, T. *N*-formylation of amines via the aerobic oxidation of methanol over supported gold nanoparticles / T. Ishida, M. Haruta // *ChemSusChem*. – 2009. – Vol. 2. – № 6. – P. 538–541.
180. Wang, Y. Highly efficient amide synthesis from alcohols and amines by virtue of a water-soluble gold/DNA catalyst / Y. Wang, D. Zhu, L. Tang, S. Wang, Z. Wang // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2011. – Vol. 50. – № 38. – P. 8917–8921.
181. Soulé, J.-F. Powerful amide synthesis from alcohols and amines under aerobic conditions catalyzed by gold or gold/iron, -nickel or -cobalt nanoparticles / J.-F. Soulé, H. Miyamura, S. Kobayashi // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – № 46. – P. 18550–18553.
182. Miyamura, H. Size of gold nanoparticles driving selective amide synthesis through aerobic condensation of aldehydes and amines / H. Miyamura, H. Min, J.-F. Soulé, S. Kobayashi // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2015. – Vol. 54. – № 26. – P. 7564–7567.
183. Bantreil, X. Copper-catalyzed direct synthesis of benzamides from alcohols and amines / C. Fleith, J. Martinez, F. Lamaty // *ChemCatChem*. – 2012. – Vol. 4. – № 12. – P. 1922–1925.
184. Nowak, M. Weinreb amides / M. Novak // *Synlett*. – 2015. – Vol. 26. – № 4. – P. 561–562.
185. Krabbe, S. W. Copper-catalyzed aerobic oxidative amidation of benzyl alcohols / S. W. Krabbe, V. S. Chan, T. S. Franczyk, S. Shekhar, J. G. Napolitano, C. A. Presto, J. A. Simanis // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – Vol. 81. – № 22. – P. 10688–10697.

186. Zultanski, S. L. Practical synthesis of amides via copper/ABNO-catalyzed aerobic oxidative coupling of alcohols and amines / S. L. Zultanski, J. Zhao, S. S. Stahl // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – № 20. – P. 6416–6419.
187. Piszal, P. E. Oxidative amide coupling from functionally diverse alcohols and amines using aerobic copper/nitroxyl catalysis / P. E. Piszal, A. Vasilopoulos, S. S. Stahl // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2019. – Vol. 131. – № 35. – P. 12339–12343.
188. Azizi, K. Direct oxidative amidation of benzyl alcohols using EDTA@Cu(II) functionalized superparamagnetic nanoparticles / K. Azizi, M. Karimi, F. Nikbakht, A. Heydari // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 482. – P. 336–343.
189. Singha, K. Visible light-driven efficient synthesis of amides from alcohols using Cu–N–TiO<sub>2</sub> heterogeneous photocatalyst / K. Singa, S. C. Ghosh, A. B. Panda // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2021. – Vol. 2021. – № 4. – P. 657–662.
190. Anbardan, S. Z. Direct synthesis of amides and imines by dehydrogenative homo or cross-coupling of amines and alcohols catalyzed by Cu-MOF / S. Z. Anbardan, J. Mokhtari, A. Yari, A. H. Bozcheloei // *RSC Advances*. – 2021. – Vol. 11. – № 34. – P. 20788–20793.
191. Gaspa, S. Visible-light photoredox-catalyzed amidation of benzylic alcohols / S. Gaspa, A. Farina, M. Tilocca, A. Porcheddu, L. Pisano, M. Carraro, U. Azzena, D. De Luca // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – Vol. 85. – № 18. – P. 11679–11687.
192. Shah, S. S. Organophotoredox-mediated amide synthesis by coupling alcohol and amine through aerobic oxidation of alcohol / S. S. Shah, M. Shee, Y. Venkatesh, A. K. Singh, S. Samanta, N. D. P. Singh // *Chemistry – A European Journal*. – 2020. – Vol. 26. – № 17. – P. 3703–3708.
193. Rerkrachaneekorn, T. NaI-mediated oxidative amidation of benzyl alcohols/aromatic aldehydes to benzamides via electrochemical reaction / T. Rerkrachaneekorn, T. Tankam, M. Sukwattanasinitt, S. Wacharasindhu // *Tetrahedron Letters*. – 2021. – Vol. 70. – P. 153017.
194. Vanjari, R. MnO<sub>2</sub> promoted sequential C–O and C–N bond formation *via* C–H activation of methylarenes: a new approach to amides / R. Vanjari, T. Guntreddi, K. N. Singh // *Organic Letters*. – 2013. – Vol. 15. – № 18. – P. 4908–4911.
195. Spangler, J. G. Environmental manganese and cancer mortality rates by county in North Carolina: an ecological study / J. G. Spangler, J. C. Reid // *Biological Trace Element Research*. – 2010. – Vol. 133. – № 2. – P. 128–135.
196. Chapter 6.8. Manganese / *Air quality guidelines for Europe*. Second edition. 2001. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0003/123078/AQG2ndEd\\_6\\_8Manganese.pdf](https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0003/123078/AQG2ndEd_6_8Manganese.pdf) (дата обращения: 22.03.2022).

197. Alkane functionalization / Editors A. J. L. Pombeiro, M. F. C. Guedes da Silva. – John Wiley & Sons Inc., 2019. – 658 p.
198. Kirillov, A. M. Multicopper complexes and coordination polymers for mild oxidative functionalization of alkanes / A. M. Kirillov, M. V. Kirillova, A. J. L. Pombeiro // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2012. – Vol. 256. – № 23–24. – P. 2741–2759.
199. Shilov, A. E. Activation of C–H bonds by metal complexes / A. E. Shilov, G. B. Shul'pin // *Chemical Reviews*. – 1997. – Vol. 97. – № 8. – P. 2879–2932.
200. Garcia-Bosch, I. Copper-catalyzed oxidation of alkanes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under a Fenton-like regime / I. Garcia-Bosch, M. A. Sieger // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2016. – Vol. 55. – № 41. – P. 12873–12876.
201. Schax, F. A heterobimetallic superoxide complex formed through O<sub>2</sub> activation between chromium(II) and a lithium cation / F. Schax, S. Suhr, E. Bill, B. Braun, C. Herwig, C. Limberg // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2015. – Vol. 54. – № 4. – P. 1352–1356.
202. Sriram, G. Recent trends in the application of metal-organic frameworks (MOFs) for the removal of toxic dyes and their removal mechanism-a review / G. Sriram, A. Bendre, E. Mariappan, T. Altalhi, M. Kigga, Y. C. Ching, H.-Y. Jung, B. Bhaduri, M. Kurkuri // *Sustainable Materials and Technologies*. – 2022. – Vol. 31. – P. e00378.
203. Duan, C. Recent advancements in metal–organic frameworks for green applications / C. Duan, Y. Yu, J. Xiao, Y. Li, P. Yanf, F. Hu, H. Xi // *Green Energy & Environment*. – 2021. – Vol. 6. – № 1. – P. 33–49.
204. Dufaud, V. Design of heterogeneous catalysts *via* multiple active site positioning in organic-inorganic hybrid materials / V. Dufaud, M. E. Davis // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125. – № 31. – P. 9403–9413.
205. Wang, X. Synthesis, characterization and catalytic activity of ordered SBA-15 materials containing high loading of diamine functional groups / X. Wang, J. C. C. Chan, Y.-H. Tseng, S. Cheng // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – Vol. 95. – № 1–3. – P. 57–65.
206. Bradley, C. A. Functionalized silicone nanospheres: synthesis, transition metal immobilization, and catalytic applications / C. A. Bradley, B. D. Yuhas, M. J. McMurdo, T. D. Tilley // *Chemistry of Materials*. – 2009. – Vol. 21. – № 1. – P. 174–185.
207. Racles, C. Siloxane-based metal–organic frameworks with remarkable catalytic activity in mild environmental photodegradation of azo dyes / C. Racles, M.-F. Zaltariov, M. Iacob, M. Silion, M. Avadanei, A. Bargan // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 205. – P. 78–92.

208. Delmas, L. C. Siloxane-based linkers in the construction of hydrogen bonded assemblies and porous 3D MOFs / L. C. Delmas, P. N. Horton, A. J. P. White, S. J. Coles, P. D. Lickiss, R. P. Davies // *Chemical Communications*. – 2017. – Vol. 53. – № 93. – P. 12524–12527.
209. Li, S. Smart transformation of a polyhedral oligomeric silsesquioxane shell controlled by thiolate silver(I) nanocluster core in cluster@clusters dendrimers / S. Li, Z.-Y. Wang, G.-G. Gao, B. Li, P. Luo, Y.-J. Kong, H. Liu, S.-Q. Zang // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2018. – Vol. 57. – № 39. – P. 12775–12779.
210. Zaltariov, M.-F. Oxime-bridged Mn<sub>6</sub> clusters inserted in one-dimensional coordination polymer / M.-F. Zaltariov, M. Cazacu, L. Sacarescu, A. Vlad, G. Novitche, C. Train, S. Shova, V. B. Arion // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49. – № 17. – P. 6163–6172.
211. Igonin, V. A. The structure of the copper complexes with macrocyclic organosiloxanolate ligands / V. A. Igonin, S. V. Lindeman, Y. T. Struchkov, O. I. Shchegolikhina, A. A. Zhdanov, Y. A. Molodtsova, I. V. Razumovskaya // *Organometallic Chemistry in the USSR (English Translation)*. – 1991. – Vol. 4. – № 6. – P. 672–676.
212. Auner, N. Bis( $\mu_6$ -*cis*-2,4,6,8,10,12,14,16-octamethylcyclooctasiloxane-2,4,6,8,10,12,14,16-*octolato*)octakis[(dimethylformamide)copper(II)] dimethylformamide solvate enclosing a pyrazine molecule / N. Auner, L. Zherlitsyna, M. Bolte // *Acta Crystallographica, Section C: Structural Chemistry*. – 2006. – Vol. 62. – № 5. – P. m199–m200.
213. Sergienko, N. V. Reactions of cage-like copper/sodium organosiloxanes with CuCl<sub>2</sub> / N. V. Sergienko, E. S. Trankina, V. I. Pavlov, A. A. Zhdanov, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, E. I. Akhmet'eva // *Russian Chemical Bulletin*. – 2004. – Vol. 53. – № 2. – P. 351–357.
214. Kononevich, Y. N. Synthesis and structures of novel tetra- and pentanuclear copper sandwich-like metallasiloxanes with pyridine ligands / Y. N. Kononevich, A. A. Anisimov, A. A. Korlyukov, U. S. Tsareva, O. I. Shchegolikhina, A. M. Muzafarov // *Mendeleev Communications*. – 2017. – Vol. 27. – № 4. – P. 332–334.
215. Edelman, F. T. Metallasilsesquioxanes-synthetic and structural studies / *Silicon chemistry: from the atom to extended systems* / Editors P. Jutzi, U. Schubert. – Darmstadt, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. – P. 383–394.
216. Kostakis, G. E. An approach to describing the topology of polynuclear clusters / G. E. Kostakis, A. K. Powell // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2009. – Vol. 253. – № 21–22. – P. 2686–2697.
217. Blatov, V. A. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro / V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio // *Crystal Growth & Design*. – 2014. – Vol. 147. – № 7. – P. 3576–3586.

218. Kostakis, G. E. High-nuclearity cobalt coordination clusters: synthetic, topological and magnetic aspects / G. E. Kostakis, S. P. Perlepe, V. A. Blatov, D. M. Proserpio, A. K. Powell // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2012. – Vol. 256. – № 11–12. – P. 1246–1278.
219. Kostakis, G. E. A method for topological analysis of high nuclearity coordination clusters and its application to Mn coordination compounds / G. E. Kostakis, V. A. Blatov, D. M. Proserpio // *Dalton Transactions*. – 2012. – Vol. 41. – № 15. – P. 4634–4640.
220. Wix, P. A database of topological representations of polynuclear nickel compounds / P. Wix, G. E. Kostakis, V. A. Blatov, D. M. Proserpio, S. P. Perlepes, A. K. Powell // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 2013. – № 4. – P. 520–526.
221. Qian, C. Studies on organolanthanide complexes. Part 56. Formation of ion-pair complexes  $[\text{Na} \cdot 3\text{phen}]^+[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}]^-$  phen (Ln = La, Pr or Nd; phen = 1,10-phenanthroline) and crystal structure for Ln = Pr / C. Qian, B. Wang, Y. Xin, Y. Lin // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1994. – № 14. – P. 2109–2112.
222. Tseng, C.-K. Copper(I)–anilide complex  $[\text{Na}(\text{phen})_3][\text{Cu}(\text{NPh}_2)_2]$ : an intermediate in the copper-catalyzed *N*-arylation of *N*-phenylaniline / C.-K. Tseng, C.-R. Lee, C.-C. Han, S.-G. Shyu // *Chemistry – A European Journal*. – 2011. – Vol. 17. – № 9. – P. 2716–2723.
223. Doi, R. Copper-catalyzed reaction of trifluoromethylketones with aldehydes via a copper difluoroenolate / R. Doi, M. Ohashi, S. Ogoshi // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2016. – Vol. 55. – № 1. – P. 341–344.
224. Zhang, B. A novel heterometallic  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Na}^+$  phase: 1,10-phenanthroline aquabis(1,10-phenanthroline)sodium(I) pentacyanonitrosoiron(II) monohydrate / B. Zhang, C. Xie, X. Wang, G. Shen, D. Shen // *Acta Crystallographica, Section E: Crystallographic Communications*. – 2004. – Vol. 60. – № 9. – P. m1293–m1295.
225. Li, F. Di- $\mu$ -iodo-1:2 $\kappa^4$ *I*:1-diiido-2 $\kappa^2$ *I*-tris(1,10-phenanthroline)-1 $\kappa^2$ *N,N'*;2 $\kappa^2$ *N,N'*-bismuth(III)sodium(I) / F. Li, H. Yin, D. Wang // *Acta Crystallographica, Section E: Crystallographic Communications*. – 2006. – Vol. 62. – № 3. – P. m437–m439.
226. Chesman, A. S. R. Synthesis and structure of new lanthanoid carbonate “lanthaballs” / A. S. R. Chesman, D. R. Turner, S. K. Langley, B. Moubaraki, K. S. Murray, G. B. Deacon, S. R. Batten // *Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 54. – № 3. – P. 792–800.
227. Duchateau, R. Synthesis and characterization of tin containing polyhedral oligometallasilsesquioxanes (POMSS) / R. Duchateau, T. W. Dijkstra, J. R. Severn, R. A. van Santen, I. V. Korobkov // *Dalton Transactions*. – 2004. – Vol. 2004. – № 17. – P. 2677–2682.
228. Lucenti, E. Synthesis and characterization of osmium-containing silsesquioxanes: high-yield routes to  $\{\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})[(\mu\text{-O})\text{Si}_7\text{O}_{10}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_7]\}$  and the new clusters  $\{\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})[(\mu\text{-O})\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_2(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_7]\}$ ,  $\{[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-O})_2\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_7\}$ ,

- {Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ-H)[(μ-O)Si<sub>8</sub>O<sub>11</sub>(OH)(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>8</sub>]}, and {[Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ-H)<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>11</sub>(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>8</sub>]  
/ E. Lucenti, F. J. Feher, J. W. Ziller // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26. – № 1. – P. 75–82.
229. Wessel, H. Isostructural molecular amino- and oxoaminoalumosilicates / H. Wessel, C. Rennekamp, S.-D. Waezsada, H. W. Roesky, M. L. Montero, I. Usón // *Organometallics*. – 1997. – Vol. 16. – № 15. – P. 3243–3245.
230. Edelmann, F. T. Silsesquioxane chemistry, 4.: silsesquioxane complexes of titanium(III) and titanium(IV) / F. T. Edelmann, S. Gießmann, A. Fischer // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2001. – Vol. 620. – № 1–2. – P. 80–89.
231. Ohde, C. Oxovanadium(IV) silsesquioxane complexes / C. Ohde, C. Limberg, R. Stösser, S. Demeshko // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 495. – № 5. – P. 2479–2485.
232. Carbó, J. J. Construction of titanasiloxanes by incorporation of silanols to the metal oxide model [ $\{\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-O})\}_3(\mu_3\text{-CR})$ ]: DFT elucidation of the reaction mechanism / J. J. Carbó, O. González-del Moral, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, C. Santamaría // *Chemistry – A European Journal*. – 2008. – Vol. 14. – № 21. – P. 7930–7938.
233. Li, Y. Synthesis of metallasiloxanes of group 13–15 and their application in catalysis / Y. Li, J. Wang, Y. Wu, H. Zhu, P. P. Samuel, H. W. Roesky // *Dalton Transactions*. – 2013. – Vol. 42. – № 37. – P. 13715–13722.
234. Prabhu, M. S. R. *In situ* generated polysiloxanes stabilizing μ<sub>3</sub>-oxo bridged Sb<sub>3</sub> triangles / M. S. R. Prabhu, U. Ugandhara, V. Baskar // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 45. – № 16. – P. 6963–6967.
235. Lorenz, V. Erstmaliger Einbau eines späten Übergangsmetalls in ein Silsesquioxan-Gerüst: Synthese und strukturelle Charakterisierung von Cy<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>12</sub>Fe(tmeda) / V. Lorenz, A. Fischer, F. T. Edelmann // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 2000. – Vol. 626. – № 8. – P. 1728–1730.
236. Mintcheva, N. Arylpalladium complexes with a silsesquioxanate ligand. Preparation and structures in the solid state and in solution / N. Mintcheva, M. Tanabe, K. Osakada // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26. – № 6. – P. 1402–1410.
237. Masakazu, H. Synthesis and structures of the first titanium(IV) complexes with cyclic tetrasiloxide ligands: incomplete and complete cage titanasiloxanes / H. Masakazu, T. Shinsuke, Y. Takashi, U. Keiji, M. Unno, M. Hideyuki // *Chemistry Letters*. – 2005. – Vol. 34. – № 11. – P. 1542–1543.
238. Sergienko, N. V. Metallosiloxanes containing period 5 transition metals: synthesis and X-ray studies of three cadmium siloxanes / N. V. Sergienko, A. A. Korlyukov, D. E. Arkhipov, V. V. Novikov, M. A. Eskova, B.G. Zavin // *Mendeleev Communications*. – 2016. – Vol. 26. – № 4. – P. 344–346.

239. Abbati, G. L. Towards stepwise cluster assembly: a decacopper(II) complex obtained by controlled expansion of a metallasiloxane cage / G. L. Abbati, A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, Y. A. Pozdniakova, O. I. Shchegolikhina // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2002. – Vol. 41. – № 23. – P. 4517–4520.
240. Abbati, G. L. Self-assembly of high-nuclearity metal clusters: programmed expansion of a metallasiloxane cage to an octacopper(II) cluster / G. L. Abbati, A. Cornia, A. Caneschi, A. C. Fabretti, C. Mortalò // *Inorganic Chemistry*. – 2004. – Vol. 43. – № 15. – P. 4540–4542.
241. Liu, Y.-N. Space craft-like octanuclear Co(II)-silsesquioxane nanocages: synthesis, structure, magnetic properties, solution behavior, and catalytic activity for hydroboration of ketones / Y.-N. Liu, H.-F. Su, Y.-W. Li, Q.-Y. Liu, Z. Jagličić, W.-G. Wang, C.-H. Tung, D. Sun // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – Vol. 58. – № 7. – P. 4574–4582.
242. Laikov, D. N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules / D. N. Laikov // *Chemical Physics Letters*. – 2005. – Vol. 416. – № 1–3. – P. 116–120.
243. Almotawa, R. M. New coordination polymers of copper(I) and silver(I) with pyrazine and piperazine: a step toward “Green” Chemistry and optoelectronic applications / R. M. Almotawa, G. Aljomaih, D. V. Trujillo, V. N. Nesterov, M. A. Rawashdeh-Omary // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – № 16. – P. 9962–9976.
244. Hazra, S. Syntheses, structures, and catalytic hydrocarbon oxidation properties of N-heterocycle-sulfonated Schiff base copper(II) complexes / S. Hazra, B. G. M. Rocha, M. F. C. Guedes da Silva, A. Karmakar, A. J. L. Pombeiro // *Inorganics*. – 2019. – Vol. 7. – № 2. – P. 17.
245. Pashchenko, V. Synthesis, structure and magnetic properties of a novel linear Cu<sup>II</sup>-trimer complex / V. Pashchenko, B. Brendel, B. Wolf, M. Lang, K. Lyssenko, O. Shchegolikhina, Y. Molodtsova, L. Zherlitsyna, N. Auner, F. Schütz, M. Kollar, P. Kopietz, N. Harrison // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2005. – Vol. 2005. – № 22. – P. 4617–4625.
246. Schax, F. Dioxygen activation by siloxide complexes of chromium(II) and chromium(IV) / F. Schax, E. Bill, C. Herwig, C. Limberg // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2014. – Vol. 53. – № 47. – P. 12741–12745.
247. Gresham, W. F. Process for producing piperazine / W. F. Gresham, W. M. Bruner. – US Patent 523896A, 1949.
248. Mazari, A. S. Degradation study of piperazine, its blends and structural analogs for CO<sub>2</sub> capture: A review / A. S. Mazari, B. S. Ali, B. M. Jan, I. M. Saeed // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2014. – Vol. 31. – P. 214–228.
249. Brown, J. F. The polycondensation of cyclohexylsilanetriol / J. F. Brown, L. H. Vogt // *Journal of the American Chemical Society*. – 1965. – Vol. 87. – № 19. – P. 4313–4317.



250. Feher, F. J. Facile syntheses of new incompletely condensed polyhedral oligosilsesquioxanes:  $[(c-C_5H_9)_7Si_7O_9(OH)_3]$ ,  $[(c-C_7H_{13})_7Si_7O_9(OH)_3]$ , and  $[(c-C_7H_{13})_6Si_6O_7(OH)_4]$  / F. J. Feher, T. A. Budzichowski, R. L. Blanski, K. J. Weller, J. W. Ziller // *Organometallics*. – 1991. – Vol. 10. – № 7. – P. 2526–2528.
251. Behbehani, H. The structure of hexa(cyclohexylsilsesquioxane),  $(C_6H_{11})_6Si_6O_9$  / H. Behbehani, B. J. Brisdon, M. F. Mahon, K. C. Molloy // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1994. – Vol. 469. – № 1. – P. 19–23.
252. Feher, F. J. Facile framework cleavage reactions of a completely condensed silsesquioxane framework / F. J. Feher, D. Soulivong, G. T. Lewis // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – Vol. 119. – № 46. – P. 11323–11324.
253. Unno, M. Synthesis of ladder and cage silsesquioxanes from 1,2,3,4-tetrahydroxycyclotetrasiloxane / M. Unno, A. Suto, K. Takada, H. Matsumoto // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2000. – Vol. 73. – № 1. – P. 215–220.
254. Unno, M. Synthesis of hexasilsesquioxanes bearing bulky substituents: hexakis((1,1,2-trimethylpropyl)silsesquioxane) and hexakis(tert-butylsilsesquioxane) / M. Unno, S. B. Alias, H. Saito, H. Matsumoto // *Organometallics*. – 1996. – Vol. 15. – № 9. – P. 2413–2414.
255. Unno, M. Synthesis and characterization of cage and bicyclic silsesquioxanes via dehydration of silanols / M. Unno, S. B. Alias, M. Arai, K. Takada, R. Tanaka, H. Matsumoto // *Applied Organometallic Chemistry*. – 1999. – Vol. 13. – № 4. – P. 303–310.
256. Bassindale, A. R. The preparation of hexasilsesquioxane ( $T_6$ ) cages by “non aqueous” hydrolysis of trichlorosilanes / A. R. Bassindale, I. A. MacKinnon, M. G. Maesano, P. G. Taylor // *Chemical Communications*. – 2003. – Vol. 2003. – № 12. – P. 1382–1383.
257. Kahr, J. Preparation and molecular structure of a cyclopentyl-substituted cage hexasilsesquioxane  $T_6$  ( $T = \text{cyclopentyl-SiO}_{1.5}$ ) starting from the corresponding silanetriol / J. Kahr, F. Belaj, R. Pietschnig // *Inorganics*. – 2017. – Vol. 5. – № 4. – P. 66.
258. Unno, M. Laddersiloxanes — silsesquioxanes with defined ladder structure / M. Unno, A. Suto, T. Matsumoto // *Russian Chemical Reviews*. – 2013. – Vol. 82. – № 4. – P. 289–302.
259. Rentschler, E. Molecule-based magnets: ferro- and antiferromagnetic interactions in copper(II)- polyorganosiloxanolate clusters / E. Rentschler, D. Gatteschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, A.-L. Barra, O. I. Shchegolikhina, A. A. Zhdanov // *Inorganic Chemistry*. – 1996. – Vol. 35. – № 15. – P. 4427–4431.
260. Lindeman, S. V. Hexakis(dimethylformamide)bis(hexaphenylcyclohexasiloxanehexaolato)-hexacopper(II) dimethylformamide solvate / S. V. Lindeman, O. I. Shchegolikhina, A. Molodtsova, A. A. Zhdanov // *Acta Crystallographica, Section C: Structural Chemistry*. – 1997. – Vol. 53. – № 3. – P. 305–309.

260. Hay, M. T. Synthesis and characterization of a novel iron (III) silsesquioxane compound / M. T. hay, B. J. Hainaut, S. J. Geib // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2003. – Vol. 6. – № 5. – P. 431–434.
261. Hay, M. T. Aerobic oxidation of tetrahydrofuran by a series of iron (III) containing POSS compounds / M. T. Hay, S. J. Geib, D. A. Pettner // *Polyhedron*. – 2009. – Vol. 28. – № 11. – P. 2183–2186.
262. Lu, H.-S. Supramolecular assemblies based on  $\text{Fe}_8\text{L}_{12}$  cubic metal-organic cages: synergistic adsorption and spin-crossover properties / H.-S. Lu, W.-K. Han, X. Yan, Y.-X. Xu, H.-X. Zhang, T. Li, Y. Gong, Q.-T. Hu, Z.-G. Gu // *Dalton Transactions*. – 2020. – Vol. 49. – № 14. – P. 4220–4224.
263. Berdiell, I. C. Supramolecular iron metallocubanes exhibiting site-selective thermal and light-induced spin-crossover / I. C. Berdiell, T. Hochdörffer, C. Desplanches, R. Kulmaczewski, N. Shahid, J. A. Wolny, S. L. Warriner, O. Cespedes, V. Schünemann, G. Chastanet, M. A. Halcrow // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – Vol. 141. – № 47. – P. 18759–18770.
264. Kulakova, A. N. New luminescent tetranuclear lanthanide-based silsesquioxane cage-like architecture / A. N. Kulakova, A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky, V. N. Khrustalev, E. S. Shubina, G. Felix, E. Mamontova, J. Long, Y. Guari, J. Larionova // *Chemistry – A European Journal*. – 2020. – Vol. 26. – № 70. – P. 16594–16598.
265. Wu, H.-X. Long afterglow of a nonporous coordination polymer with tunable room-temperature phosphorescence by the doping of dye molecules / H.-X. Wu, X.-M. Lu, J.-Y. Chen, X.-G. Yang, W.-J. Qin, L.-F. Ma // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – № 2. – P. 846–851.
266. Jeong, A. R. Porous and nonporous coordination polymers induced by pseudohalide ions for luminescence and gas sorption / A. R. Jeong, J. W. Shin, J. H. Jeong, S. Jeoung, H. R. Moon, S. Kang, K. S. Min // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59. – № 21. – P. 15987–15999.
267. Tandon, S. Modulating structural and electronic properties of rare archimedean and Johnson-type Mn cages / S. Tandon, F. W. Steuber, A. C. Kathalikkattil, M. Venkatesan, G. W. Watson, W. Schmitt // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – № 12. – P. 8388–8393.
268. Guo, L.-Y. Core-shell  $\{\text{Mn}_7\text{C}(\text{Mn,Cd})_{12}\}$  assembled from core  $\{\text{Mn}_7\}$  disc / L.-Y. Guo, H.-F. Su, M. Kurmoo, C.-H. Tung, D. Sun, L.-S. Zheng // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139. – № 40. – P. 14033–14036.
269. Deng, Y.-K. Hierarchical assembly of a  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_{15}\text{Mn}^{\text{III}}_4\}$  brucite disc: step-by-step formation and ferrimagnetism / Y.-K. Deng, H.-F. Su, J.-H. Xu, W.-G. Wang, M. Kurmoo, S.-C. Lin, Y.-Z.

- Tan, J. Jia, D. Sun, L.-S. Zheng // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – № 4. – P. 1328–1334.
270. Anisimov, A. A. Polyhedral phenylnickelsodiumsiloxanolate transformation in the presence of aromatic nitrogen-containing ligands / A. A. Anisimov, Y. S. Vysochinskaya, Y. N. Kononevich, F. M. Dolgushin, A. M. Muzafarov, O. I. Shchegolikhina // *Inorganica Chimica Acta*. – 2021. – Vol. 517. – P. 120160.
271. Bilyachenko, A. N. Unusual penta- and hexanuclear Ni(ii)-based silsesquioxane polynuclear complexes / A. N. Bilyachenko, A. I. Yalymov, A. A. Korlyukov, J. Long, J. Larionova, Y. Guari, A. V. Vologzhanina, M. A. Es'kova, E. S. Shubina, M. M. Levitsky // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 45. – № 17. – P. 7320–7327.
272. Sheng, K. Arylazopyrazole-functionalized photoswitchable octanuclear Zn(II)-silsesquioxane nanocage / K. Sheng, Y.-N. Liu, R. K. Gupta, M. Kurmoo, D. Sun // *Science China: Chemistry*. – 2020. – Vol. 64. – № 3. – P. 419–425.
273. Kulakova, A. N. New magnetic and luminescent Dy(III) and Dy(III)/Y(III) based tetranuclear silsesquioxane cages / A. N. Kulakova, K. Nigoghossian, F. Gautier, V. N. Khurstalev, E. S. Shubina, J. Long, Y. Guari, L. D. Carlos, A. N. Bilyachenko, J. Larionova // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 2021. – № 7. – P. 2696–2701.
274. Kuo, C.-H. Facet-dependent catalytic activity of MnO electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions / C.-H. Kuo, I. M. Mosa, S. Thanneeru, V. Sharma, L. Zhang, S. Biswas, M. Aindow, S. Pamir Alpay, J. F. Rusling, S. L. Suib, J. He // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51. – № 27. – P. 5951–5954.
275. Olivo, G. Non-heme imine-based iron complexes as catalysts for oxidative processes (review) / G. Olivo, O. Lanzalunga, S. Di Stefano // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2016. – Vol. 358. – № 6. – P. 843–863.
276. Shul'pin, G. B. Hydrogen peroxide oxygenation of alkanes including methane and ethane catalyzed by iron complexes in acetonitrile / G. B. Shul'pin, G. V. Nizova, Y. N. Kozlov, L. G. Cuervo, G. Süss-Fink // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2004. – Vol. 346. – № 2–3. – P. 317–332.
277. Shul'pin, G. B. Oxidations by the reagent O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-vanadium derivative-pyrazine-2-carboxylic acid. Part 12.1 Main features, kinetics and mechanism of alkane hydroperoxidation / G. B. Shul'pin, Y. N. Kozlov, G. V. Nizova, G. Süss-Fink, S. Stanislas, A. Kitaygorodskiy, V. S. Kulikova // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – 2001. – Vol. 2001. – № 8. – P. 1351–1371.
278. Shul'pin, G. B. Oxidations by the system “hydrogen peroxide – manganese(IV) complex – acetic acid — Part II. Hydroperoxidation and hydroxylation of alkanes in acetonitrile / G. B.

- Shul'pin, G. Süß-Fink, J. R. Lindsay Smith // *Tetrahedron*. – 1999. – Vol. 55. – № 17. – P. 5345–5358.
279. Mandelli, D. Hydroperoxidation of alkanes with hydrogen peroxide catalyzed by aluminium nitrate in acetonitrile / D. Mandelli, K. C. Chiacchio, Y. N. Kozlov, G. B. Shul'pin // *Tetrahedron Letters*. – 2008. – Vol. 49. – № 47. – P. 6693–6697.
280. Dias, S. S. P. 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 C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> alkanes / S. S. P. Dias, M. V. Kirillova, V. André, J. Kłak, A. M. Kirillov // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2015. – Vol. 2. – № 6. – P. 525–537.
281. Dias, S. S. P. New tetracopper(II) cubane cores driven by a diamino alcohol: selfassembly synthesis, structural and topological features, and magnetic and catalytic oxidation properties / S. S. P. Dias, M. V. Kirillova, V. André, J. Kłak, A. M. Kirillov // *Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 54. – № 11. – P. 5204–5212.
282. Korlyukov, A. A. Bis( $\mu^2$ -2-(dimethylamino)ethoxo-*N,O,O*-di(phenolato-*O*))ditin(II): a high-resolution single-crystal X-ray diffraction and quantum chemical study / A. A. Korlyukov, V. N. Khrustalev, A. V. Vologzhanina, K. A. Lyssenko, M. S. Nechaev, M. Y. Antipin // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2011. – Vol. 67. – № 4. – P. 315–323.
283. Hazra, S. Sulfonated Schiff base dimeric and polymeric copper(II) complexes: temperature dependent synthesis, crystal structure and catalytic alcohol oxidation studies / S. Hazra, L. M. D. R. S. Martins, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro // *Inorganica Chimica Acta*. – 2017. – Vol. 455. – Part 2. – P. 549–556.
284. Groom, C. R. The Cambridge Structural Database / C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2016. – Vol. 72. – № 2. – P. 171–179.
285. Serezhkin, V. N. Voronoi-Dirichlet tessellation as a tool for investigation of polymorphism in molecular crystals with C<sub>w</sub>H<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub> composition and photochromic properties / V. N. Serezhkin, L. B. Serezhkina, A. V. Vologzhanina // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2012. – Vol. 68. – № 3. – P. 305–312.
286. Vologzhanina, A. V. Combined analysis of chemical bonding in a Cu<sup>II</sup> dimer using QTAIM, Voronoi tessellation and Hirshfeld surface approaches / A. V. Vologzhanina, S. V. Kats, L. V. Penkova, V. A. Pavlenko, N. N. Efimov, V. V. Minin, I. L. Eremenko // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2015. – Vol. 71. – № 5. – P. 543–554.

287. Smol'yakov, A. F. Studies of multicenter and intermolecular dihydrogen B-H...H-C bonding in [4,8,8'-*exo*-{PPh<sub>3</sub>Cu}-4,8,8'-( $\mu$ -H)<sup>3</sup>-*commo*-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>)(1',2'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)] / A. F. Smol'yakov, A. A. Korlyukov, F. M. Dolgushin, E. V. Balagurova, I. T. Chizhevsky, A. V. Vologzhanina // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 2015. – № 5. – P. 5847–5855.
288. Blatov, V. A. Stereoatomic model of the structure of inorganic and coordination compounds / V. A. Blatov, V. N. Serezhkin // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2000. – Vol. 45. – Suppl. 5. – P. 105–222.
289. Blatov, V. A. Multipurpose crystallochemical analysis with the program package *TOPOS* / V. A. Blatov // *International Union of Crystallography Computing Commission Newsletter*. – 2006. – Vol. 7. – № 4. – P. 4–38.
290. Kirillova, M. V. Topologically unique heterometallic Cu<sup>II</sup>/Li coordination polymers self-assembled from *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic acid biobuffer: versatile catalyst precursors for mild hydrocarboxylation of alkanes to carboxylic acids / A. M. Kirillov, A. N. C. Martins, C. Graiff, A. Tiripicchio, A. J. L. Pombeiro // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 51. – № 9. – P. 5224–5234.
291. Kirillova, M. V. Metal-free and copper-promoted single-pot hydrocarboxylation of cycloalkanes to carboxylic acids in aqueous medium / M. V. Kirillova, A. M. Kirillov, A. J. L. Pombeiro // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2009. – Vol. 51. – № 17. – P. 2936–2948.
292. Costa, I. F. M. Time-dependent self-assembly of copper(II) coordination polymers and tetranuclear rings: catalysts for oxidative functionalization of saturated hydrocarbons / I. F. M. Costa, M. V. Kirillova, V. André, T. A. Fernandes, A. M. Kirillov // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – № 19. – P. 14491–14503.
293. Collman, J. P. An efficient diamine-copper complex-catalyzed coupling of arylboronic acids with imidazoles / J. P. Collman, M. Zhong // *Organic Letters*. – 2000. – Vol. 2. – № 9. – P. 1233–1236.
294. Kumaraswamy, G. Di- $\mu$ -hydroxy-bis(*N,N,N',N'*-tetramethylenediamine)copper(II) chloride {[Cu(OH)TMEDA]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>} catalyzed tandem phosphorous-carbon bond formation-oxyfunctionalization: efficient synthesis of phenacyl tertiary phosphine-boranes / G. Kumaraswamy, G. V. Rao, A. N. Murthy, B. Sridhar // *Synlett*. – 2009. – Vol. 2009. – № 7. – P. 1180–1184.
295. Onaka, T. [Cu(OH)(TMEDA)]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-catalyzed regioselective 2-arylation of 5-substituted tetrazoles with boronic acids under mild conditions / T. Onaka, H. Umemoto, Y. Miki, A. Nakamura, T. Maegawa // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – Vol. 79. – № 14. – P. 6703–6707.

296. Devarajan, N. Copper-catalyzed oxidative coupling of arylboronic acids with aryl carboxylic acids:  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  MOF as a sustainable catalyst to access aryl esters / N. Devarajan, P. Suresh // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2018. – Vol. 5. – № 15. – P. 2322–2331.
297. Ruso, J. S. Metal-free synthesis of aryl esters by coupling aryl carboxylic acids and aryl boronic acids / J. S. Ruso, N. Rajendiran, R. S. Kumaran // *Tetrahedron Letters*. – 2014. – Vol. 55. – № 15. – P. 2345–2347.
298. Dai, J.-J. Pd-catalysed decarboxylative Suzuki reactions and orthogonal Cu-based O-arylation of aromatic carboxylic acids / J.-J. Dai, J.-J. Liu, D.-F. Luo, I. Liu // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47. – № 2. – P. 677–679.
299. Sueki, S. Copper-catalyzed *N*- and *O*-alkylation of amines and phenols using alkylborane reagents / S. Sueki, Y. Kuninobu // *Organic Letters*. – 2013. – Vol. 15. – № 7. – P. 1544–1547.
300. Rossi, S. A. Selective formation of secondary amides via the copper-catalyzed cross-coupling of alkylboronic acids with primary amides / S. A. Rossi, K. W. Shimkin, Q. Xu, L. M. Mori-Quiroz, D. A. Watson // *Organic Letters*. – 2013. – Vol. 15. – № 9. – P. 2314–2317.
301. Hu, H. Thermally activated manganese 1,4-benzenedicarboxylate metal organic framework with high anodic capability for Li-ion battery / H. Hu, X. Lou, C. Li, X. Hu, T. Li, Q. Chen, M. Shen, B. Hu // *New Journal of Chemistry*. – 2016. – Vol. 40. – № 11. – P. 9746–9752.
302. Sheldrick, G. M. *SHELXT* - Integrated space-group and crystal-structure determination / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica, Section A: Foundations and Advances*. – 2015. – Vol. 71. – № 1. – P. 3–8.
303. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with *SHELXL* / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica, Section C: Structural Chemistry*. – 2015. – Vol. 71. – № 1. – P. 3–8.
304. Спектрометр рентгеновского диапазона лаборатории химической физики *f*-элементов химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://xas.chem.msu.ru/ru/lab-ru/oborudovanie/9-x-ray-spectrometer> (дата обращения: 22.03.2022).

## 7. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

**1,2-DMCH** = 1,2-Dimethylcyclohexane (1,2-Диметилциклогексан)

**ABNO** = 9-Azabicyclo[3.3.1]nonane *N*-oxyl (9-Азабицикло[3.3.1]нонан *N*-оксил)

**Ac** = Acetyl (Ацетил)

**Acac** = Acetylacetonate (Ацетилацетонат)

**Aliph.** = Aliphatic [fragment] (Алифатический [фрагмент])

**Ar** = Aryl (Арил)

**Bn** = Benzyl (Бензил)

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

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

**BTC** = Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (Бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота)

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

**Cp** = Cyclopentadienyl (Циклопентадиенил)

**DBADH<sub>2</sub>** = Di-*tert*-butylhydrazine dicarboxylate (Ди-*трем*-бутилгидразин дикарбоксилат)

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

**DIB** = (Diacetoxyiodo)benzene (Диацетоксиодбензол)

**DMAP** = 4-Dimethylaminopyridine (4-Диметиламинопиридин)

**DME** = 1,2-Dimethoxyethane (1,2-Диметоксиэтан)

**DMF** = Dimethylformamide (Диэтилформамид)

**DMSO** = Dimethylsulfoxide (Диметилсульфоксид)

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

**ee** = Enantiomeric excess (Энантиомерный избыток)

**EDC** = 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide (1-Этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид)

**FAP** = Fluorapatite (Фторapatит)

**Fm** = Formate (Формиат)

**Fmoc** = Fluorenylmethyloxycarbonyl (Флуоренилметилоксикарбонил)

**HATU** = 1-[Bis(dimethylamino)methylene]-1H-1,2,3-triazolo[4,5-*b*]pyridinium 3-oxide hexafluorophosphate (1-[Бис(диметиламино)метилен]-1H-1,2,3-триазоло[4,5-*b*]пиридиния 3-оксид гексафторфосфат)

**HetAryl** = Heteroaryl (Гетероарил)

**MCH** = Methylcyclohexane (Метилциклогексан)

**MCPBA** = *m*-Chloroperoxybenzoic acid (*m*-Хлоропероксибензойная кислота)

**MeCN** = Acetonitrile (Ацетонитрил)

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

**MS** = Molecular sieves (Молекулярные сита)

**Neocuproine** = 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline (2,9-диметил-1,10-фенантролин)

**NHS** = *N*-hydroxysuccinimide (*N*-гидроксисукцинимид)

**Phen** = 1,10-phenanthroline (1,10-фенантролин)

**Piv** = Pivalate (Пивалат; 2,2-диметилпропионат)

**Pipz** = Piperazine (Пиперазин)

**Py** = Pyridine (Пиридин)

**T-HYDRO**© = *t*-Butylperoxide, 70% wt in H<sub>2</sub>O (Трет-бутилгидропероксид, 70% вес. в H<sub>2</sub>O)

**TBHP** = *t*-Butylperoxide (Трет-бутилгидропероксид)

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

**TFA** = Trifluoroacetic acid or trifluoroacetate (Трифторуксусная кислота или трифторацетат)

**TfO** = Trifluoromethanesulfonate (Трифторметансульфонат)

**THF** = Tetrahydrofuran (Тетрагидрофуран)

**TMEDA** = Tetramethylethylenediamine (Тетраметилэтилендиамин)

**TON** = Turnover number (Число оборотов)



**TOF** = Turnover frequency (Число оборотов по времени)

**Vin** = Vinyl (Винил)

**Wt** = Weight (Весовой)

**ВЭЖХ** = Высокоэффективная жидкостная хроматография

**ГХ** = Газовая хроматография

**ДМФА** = Диметилформаид

**ДМСО** = Диметилсульфоксид

**ИК** = Инфракрасная спектроскопия

**м.д.** = Миллионные доли

**Мезитилен** = 1,3,5-триметилбензол

**Неокупроин** = 2,9-диметил-1,10-фенантролин

**ПМ** = Переходный металл (переходные металлы)

**ОА** = Окислительное амидирование

**ТГФ** = Тетрагидрофуран

**ТСХ** = Тонкослойная хроматография

**Экв.** = Эквивален

## 8. Список работ, в которых изложен основной материал диссертации

*Статьи в рецензируемых изданиях:*

1. Astakhov, G. S. New  $\text{Cu}_4\text{Na}_4^-$  and  $\text{Cu}_5$ -based phenylsilsesquioxanes. Synthesis via complexation with 1,10-phenanthroline, structures and high catalytic activity in alkane oxidations with peroxides in acetonitrile / G. S. Astakhov, M. M. Levitsky, A. A. Korlyukov, L. S. Shul'pina, E. S. Shubina, N. S. Ikonnikov, A. V. Vologzhanina, A. N. Bilyachenko, P. V. Dorovatovskii, Yu. N. Kozlov, G. B. Shul'pin // *Catalysts*. – 2019. – Vol. 9. – № 9. – No. 701. DOI: 10.3390/catal9090701.
2. Astakhov, G. S. Cu(II)-silsesquioxanes as efficient precatalysts for Chan-Evans-Lam coupling / G. S. Astakhov, M. M. Levitsky, X. Bantreil, F. Lamaty, V. N. Khrustalev, Y. V. Zubavichus, P. V. Dorovatovskii, E. S. Shubina, A. N. Bilyachenko // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – Vol. 906. – No. 121022. DOI: 10.1016/j.jorgchem.2019.121022.
3. Astakhov, G. S. 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, L. S. Shul'pina, A. A. Korlyukov, Y. V. Zubavichus, V. N. Khrustalev, A. V. Vologzhanina, E. S. Shubina, P. V. Dorovatovskii, G. B. Shul'pin // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59. – № 7. – P. 4536–4545. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03680.
4. Astakhov, G. S.  $\text{Cu}_6^-$  and  $\text{Cu}_8$ -cage sil- and germsesquioxanes: synthetic and structural features, oxidative rearrangements, and catalytic activity / G. S. Astakhov, M. M. Levitsky, Y. V. Zubavichus, V. N. Khrustalev, A. A. Titov, P. V. Dorovatovskii, A. F. Smol'yakov, E. S. Shubina, M. V. Kirillova, A. M. Kirillov, A. N. Bilyachenko // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – № 11. – P. 8062–8074. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00586.
5. Bilyachenko, A. N. Exploring cagelike organosilicon building blocks for the design of heterometallic  $\text{Cu}_4/\text{M}_4$  architectures / A. N. Bilyachenko, G. S. Astakhov, A. N. Kulakova, A. A. Korlyukov, Y. V. Zubavichus, P. V. Dorovatovskii, L. S. Shul'pina, E. S. Shubina, N. S. Ikonnikov, M. V. Kirillova, A. Y. Zueva, A. M. Kirillov, G. B. Shul'pin // *Crystal Growth & Design*. – 2022. – Vol. 22. – № 4. – P. 2146–2157. DOI: 10.1021/acs.cgd.1c01225.
6. Astakhov, G. S. Cagelike manganesesilsesquioxanes. Features of synthesis, unique structure, and catalytic activity in oxidative amidations / G. S. Astakhov, V. N. Khrustalev, M. S. Dronova, E. I. Gutsul, A. A. Korlyukov, D. Gelman, Y. V. Zubavichus, D. A. Novichkov, A. L. Trigub, E. S. Shubina, A. N. Bilyachenko // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2022. – Vol. 9. – № 17. – P. 4525–4537. DOI: 10.1039/D2QI01054B.

*Тезисы конференций:*

1. Astakhov, G. S. Features of self-assembly synthesis and coordination polymers formation: metallacomplexes based on germaniumsesquioxanes and silsesquioxanes / G. S. Astakhov, A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky // 20. Frühjahrssymposium JungChemikerForum. Book of abstracts, Konstanz, Germany, March 21<sup>st</sup>-24<sup>th</sup> 2018. – P. 91.
2. Astakhov, G. S. Copper silsesquioxanes and their catalytic properties / G. S. Astakhov, A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky // The Fifth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”. Book of abstracts, Moscow, Russia, April 22<sup>st</sup>-26<sup>th</sup> 2019. – V. 2. – P. 47.
3. Astakhov, G. S. Copper-containing cage-like structures and their catalytic activity in Chan-Evans-Lam coupling reaction / G. S. Astakhov, A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky // 5th EUCHEMS Inorganic Chemistry Conference. Book of abstracts, Moscow, Russia, June 24<sup>st</sup>-28<sup>th</sup> 2019. – P. 192.
4. Astakhov, G. S. Copper(II)-based silsesquioxanes: unusual skeletal rearrangement and catalytic activity / G. S. Astakhov, A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky, D. D. Eliseeva // II Научная конференция 'Динамические процессы в химии элементоорганических соединений', посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН. Тезисы докладов, Казань, Россия, 11-13 ноября 2020. – с. 50.