

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
**«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ»**  
(РУДН)

*На правах рукописи*

**Кулакова Алёна Николаевна**

**НОВЫЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ СЕСКВИОКСАНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cu(II),  
Ni(II), Eu(III), Tb(III): СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, КАТАЛИТИЧЕСКИЕ,  
МАГНИТНЫЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.**

02.00.01 Неорганическая химия  
02.00.04 Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук

**Хрусталёв В.Н.**

кандидат химических наук

**Биляченко А.Н.**

**Москва – 2020**

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	7
<b>Каталитические свойства Cu(II)–содержащих МОС</b> .....	8
Амидирование.....	8
С-Н активация.....	19
<b>Магнитные свойства металлорганосилсесквиоксанов</b> .....	28
Магнитные свойства Cu(II) – содержащих МОС.....	30
Магнитные свойства Co(II) – содержащих МОС.....	41
Магнитные свойства Ni(II) – содержащих МОС.....	48
Магнитные и люминесцентные свойства Ln – содержащих МОС.....	57
<b>ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ</b> .....	64
<b>Глава 1. Особенности синтеза Cu-содержащих каркасов</b> .....	65
<b>1.1. Соединения, включающие структурный фрагмент CH<sub>3</sub>SiO<sub>1.5</sub>...</b>	65
<b>1.1.1. Исследование реакций самосборки в присутствии             сольватирующих лигандов (диметилсульфоксида и             диметилформамида)</b> .....	66
<b>1.1.2. Исследование реакций самосборки в присутствии             хелатирующих N,N-лигандов (1,10-фенантролина и 2,2’-             бипиридина)</b> .....	70
<b>1.2. Соединения, включающие структурный фрагмент PhSiO<sub>1.5</sub></b>	75
<b>1.2.1 Медьфенилсилсесквиоксаны с глобулярной структурой             каркаса</b> .....	75
<b>1.2.2. Медьфенилсилсесквиоксаны со структурой каркаса в             форме «Градирни»</b> .....	79
<b>1.2.3 Медьфенилсилсесквиоксаны с призматической             структурой каркаса</b> .....	80
<b>1.2.4 Исследование реакций самосборки в присутствии             хелатирующих N,N-лигандов (1,10-фенантролина, 2,2’-             бипиридина, батофенантролина)</b> .....	85
<b>1.2.5 Исследование реакций самосборки в присутствии</b>	

хелатирующих Р,Р-лигандов (1,2-бис(дифенилфосфино)этана, 1,2-бис(дифенилфосфино)метана).....	91
1.2.6 Особенности синтеза и структуры Cu-содержащих металлогермесесквиоксанов.....	95
<b>Глава 2. Синтез и структура Ni-содержащих сесквиоксанов....</b>	<b>101</b>
2.1. Ni-содержащие силсесквиоксаны.....	101
2.2. Ni-содержащие гермесесквиоксаны.....	104
<b>Глава 3. Синтез и структура лантанидсодержащих силсесквиоксанов.....</b>	<b>107</b>
<b>Глава 4. Исследование каталитических свойств Cu-, Cu/Fe- сил- и гермесесквиоксанов в окислительных реакциях .....</b>	<b>111</b>
4.1. Окислительное амидирование.....	111
4.2. Окислительная C-N функционализация.....	114
<b>Глава 5. Исследования магнитных свойств Cu-, Ni-, Tb-сил- и гермесесквиоксанов.....</b>	<b>122</b>
<b>Глава 6. Исследования фотолюминесцентных свойств Tb-, Eu-силсесквиоксанов .....</b>	<b>131</b>
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>135</b>
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	<b>136</b>
<b>СОКРАЩЕНИЯ.....</b>	<b>162</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>163</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** К одному из наиболее востребованных направлений современной химической науки относится исследование молекулярных и супрамолекулярных полиядерных архитектур, обладающих разнообразной топологией и способных к проявлению практически ценных свойств (в том числе - каталитических, магнитных и фотофизических).

**Степень разработанности темы исследования.** В последние годы в химии многоядерных металлокомплексов достигнут существенный прогресс за счет разработки различных типов лигандных строительных блоков, способных успешно координировать ионы металлов различной природы (от щелочных до актиноидов). К числу таких универсальных лигандов относятся сил- и гермсекквиоксаны общей формулы  $(\text{REO}_{1.5})_n$  ( $E = \text{Si}, \text{Ge}$ ). Важной особенностью их металлопроизводных является управляемое формирование полиэдрических (каркасных) архитектур, содержащих различное количество ионов металлов (в ряде случаев - парные и тройные сочетания различных металлов). Таким образом возникает удобная возможность для изучения обменных магнитных взаимодействий в пределах одной молекулы. С другой стороны - появляются перспективы дизайна потенциальных металлокатализаторов востребованных процессов органического синтеза. Недавно было показано, что каркасные сесквиоксаны, содержащие ионы распространенных металлов ( $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ), проявляют высокую каталитическую активность в реакции амидирования. Развитие этого направления **актуально** в связи с тем, что (а) амиды являются структурными компонентами не менее 25% существующих лекарственных препаратов и (б) ранее предложенные способы получения амидного фрагмента были связаны с использованием токсичных реагентов, либо катализаторов на основе дорогостоящих металлов. В свою очередь, отмечалось, что каркасные сесквиоксаны, содержащие ионы  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$ , высокоэффективны в гомогенном катализе реакций окислительной функционализации углеводородов. Развитие этого направления **актуально** для создания удобных способов переработки углеводородов нефти и газа в химические продукты с добавленной стоимостью, включая процессы функционализации малоактивных алканов. В предыдущих исследованиях для обоих вышеуказанных процессов не обсуждалась возможность применения сесквиоксановых катализаторов, включающих одновременно ионы различных переходных металлов, а также металлокомплексов, включающих дополнительные (к сесквиоксановым) органические лиганды.

Для силсесквиоксанов, содержащих ионы металлов с высокой магнитной анизотропией ( $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ), было отмечено проявление эффектов замедленной релаксации намагниченности (поведение спинового стекла). Развитие этого направления актуально для создания подходов к устройствам высокочастотного хранения информации. В научной литературе отсутствовали данные о свойствах гермсекквиоксанов, проявляющих подобные свойства. Также отсутствовали примеры комплексного исследования физических (магнитных и люминесцентных) свойств сесквиоксанов, содержащих ионы лантаноидов. Решение этих проблем представлено в настоящей диссертационной работе, что определяет ее актуальность для управления процессами образования структуры и функциональными (каталитическими, магнитными, люминесцентными) свойствами.

**Цель и задачи работы.** Исследование семейства каркасных сил- и гермсекквиоксанов, содержащих ионы щелочных и переходных металлов, а также лантаноидов: а) разработка управляемых методов получения этих соединений (для получения комплексов, обладающих

различной нуклеарностью, топологией каркасной архитектуры и типом супрамолекулярной организации); б) исследование функциональных свойств каркасных металлесесквиоксанов (каталитических, магнитных, фотолюминесцентных).

**Научная новизна.** В работе впервые продемонстрирован потенциал широкого варьирования структур Cu(II)-содержащих сил- и гермесеквиоксанов за счет комплексообразования с N-, N,N-, P,P-, O,S-, O,O-лигандами, позволивший синтезировать соединения с нуклеарностью каркасов в диапазоне от Cu<sub>2</sub> до Cu<sub>21</sub>. Впервые получен каркасный никельгермесеквиоксан и исследованы его необычные магнитные свойства (эффект спинового стекла). Впервые получен каркасный гермесеквиоксан, включающий два типа ионов переходных металлов, Cu(II)/Fe(III), и показана его высокая каталитическая активность в гомогенных окислительных процессах – амидировании и C-N функционализации. Впервые описан трисгетеролептический комплекс меди, содержащий три пары лигандов – гермесеквиоксановые, 2,2'-бипиридиновые и 3,5-диметилпиразолатные. Впервые получены каркасные силсесквиоксаны, содержащие ионы тербия, и исследованы их магнитные и люминесцентные свойства.

**Теоретическая и практическая ценность работы.** Высокая активность Cu(II)- и Cu(II)/Fe(III)-содержащих сил- и гермесеквиоксанов в катализируемых окислительных реакциях амидирования и C-N функционализации перспективна для создания подходов к синтезу лекарственных препаратов и ценных химических продуктов на основе углеводородного сырья. Поведение по типу спинового стекла (замедленная релаксация намагниченности) Ni(II)-гермесеквиоксана определяет перспективы получения устройств хранения информации на спиновом уровне. Полифункциональное поведение лантанидсодержащих силсесквиоксанов (одновременное проявление магнитных и люминесцентных свойств) определяет возможность получения перспективных материалов.

**Методология и методы исследования.** Исследование строения полученных соединений проводилось при использовании рентгеноструктурных методов исследования, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии. Анализ продуктов каталитических реакций осуществлялся при помощи хроматографических методов и спектроскопии ЯМР. Изучение магнитных свойств Cu(II)-, Ni(II), Tb(III)-содержащих соединений проводилось на СКВИД-магнитометрах (Quantum Design MPMS-XL и Quantum Design PPMS-9). Люминесцентные свойства Ln(III)-содержащих комплексов изучали на спектрофлуориметре Edinburgh FLS-920, времена жизни люминесценции определены с использованием спектрофлуориметра Solar CM2203.

**Положения, выносимые на защиту.** Результаты синтетических подходов к получению металл-содержащих сил- и гермесеквиоксановых каркасных комплексов за счет реакций самосборки в присутствии различных органических лигандов. Закономерности получения супрамолекулярных структур на основе Cu<sub>2</sub>- и Cu<sub>4</sub>-фенилсилсесквиоксанов за счёт использования мостиковых лигандов и щелочных металлов с большим размером ионного радиуса (K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>). Результаты исследования каталитической активности Cu-, Cu/Fe-содержащих сил- и гермесеквиоксановых комплексов в гомогенных окислительных процессах (амидировании и функционализации C-N соединений). Результаты исследования магнитных свойств Cu(II)-, Ni(II), Tb(III)-содержащих сил- и гермесеквиоксановых комплексов. Результаты исследования фотолюминесцентных свойств Tb(III) и Eu(III)-содержащих силсесквиоксановых комплексов.

**Личный вклад автора** состоит в участии в формулировке целей и задач диссертации, разработке подходов к их решению, выборе объектов и методов исследования, выполнении экспериментальных работ, анализе 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», университета Монпелье, институтов РАН, Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», а также воспроизводимостью полученных результатов и их согласованностью между собой и с литературными сведениями.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы были представлены на международных конференциях: 7th ISGS Online Summer School on Hybrid Materials: From Basics to Cutting Edge Applications (València, Spain, 2020); 5th EuChem inorganic chemistry conference (EICC-5) (Russia, Moscow, 2019); The Fifth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing” (Russia, Moscow, 2019); «21st JCF-Fruhjahrssymposium» (Germany, Bremen, 2019); «19th JCF-Fruhjahrssymposium», (Germany, Mainz, 2017); La 13ème Journée de l'Ecole Doctorale Chimiques Balard (France, Montpellier 2017).

**Полнота изложения диссертационной работы.** По материалам диссертации опубликовано 20 работ, среди них 14 статей, индексируемых в базах данных Scopus и/или WoS. Результаты представлены на 6 международных конференциях (опубликованы тезисы докладов).

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 178 страницах машинописного текста. Она включает введение, обзор литературы, обсуждение результатов и экспериментальную часть, выводы и список литературы (215 наименований), содержит 145 рисунков и 31 таблицу.

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 02.00.01 - 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» и паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в п. 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация» и п. 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

Работа выполнена финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-03-2020-223 (FSSF-2020-0017)), РФФИ (проекты 16-03-00206, 16-03-00609, 16-29-05180-офи\_м, 16-53-150008, 17-03-00993, 19-03-00488, 19-53-15008, 20-03-00542), РФФИ (грант 17-73-30036).

Автор выражает искреннюю благодарность за помощь в работе коллегам из ИНЭОС РАН: лаборатории гидридов металлов (всем сотрудникам и, особенно, к.х.н. М.М. Левицкому), лаборатории рентгеноструктурных исследований (д.х.н. А.А. Корлюкову, к.х.н. А.В. Вологжаниной), и π-комплексов металлов (Л.С. Шульпиной); ИХФ РАН (д.х.н. Г.Б. Шульпину, к.х.н. Ю.Н. Козлову); РУДН (сотрудникам кафедры неорганической химии); Курчатовского института (зам. нач. отдела синхротронных экспериментальных станций ККСНИ П.В. Дороватовскому); Института катализа СО РАН (д.ф.-м.н. Я.В. Зубавичусу); Университета Монпелье, Франция (группам проф. Ю. Ларионовой и проф. Ф. Ламати).

## ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Металлорганосесквиоксаны (МОС) – соединения, представляющие собой металлоксидные кластеры в составе кремнийорганической или германийорганической матриц. Разнообразие структур этих соединений определяется применением различных инструментов координационной химии и варьированием различных параметров, в том числе природы строительных блоков и ионов металлов, а также органических лигандов (схема 1) [1]. Особенность силсесквиоксановых лигандов (термин «силсесквиоксанный» указывает на индекс 1.5 у атома кислорода во фрагменте  $\text{RSiO}_{1.5}$ ) заключается в способности образовывать циклические, ациклические или полициклические структуры, удерживающие ионы металла посредством их координации с атомами кислорода.

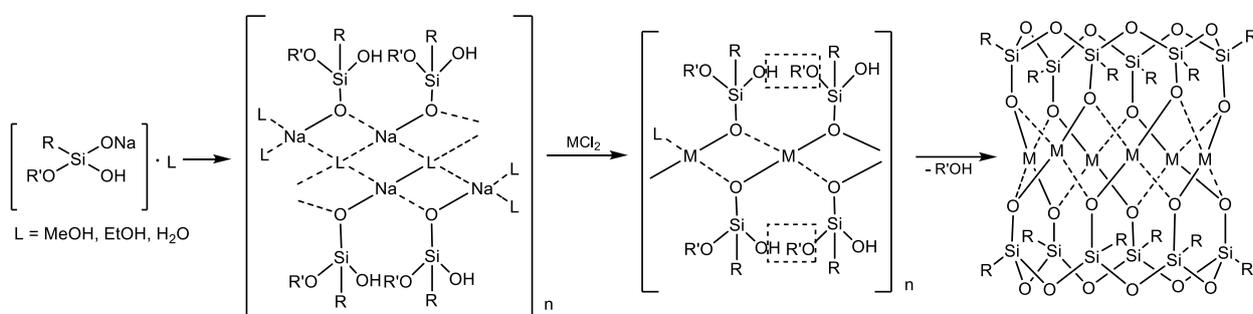


Схема 1. Общая схема синтеза металлорганосилсесквиоксанов.

Специфическое расположение металлических центров (возможность различных обменных взаимодействий) в таких соединениях позволяет достигать высоких значений спина, важных для проявления магнитных свойств. Магнитные свойства МОС детально рассмотрены в обзоре [2].

Каталитический потенциал этой группы соединений также высок, это связано с возможностью введения в каркасные сесквиоксановые фрагменты различных ионов металлов (регулируемое соотношение  $\text{M/Si}$ ), а также с разнообразием возникающих структур и возможностью реализации гетеро- и гомогенного механизмов катализа. Каталитические свойства МОС детально описаны в обзорах [3, а-в].

В настоящем обзоре будут рассмотрены особенности Cu-, Ni-, Co- и Ln-содержащих сесквиоксановых комплексов с акцентом на исследовании их каталитических, магнитных и люминесцентных свойств.

## Каталитические свойства Cu(II)-содержащих МОС

### Амидирование

В органической химии амиды, также известные как карбоксамиды - производные кислородсодержащих кислот, в которых гидроксильная группа кислотного остатка заменена аминогруппой (незамещённой или замещённой) с общей формулой  $RC(O)NR'R''$ , где R, R' - органические группы или атомами водорода [4], [5].

Важность исследования амидов определяется присутствием амидных структурных фрагментов во многих природных соединениях (белках [6]), а также фармацевтических препаратах, например, в палазимиде (палазонин-N-фенилимиде) [7, а-б], салфредине [8], талидомиде [9, а-в], джалокротине [10], лампролобине [11], миграстатине [12] и фенсуксимиде [13, а-б] (рисунок 1). В промышленности амиды используются в качестве пластификаторов бумаги и искусственной кожи, в качестве исходных соединений для синтеза полимеров (например, для получения нейлона [14]), как промежуточные продукты в производстве красителей и сульфамидных препаратов, а также для извлечения радиоактивных металлов [15].

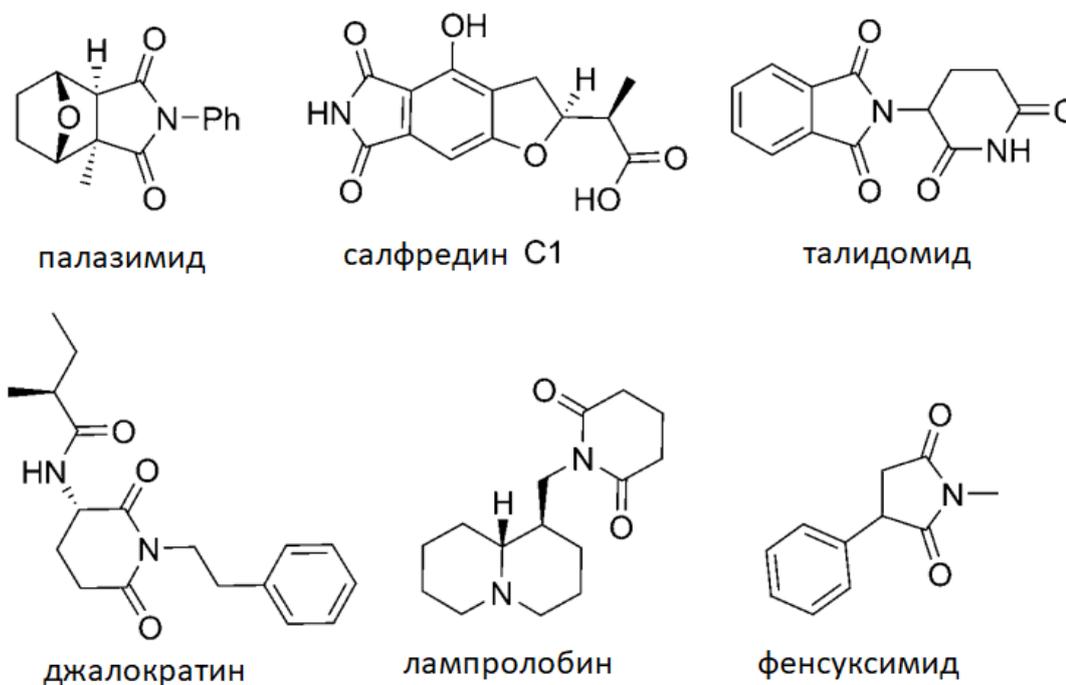


Рисунок 1. Структуры некоторых амидов, используемых в фармацевтической промышленности.

Основными методами синтеза амидов являются:

- взаимодействие карбоновых кислот с аммиаком или первичными и вторичными аминами при нагревании (рисунок 2) [16] (промышленное получение сукцинимида и фталимида) [17];

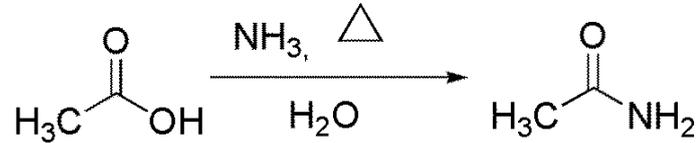


Рисунок 2. Схема реакции получения ацетамида.

- ацилирование – взаимодействие аммиака, первичных и вторичных аминов с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот, кетонами или сложными эфирами [18]. Частные случаи этого превращения - реакция Шоттена-Баумана (получение амидов действием хлорангидридов кислот на амины в присутствии основания, рисунок 3) [19], реакция Шмидта (превращение кетонов в амиды взаимодействием с аммиаком) [20] и реакция Халлер-Бауэра (получение амидов расщеплением неенолизирующихся кетонов действием основания) [21]);

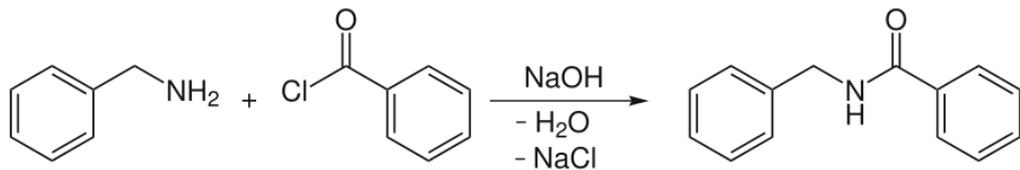


Рисунок 3. Схема реакции Шоттена-Баумана.

- гидролиз нитрилов (в кислой или щелочной среде) [22]. В качестве кислотных катализаторов используют серную, соляную, фосфорную кислоты и трифторид бора, для создания щелочной среды используют пероксид водорода [23]. Частный случай - реакция Риттера (синтез N-замещенных амидов карбоновых кислот алкилированием нитрилов карбокатионами (рисунок 4) [24];

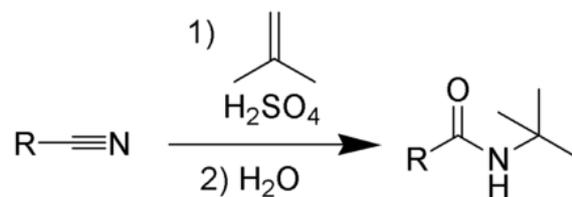


Рисунок 4. Схема реакции Риттера.

- Перегруппировки. Перегруппировка Бекмана – превращение оксимов в амиды под действием кислот Льюиса [25] - используется в промышленности для получения

капролактама [26]. Перегруппировка Чепмена [27] – перегруппировка О-арилиминоэфиров в N,N-диариламины ароматических кислот при нагревании (важный метод синтеза замещенных дифениламинов и азотсодержащих гетероциклов). Перегруппировка Полоновского – перегруппировка N-оксидов третичных аминов под действием уксусного ангидрида [28].

В большинстве описанных выше методов для образования амидной связи используют токсичные растворители и реагенты (в ряде случаев – малодоступные). Чтобы обойти эти затруднения, недавно был разработан прямой метод получения амидов из спиртов и аминов в присутствии металлосодержащих катализаторов [29, а-г]. Общий механизм (рисунок 5) реакции основан на окислении спирта до альдегида, с дальнейшим взаимодействием с амином и образованием амида вследствие окисления [30]. Важно отметить, что альдегид может быть окислен до карбоновой кислоты, нежелательного побочного продукта.

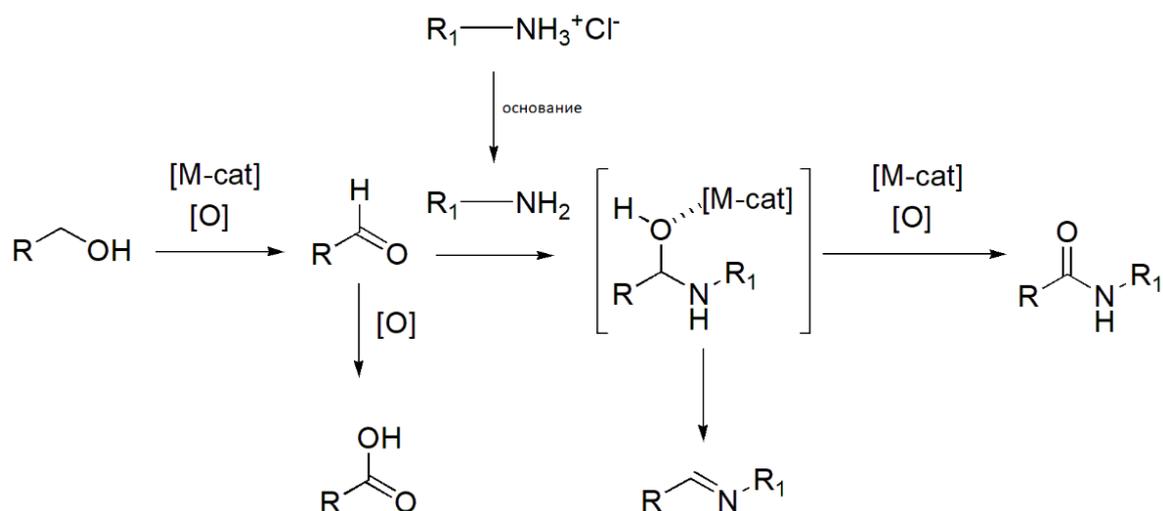


Рисунок 5. Механизм реакции получения амидов из спиртов и аминов.

На настоящий момент известно большое количество эффективных катализаторов этого превращения на основе дорогостоящих металлов, таких как Ru [31, а-ж], Rh [32, а-б] Ir [33]. Так, например, описан [34] синтез N-замещённых сукцинимидов реакцией 1,4-бутандиола с первичными аминами в присутствии 5% мольн. Ru-катализатора (таблица 1).

Другими эффективными катализаторами [35, а-в] являются гетерогенные системы, содержащие ионы золота и серебра, - Au/TiO<sub>2</sub> [36], наногибриды Au/ДНК (ДНК - дезоксирибонуклеиновая кислота) [37], и кластеры Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [38]. Несмотря на эффективность этих катализаторов, возможность использования менее дорогостоящих металлов, безусловно, остаётся привлекательным направлением исследований.

Таблица 1. Синтез сукцинимидов из 1,4-бутандиола.

№	Амин	Амид	Выход, %
1.			81
2.			76
3.			88
4.			87
5.			68
6.			36

В работе [39] группы Ламати исследована реакция получения амида **3a** взаимодействием бензилового спирта **1a** и гидрохлорида циклогексиламина **2a** с использованием ТВНР в качестве окислителя (также проверялись  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 \times \text{мочевина}$ ),  $\text{CaCO}_3$  в качестве основания и  $[\text{Cu}]$  катализатора (рисунок 6). Были проверены каталитические свойства различных соединений меди:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{CuO}$ . В оптимизированных условиях выход N-циклогексилбензиламида **3a** составил 80% (без катализатора выход **3a** 11%).

$\text{Ph-CH}_2\text{-OH} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN, } \Delta, 4\text{h}]{\text{CyNH}_2 \cdot \text{HCl } \mathbf{2a}, \text{CaCO}_3, [\text{Cu}], [\text{O}]}$ $\text{Ph-CO-NH-Cy} + \text{Ph-COOH}$ $\mathbf{1a} \qquad \qquad \qquad \mathbf{3a} \qquad \qquad \qquad \mathbf{4a}$					
№	[Cu] [мол.%]	[O]	T [°C]	Выход [%]	
				3a	4a
1	CuSO <sub>4</sub> (1)	TBHP	100	61	19
2	CuCl <sub>2</sub> (1)	TBHP	100	43	12
3	CuCl (1)	TBHP	100	45	14
4	CuI (1)	TBHP	100	39	15
5	CuO (1)	TBHP	100	68	20
6	CuO (2)	TBHP	100	67	17
7	CuO (2)	TBHP	80	71	22
8	CuO (2)	T-Hydro	80	67	29
9	CuO (2)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80	0	16
10	CuO (2)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ·urea	80	0	11
11	–	TBHP	80	11	29
12	CuO (2)	TBHP	80	80	след.

Рисунок 6. Оптимизация условий реакции взаимодействия бензилового спирта и гидрохлорида циклогексиламина

Та же исследовательская группа продемонстрировала каталитическую эффективность соединений железа [40]. Были оценены каталитические свойства различных солей железа на модельной реакции: бензиловый спирт (0.5 ммоль), циклогексиламин гидрохлорид (0.75 ммоль), CaCO<sub>3</sub> (0.75 ммоль), TBHP (70% водн. 4 эквивалента), CH<sub>3</sub>CN (1 мл), 80 °C, 4 часа (таблица 2).

Таблица 2. Оценка каталитических свойств солей железа на модельной реакции амидирования.

$\text{Ph-CH}_2\text{-OH} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN, 24h, } \Delta]{\text{CyNH}_2 \times \text{HCl } \mathbf{2a}, \text{CaCO}_3, [\text{Cu}], [\text{O}]}$ $\text{Ph-CO-NH-Cy}$ $\mathbf{1a} \qquad \qquad \qquad \mathbf{3a}$			
№	[Fe] (мол.%)	[O] (эквив.)	Выход 3a, %
1.	FeSO <sub>4</sub> × 7H <sub>2</sub> O (5)	TBHP (4)	84
2.	FeCl <sub>2</sub> × 4H <sub>2</sub> O (5)	TBHP (4)	87
3.	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> × 3H <sub>2</sub> O (5)	TBHP (4)	53
4.	Fe(acac) <sub>3</sub> (5)	TBHP (4)	78
5.	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> × 9H <sub>2</sub> O (5)	TBHP (4)	84
6.	FeCl <sub>3</sub> (5)	TBHP (4)	87
7.	FeCl <sub>2</sub> × 4H <sub>2</sub> O (5)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (4)	<5

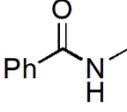
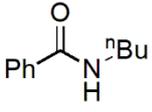
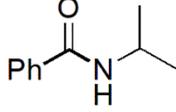
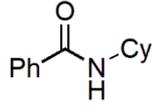
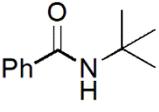
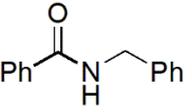
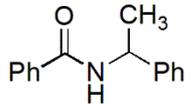
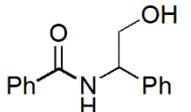
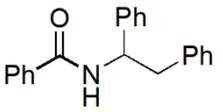
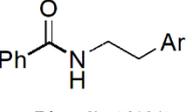
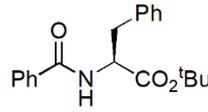
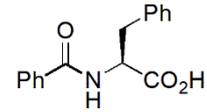
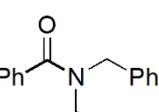
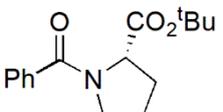
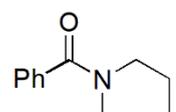
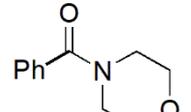
Оптимизацию условий модельной реакции провели на втором этапе для  $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  (таблица 3). Высокий выход амида **3a** (89%) был достигнут в следующих условиях: соотношение амин  $\times$   $\text{HCl}$  : спирт = 1 : 1.3, 10 мольн. %  $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  и 4 эквивалента ТВНР (в реакции без использования  $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  выход **3a** - 27%).

Таблица 3. Оптимизация модельной реакции амидирования для  $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Ph-CH}_2\text{-OH} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN, 24h, } \Delta]{\text{CyNH}_2 \times \text{HCl } \mathbf{2a}, \text{CaCO}_3, [\text{Cu}], [\text{O}]}$ $\text{Ph-CO-NH-Cy}$				
№	[Fe] (мол.%)	[O] (эквив.)	Соотношение <b>2a</b> / <b>1a</b>	Выход <b>3a</b> , %
1.	$\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (5)	ТВНР (5)	1 : 1.3	72
2.	$\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (10)	ТВНР (5)	1 : 1.3	89
3.	$\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (10)	ТВНР (4)	1 : 1.3	89
4.	$\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (10)	ТВНР (4)	1 : 1.3	82
5.	-	ТВНР (4)	1 : 1.3	27

Также была показана эффективность катализатора  $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  в реакциях между бензиловым спиртом и различными первичными и вторичными аминами **5a-c** (таблица 4).

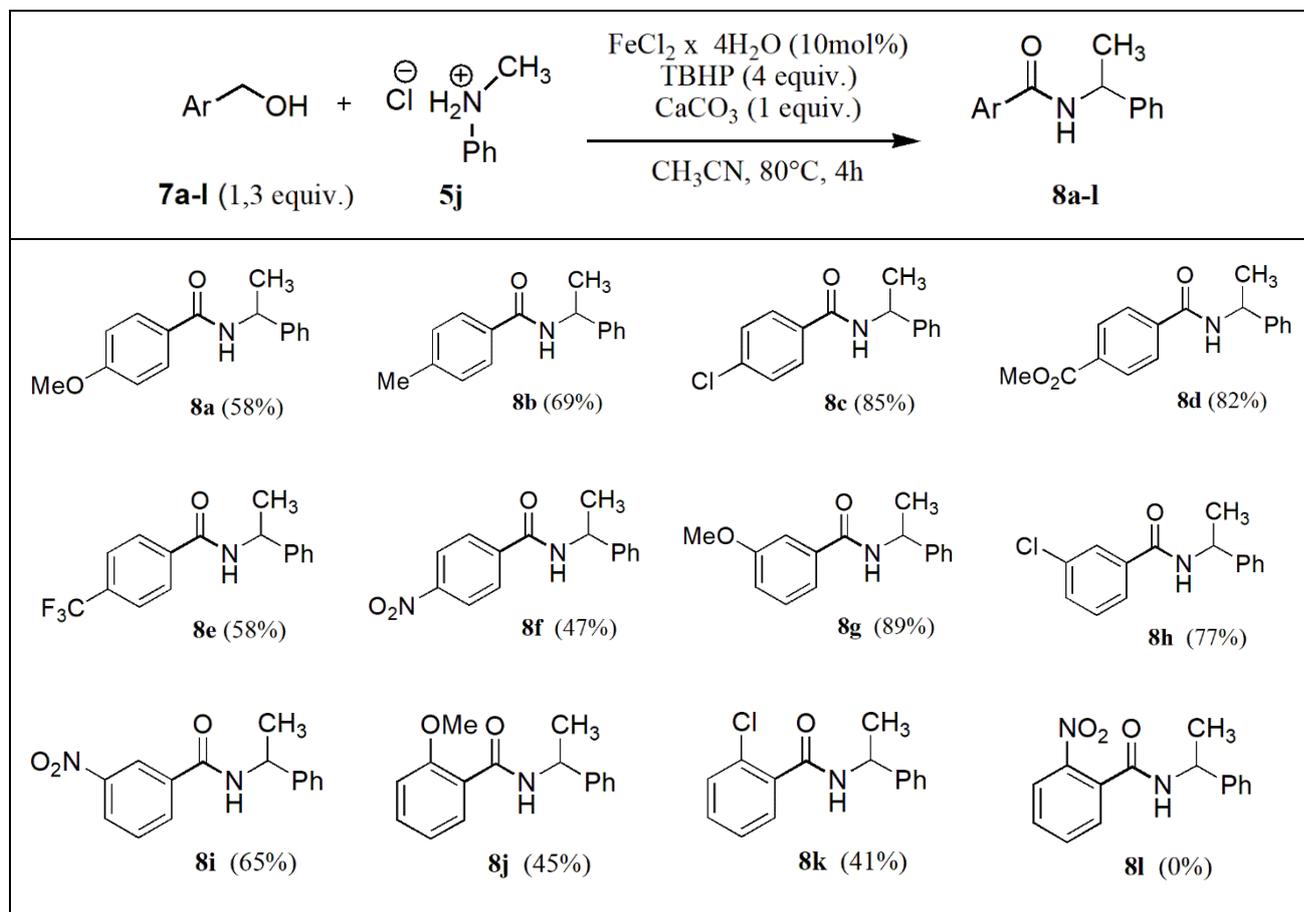
Таблица 4. Изучение эффективности  $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Ph-CH}_2\text{-OH} + \text{Cl}^- \text{H}_2\text{N}^+ \begin{matrix} \text{R}_1 \\   \\ \text{R}_2 \end{matrix} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN, 80}^\circ\text{C, 4h}]{\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O (10 мол\%)} \\ \text{ТВНР (4 эквив.)} \\ \text{CaCO}_3 (1 эквив.)}$ $\text{Ph-CO-N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\   \\ \text{R}_2 \end{matrix}$				
<b>1a</b> (1.3 эквив.)		<b>5a-c</b>		<b>6a-c</b>
				
<b>6a</b> (70%)	<b>6b</b> (76%)	<b>6c</b> (72%)	<b>6d</b> (89%)	
				
<b>6e</b> (59%)	<b>6f</b> (63%)	<b>6g</b> (86%)	<b>6h</b> (71%)	
				
<b>6i</b> (52%)	Ar = Ph, <b>6j</b> (61%) Ar = p-MeOPh, <b>6k</b> (57%)	<b>6l</b> (77%)	<b>6m</b> (70%)	
				
<b>6n</b> (81%)	<b>6o</b> (56%)	<b>6p</b> (66%)	<b>6q</b> (64%)	

Для первичных аминов **5а-н** были выделены соответствующие амиды с выходом от 59% **6д** (объемный *трет*-бутиловый заместитель) до 89% **6г**. Замещенные бензиламины **5е-о** дают соответствующие амиды **6е-о** с выходами в диапазоне от 52% до 86%. Было отмечено получение N-бензоилфенилаланина **6н** с 70% выходом, где в качестве исходного соединения был использована соль амина **5н** с незащищённой карбонильной группой, что указывает на низкую чувствительность реакции к функциональности кислоты. Циклические амины *трет*-бутилпирролидин-2-карбоксилат **5п**, пиперидин **5р** и морфолин **5с** приводят к образованию соответствующих амидов с выходами соответственно 55% (**6п**), 65% (**6р**) и 64% (**6с**).

Также изучали эффективность системы для различных спиртов в присутствии **5ж**  $\alpha$ -метилбензиламина (таблица 5). Наибольший выход амида **8в** наблюдался в реакции с *п*-хлорбензиловым спиртом **7в** (85%).

Таблица 5. Синтез амидов из различных спиртов.



Важно отметить, что активность в реакции амидирования была отмечена также для соединений других распространенных металлов: Zn [41, а-в], Fe [42, а-б], Mn [43, а-б].

В развитие этого направления (использование недорогостоящих катализаторов окислительного амидирования) были исследованы Cu-содержащие силсесквиоксанные комплексы  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_2(\text{NaO}_{0.5})_2]$  (“Cooling Tower”) **9**,  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4]$  (“Globule”) **10** и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_4(\text{PhCN})_2(\text{MeOH})_4]$  **11**, [44] (рисунок 7).

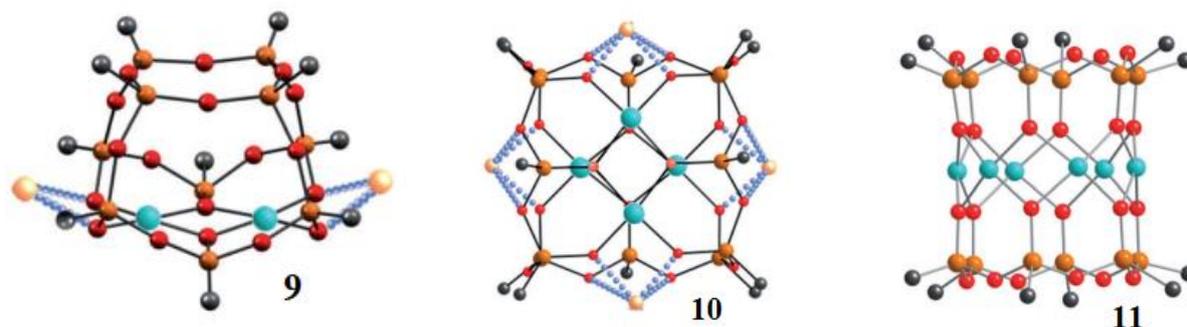


Рисунок 7. Структуры каркасных Cu-содержащих фенилсилсесквиоксанов **9-11**, применяемых в катализе реакции амидирования.

Комплексы **9-10** были получены взаимодействием олигомерного металлосилсесквиоксана  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_2(\text{CuO})]_n$  и нуклеофильного расщепляющего реагента - фенилсилоксанолята натрия  $[(\text{PhSiO}_{1.5})(\text{NaO})]_4$ , проводимого для различных соотношений реагентов и в различных системах растворителей [45]. Высокоактивные ионы натрия в силонолятных фрагментах (RSiONa) соединений **9-10** могут быть заменены реакцией трансметаллирования с образованием продукта **11** (рисунок 8).

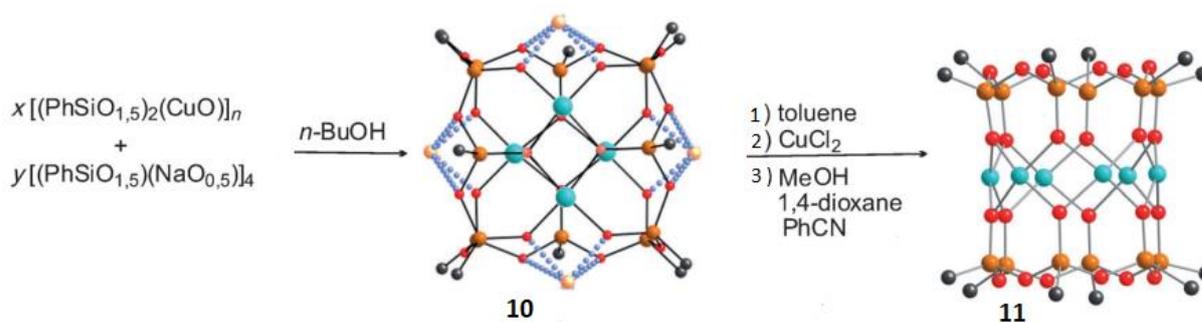


Рисунок 8. Схема синтеза комплексов  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4]$  **10** и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_4(\text{PhCN})_2(\text{MeOH})_4]$  **11**.

Комплекс **9** был изучен в качестве катализатора в реакции взаимодействия бензилового спирта (0.5 ммоль) и  $\alpha$ -метилбензиламина (0.75 ммоль) в присутствии  $\text{CaCO}_3$  (99.995% чистоты; 0.5 ммоль), ТВНР (5.5М в нонане, 5 эквивалентов, 2.5 ммоль),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (1 мл), 80 °С, 24 часа (таблица 6). Была проведена оптимизация загрузки комплекса **9**; показано, что при наименьшем количестве **9** (0.01% моль.) выход искомого продукта реакции составляет 99% (для 2% мольн. CuO в идентичных условиях выход составил 87%).

Таблица 6. Оптимизация реакции амидирования для  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_2(\text{NaO}_{0.5})_2]$  **9**.

№	Катализатор	[Cu], мол. %	Основание	Выход, %	TOF, ч <sup>-1</sup>
1.	<b>9</b>	0.01	CaCO <sub>3</sub>	99	413
2.	<b>9</b>	0.01	CaCO <sub>3</sub>	72	300
3.	<b>9</b>	0.01	-	35	146
4.	-	-	CaCO <sub>3</sub>	24	-
5.	<b>9</b>	0.005	CaCO <sub>3</sub>	58	483
6.	<b>9</b>	0.01	CaCO <sub>3</sub>	83	346
7.	<b>9</b>	1	CaCO <sub>3</sub>	84	21
8.	CuO	2	CaCO <sub>3</sub>	87	11

Тестирование (таблица 7) соединений **9**, **10** и **11** на широком круге аминов выявило очень высокую каталитическую активность этих комплексов - были получены амиды с выходами от 62% до 94% и получены значения TOF в диапазоне от 267 до 392 ч<sup>-1</sup> (для CuO TOF <34 ч<sup>-1</sup> [46]).

Другим примером эффективного использования МОС, содержащих распространенные металлы, в катализе амидирования является работа [47]. В публикации описывается получение железонатрийгермсекквиоксанового комплекса  $[(\text{Ph}_5\text{Ge}_5\text{O}_{10})_3\text{Fe}_6(\text{OH})_3(\text{O})\text{Na}_2] \cdot 2\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  **12**. В реакции **12** с 1,10-фенантролином было получено его производное  $[(\text{Ph}_5\text{Ge}_5\text{O}_{10})_3\text{Fe}_6(\text{OH})_3(\text{O})\text{Na}_2(\text{Phen})] \cdot 4\text{EtOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  **13** (рисунок 9).

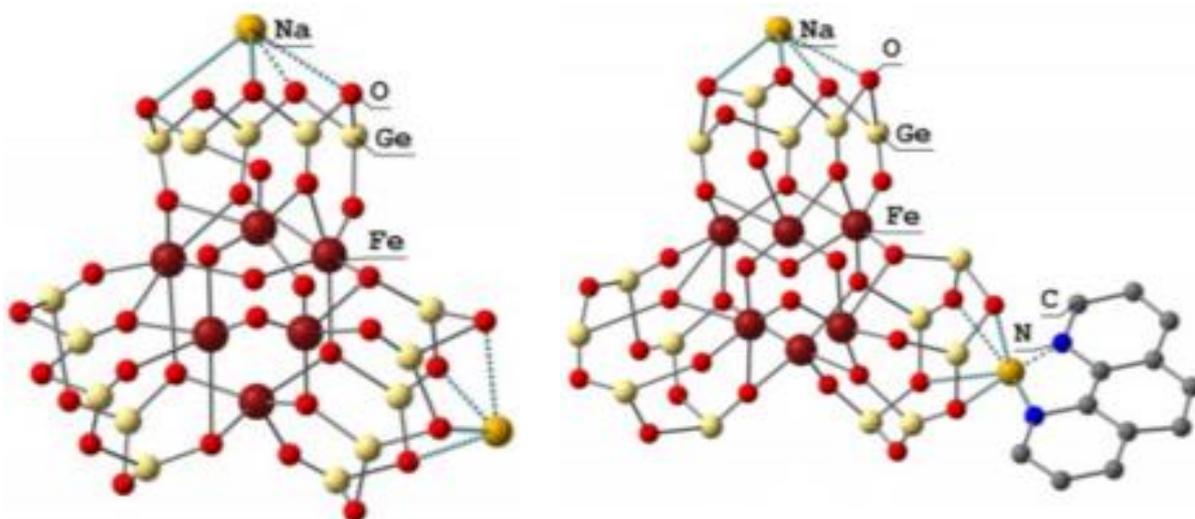


Рисунок 9. Структуры железонатрийгермсекквиоксанов  $[(\text{Ph}_5\text{Ge}_5\text{O}_{10})_3\text{Fe}_6(\text{OH})_3(\text{O})\text{Na}_2] \cdot 2\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  **12** (слева) и  $[(\text{Ph}_5\text{Ge}_5\text{O}_{10})_3\text{Fe}_6(\text{OH})_3(\text{O})\text{Na}_2(\text{Phen})] \cdot 4\text{EtOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  **13** (справа).

Таблица 7. Изучение эффективности катализаторов **9**, **10** и **11** при низкой загрузке.

Амид	Катализатор	[Cu], мольн. %	Выход, %	TON / TOF, ч <sup>-1</sup>
	<b>9</b>	0.01	83	8300 / 346
	<b>10</b>	0.01	94	9400 / 392
	<b>11</b>	0.01	71	7100 / 296
	CuO	2	87	44 / 11
	<b>9</b>	0.01	83	8300 / 346
	<b>10</b>	0.01	83	8300 / 346
	<b>11</b>	0.01	87	8700 / 363
	CuO	2	80	40 / 10
	<b>9</b>	0.01	73	7300 / 304
	<b>10</b>	0.01	74	7400 / 308
	<b>11</b>	0.01	79	7900 / 329
	CuO	2	66	33 / 8
	<b>9</b>	0.01	75	7500 / 313
	<b>10</b>	0.01	93	9300 / 388
	<b>11</b>	0.01	85	8500 / 354
	CuO	2	87	44 / 11
	<b>9</b>	0.01	67	6700 / 279
	<b>10</b>	0.01	71	7100 / 296
	<b>11</b>	0.01	64	6400 / 267
	CuO	2	70	35 / 9
	<b>9</b>	0.01	71	7100 / 296
	<b>10</b>	0.01	76	7600 / 317
	<b>11</b>	0.01	66	6600 / 275
	CuO	2	62	31 / 8

Для комплекса **13** (таблица 8) были изучены каталитические свойства в модельной реакции между бензиловым спиртом (2 эквивалента) и ( $\pm$ ) -  $\alpha$  метилбензиламмония хлоридом (1 эквивалент) в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при 130 °C в течение 45 минут с использованием микроволнового излучения [46].

Использование комплекса **13** позволило получить N-(1-фенилэтил)бензамид с выходом 71%. Для реакции, катализируемой  $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ , выход продукта составил всего 51%. Этот результат указывает на то, что гермесеквиоксановая матрица определенным образом стабилизирует каталитически активную частицу, что приводит к увеличению выхода целевого продукта.

Таблица 8. Реакция амидирования с использованием микроволнового излучения в присутствии комплекса **13**.

[Fe], мол. %	Выход N-(1-фенилэтил)бензамида, %
$\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (5)	51
<b>13</b> (5)	71

Резюмируя, можно сказать, что процесс окислительного амидирования, приводящий к получению амидов, представляет собой перспективную альтернативу классическим методам образования амидного фрагмента (которые могут быть либо токсичными, либо генерировать стехиометрические количества токсичных побочных продуктов [48]). В отличие от этого, окислительное амидирование представляет собой «зеленый» процесс, так как единственным побочным продуктом является вода (и в некоторых случаях *трет*-бутанол).

В настоящее время окислительное амидирование наиболее часто осуществляют с использованием катализаторов на основе дорогостоящих металлов (рутения и родия). Поэтому дизайн новых катализаторов, включающих менее дорогостоящие металлы (например, медь), остается более чем актуальным направлением в современной химической науке.

## С-Н активация

Широко известно, что переработка углеводородов и превращение их в различные соединения с добавленной стоимостью (спирты, кетоны, альдегиды и карбоновые кислоты) возможна за счет реакций С-Н функционализации [49, а - в]. Однако для химической трансформации насыщенных углеводородов, вследствие их известной инертности, обычно требуются несколько стадий и жесткие условия реакции (высокие температура и давление) [50]. Следовательно, разработка новых и эффективных каталитических методов, способных функционализировать насыщенные углеводороды в мягких условиях, представляет собой актуальную задачу в областях органического синтеза, катализа и биомолекулярной химии [51].

Получение спиртов и карбонильных соединений окислением насыщенных углеводородов изучено достаточно детально. Одним из методов синтеза является использование диоксиранов (трёхчленных циклических пероксидов [52]). В частности, была показана высокая активность диметилдиоксирана [53] и метил(трифторметил)диоксирана [54, а - б] (рисунок 10). Однако, термическая и химическая нестабильность диоксиранов существенно ограничивает возможности их использования. Среди других систем, проявляющих активность в получении спиртов из алканов, в литературе отмечались достаточно экзотические, например, оксазиридин [55, а - б], надкислоты (п-нитронадбензойная кислота) [56], N-оксиды (оксиды аминов) [57] или система O<sub>3</sub> / IBX (IBX = 2-иодобензойная кислота) [58].

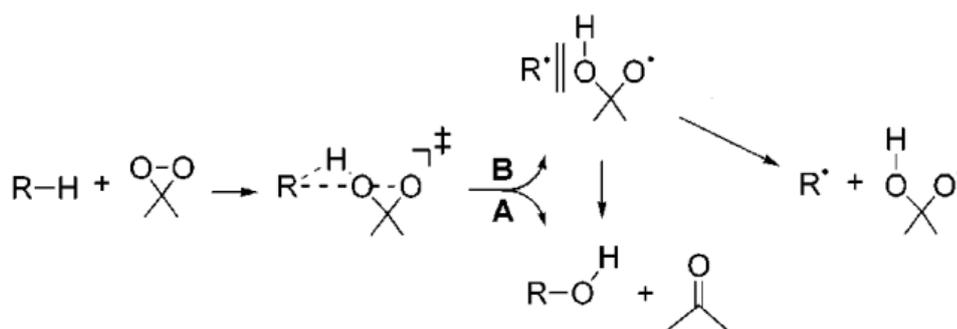


Рисунок 10. Механизм реакции окисления алканов диметилдиоксираном

Использование соединений 3d-металлов в катализе окисления насыщенных углеводородов также широко описано в литературе. Среди наиболее эффективных систем - VO(O<sub>2</sub>)(pic)(H<sub>2</sub>O) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pic - пиколиновая кислота) [59], (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub> / O<sub>2</sub>, hv [60], CrO<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub> (CrO<sub>3</sub>, CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) / H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> (Bu<sub>4</sub>NIO<sub>4</sub>) [61, а - б], CH<sub>3</sub>Re(O)<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [62, а - б], RuCl<sub>3</sub> / KBrO<sub>3</sub> [63], [CoHB(3,5-*i*Pr<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3,5-*i*Pr<sub>2</sub>pz - 3,5-бис-*изо*пропилпиразол) [64]. Похожие системы используются в реакциях окисления спиртов до карбонильных

соединений:  $\text{CrO}(\text{O}_2)\text{HMPA}$  /  $\text{H}_2\text{O}_2$  (HMPA - гексаметилфосфортриамид) [65, а-б],  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{HMPA})$  /  $\text{H}_2\text{O}_2$  [66],  $\text{WO}(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{HMPA})$  /  $\text{H}_2\text{O}_2$  [67] и другие. Принцип действия таких систем связан со способностью 3d-металлов образовывать реакционноспособные пероксо- или суперпероксокомплексы с кислородом (рисунок 11). Недостатком такого подхода является использование эквимольных количеств канцерогенного гексаметилфосфортриамида.

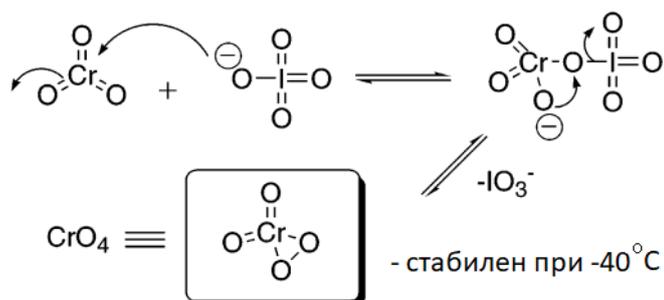


Рисунок 11. Механизм образования  $\text{CrO}_4$ .

Окисление насыщенных углеводородов водными растворами пероксидов с органическими сокатализаторами представлено в литературе следующими системами:  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *t*-BuOOH / азобисизобутиронитрил, [68] или  $\text{H}_2\text{O}_2$  / 1,2,3-бензоксаиазин-2,2-диоксид (рисунок 12) [69]. Недостатком этих процедур является высокая стоимость органических компонент (и невозможность их повторного использования).

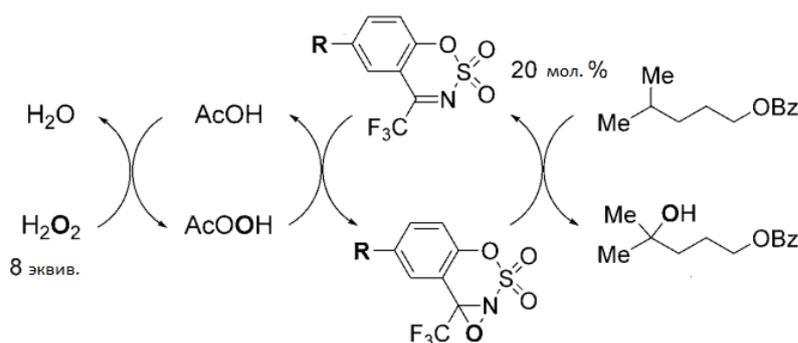


Рисунок 12. Механизм реакции окисления насыщенных углеводородов и спиртов системой  $\text{H}_2\text{O}_2$  / 1,2,3-бензоксаиазин-2,2-диоксид.

Также изучалась активность металлопорфириновых комплексов в катализе окисления алканов до спиртов или карбоновых соединений под действием пероксида водорода [70]. Наиболее детально были изучены комплексы порфиринов с ионами  $\text{Fe}(\text{III})$  [71, а - б] и  $\text{Mn}(\text{II})$  [72]. Механизм окисления насыщенных углеводородов, катализируемое комплексом порфирина с 3d-металлом, схож с механизмом действия цитохрома P-450 [73].

Идея использования других комплексов железа в окислениях углеводородов пероксидом водорода также оказалась результативной. Среди наиболее активных каталитических систем -  $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{TPA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+ / \text{H}_2\text{O}_2$  (TPA - трис(2-пиридилметил)амин) [74, а - б],  $[\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{S,S,R-}m\text{CPP})] / \text{H}_2\text{O}_2$  (*m*CPP – *мета*-хлорфенилпиперазин) [75, а - б],  $[\text{Fe}(\text{S,S-PDP})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2 / \text{H}_2\text{O}_2$  (S,S-PDP - (2S,2'S-(–)-[N,N'-бис(2-пиридилметил)]-2,2'-бипирилодин) [76, а - в] (рисунок 13). Преимуществами таких систем являются каталитические загрузки комплексов железа, небольшой избыток перекиси, селективное окисление. Недостаток подхода - использование эквимольного количества кислотного сокатализатора (уксусной кислоты).

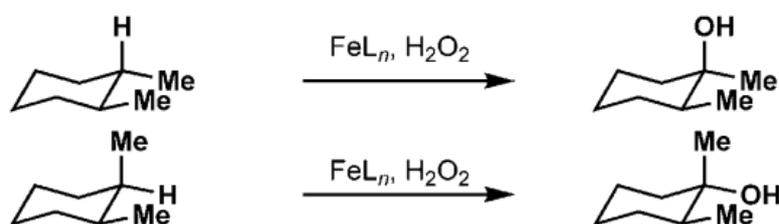


Рисунок 13. Схема окисления алканов системой  $\text{FeL}_n / \text{H}_2\text{O}_2$ .

Использование медьсодержащих комплексов в реакции окисления насыщенных углеводородов перекисью водорода известна в литературе как «мягкий» (mild) метод [77]. Это связано с тем, что количество кислоты в таких реакциях удалось снизить до каталитического. В частности, в литературе [78] упомянуты примеры Cu-содержащих МОС, которые способны катализировать реакции окислительной функционализации С-Н соединений.

В частности, комплекс нетривиальной архитектуры  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_2(\text{NaO}_{0.5})_2 \cdot 4\text{EtOH}]$  **14** (содержащий необычный конденсированный  $\text{Si}_{10}$ -сесквиоксанный лиганд) был протестирован в окислении бензола пероксидом водорода в присутствии кислотного сокатализатора [79] (рисунок 14). Основным продуктом окисления является фенол, который при длительном времени реакции частично превращается в *n*-хинон.

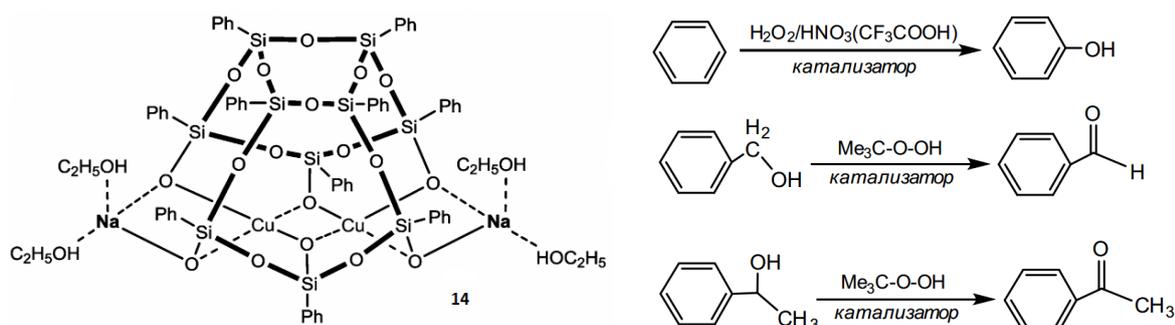


Рисунок 14. Слева. Структура  $\text{Cu}_2\text{Na}_2$ -фенилсилсесквиоксана  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_2(\text{NaO}_{0.5})_2 \cdot 4\text{EtOH}]$  **14**. Справа: реакции, катализируемые **14**.

На первом этапе была оценена зависимость выхода фенола от количества катализатора. Было показано, что зависимость начальной скорости окисления  $W_0$  от концентрации **14** не линейна (рисунок 15). Эффективность реакции была оценена с помощью параметра TON: при начальной концентрации **14**  $1 \times 10^{-4}$  м (рисунок 15, кривая 1) TON составил 530 (через 14 ч протекания реакции).

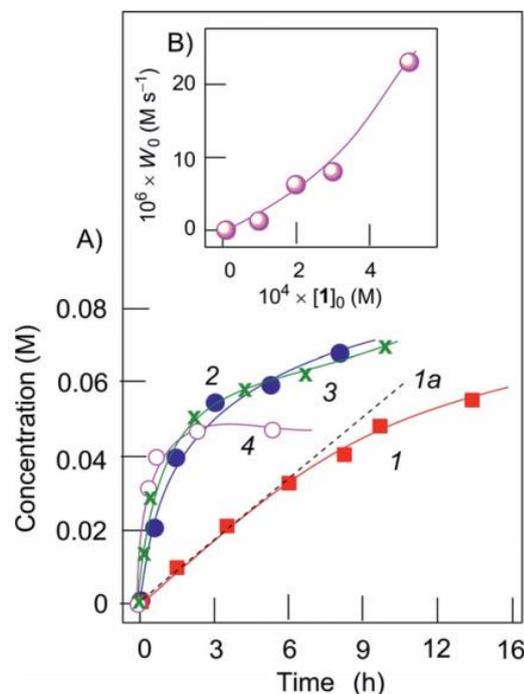


Рисунок 15. График А: Накопление фенола при окислении бензола (0.45 м)  $H_2O_2$  (1.35 м; 35% водн.), при различных концентрациях **14**:  $1 \times 10^{-4}$  м (кривая 1),  $2 \times 10^{-4}$  м (кривая 2),  $3 \times 10^{-4}$  м (кривая 3) и  $5 \times 10^{-4}$  м (кривая 4). Реакцию проводили в  $CH_3CN$  в присутствии  $HNO_3$  (0.05 м, 65% водный раствор) при  $70^\circ C$ . График В: Зависимость начальной скорости реакции  $W_0$  от начальной концентрации **14**.

Окисление бензола (0.8 М) водным раствором пероксида водорода (2.56 М, 50% водн.), катализируемое **14** ( $5 \times 10^{-4}$  М) в присутствии  $HNO_3$  (0.4 М, 65% водн.) спустя 6 часов привело к получению фенола с выходом 41%. TON реакции после 2 часов составил 420, что соответствует очень высокому TOF -  $210 \text{ ч}^{-1}$ . Использование трифторуксусной кислоты TFA в реакции окисления бензола до фенола также эффективно и позволяет снизить температуру проведения реакции до  $50^\circ C$ .

Комплекс **14** также активен в окислении спиртов (рисунок 16). Было показано, что при окислении *трет*-бутилгидропероксидом реакция высокоэффективна и без использования кислотного сокатализатора. Окисление 1-фенилэтанола (0.25 м) проводилось ТВНР (1.65 м, 70% водн.) в условиях:  $[14]_0 = 5 \times 10^{-4}$  М при  $50^\circ C$  в течение 4 часов и привело к образованию ацетофенона с количественным выходом (рисунок 16, кривая 1). Окисление бензилового спирта (0.39 М) в бензальдегид с использованием ТВНР (0.6 М, 70% водн.),

$[14]_0 = 5 \times 10^{-4}$  М при 60 °С в течение 4 часов оказалось менее эффективным (рисунок 16, кривая 2). Система «**14** – TFA – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>» с умеренным выходом окисляет стирол в бензальдегид (рисунок 16, кривая 3).

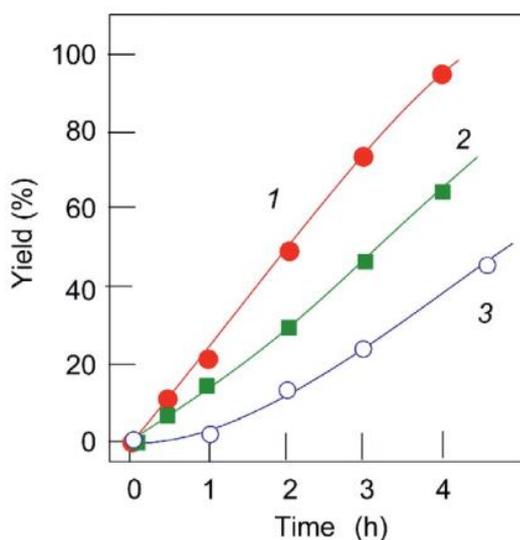


Рисунок 16. Кривая 1: окисление 1-фенилэтанола до ацетофенона системой «ТВНР - **14**». Кривая 2: окисление бензилового спирта до бензальдегида системой «ТВНР - **14**». Кривая 3: накопление бензальдегида при окислении стирола системой «H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – TFA».

В публикации [80] описаны каталитические свойства двух медьсодержащих силсесквиоксанов  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4]$  **15** и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_6(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4(\text{PhSiO}_{1.5})_6]$  **16** (рисунок 17) в реакции окисления бензола и 1-фенилэтанола водной перекисью водорода (либо ТВНР) в мягких условиях. Основным продуктом окисления бензола пероксидом водорода является фенол, однако при продолжительном времени реакции начинает образовываться продукт переокисления (*n*-хинон).

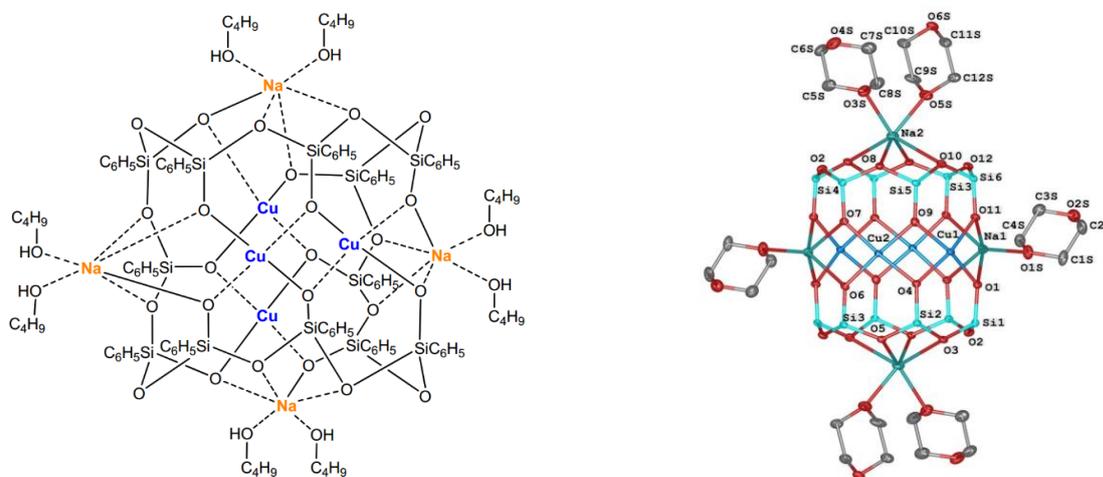


Рисунок 17. Структуры комплексов  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4]$  **15** (слева) и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_6(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4(\text{PhSiO}_{1.5})_6]$  **16** (справа).

Для комплекса **15** ( $2 \times 10^{-4}$  М) была изучена реакция окисления бензола (0.45 М) пероксидом водорода (1.35 М; 35% водн.) при различных концентрациях добавленного кислотного сокатализатора  $[\text{TFA}]_0 = 0$  М (рисунок 18, кривая 1);  $[\text{TFA}]_0 = 0.0025$  М (рисунок 18, кривая 2);  $[\text{TFA}]_0 = 0.01$  М (рисунок 18, кривая 3).

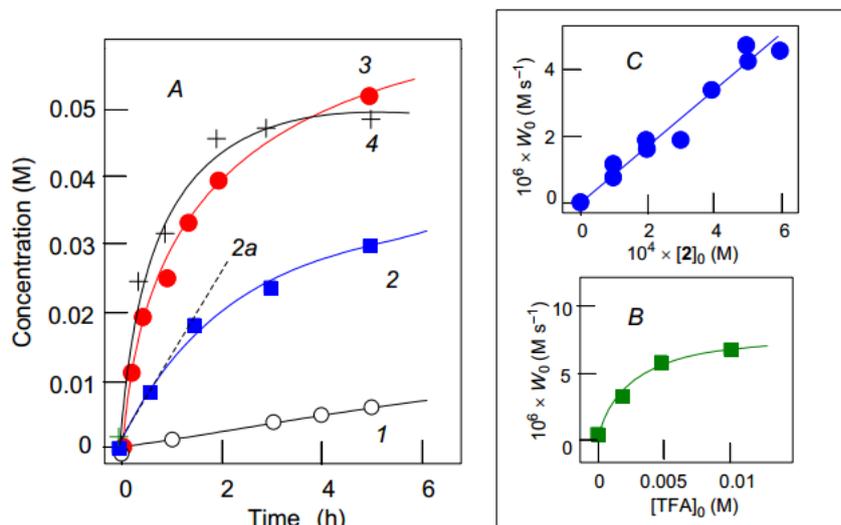


Рисунок 18. График А: Накопление фенола при окислении бензола **15** при различных концентрациях ТФА. График В: Зависимость начальной скорости окисления бензола  $W_0$  от концентрации добавленного ТФА. График С: Зависимость скорости окисления бензола  $W_0$  от начальной концентрации катализатора **16**.

Была получена кинетическая кривая для следующих условий окисления  $[\mathbf{15}]_0 = 5 \times 10^{-4}$  М и  $[\text{TFA}]_0 = 0.01$  М при 50 °С (рисунок 18, В). Для лучшего результата в реакции окисления бензола, катализируемого комплексом **16**, найдены следующие значения  $\text{TON} = 250$  (после 5 часов) и  $\text{TOF} = 240 \text{ час}^{-1}$ .

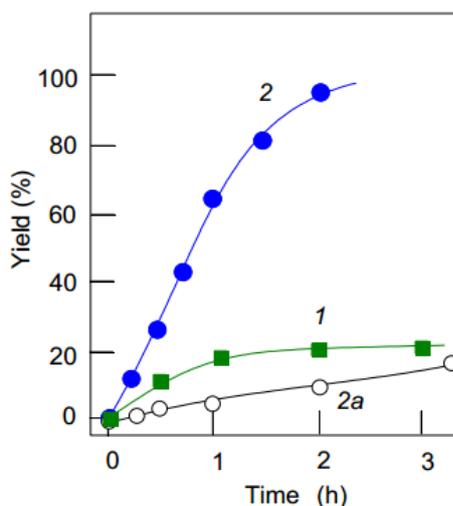


Рисунок 19. Накопление ацетофенона при окислении 1-фенилэтанола в присутствии ТВНР и **15**.

Также было показано, что окисление 1-фенилэтанола в присутствии ТВНР эффективно и без добавления кислотного сокатализатора (рисунок 19). Тестирование катализатора ( $[\mathbf{15}] = 5 \times 10^{-4}$  М, 1-фенилэтанол (0.25 М), ТВНР (1.65 М; 70% водн.), 60 °С) (рисунок 19, кривая 2) показало, что выход ацетофенона близок к количественному, ТОН равен 475 (после 2 часов), что соответствует  $\text{TOF } 280 \text{ ч}^{-1}$ . Каталитическая активность соединения **16** ниже, чем **15**, что связано с низкой растворимостью **16** и его супрамолекулярной сетчатой структурой с экранированием медных центров 1,4-диоксановыми мостиками.

В работе [44] были изучены каталитические свойства комплекса **11**, и комплекса  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6(\text{NaCl})(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_2]$  **17** (рисунок 20). Оба соединения содержат центральный каркас  $\text{Cu}_6\text{O}_6$ , который координирован с двумя силоксанолятными циклами. Особенностью комплекса **17** является наличие инкапсулированного в полость каркаса иона  $\text{Cl}^-$ .

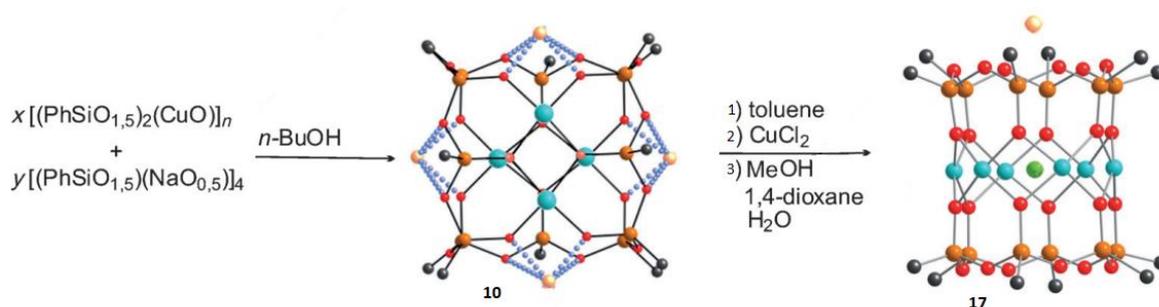


Рисунок 20. Схема синтеза  $\text{Cu}_6$ -фенилсилесквиоксана  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6(\text{NaCl})(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_2]$  **17**, применяемого в катализе реакций окисления.

Соединения **11** и **17** были протестированы в реакциях окисления бензола, гидрохинона и 1-фенилэтанола пероксидом водорода. Было показано, что использование азотной кислоты в реакции окисления бензола с использованием **11** приводит к разложению катализатора. Однако, использование TFA не приводит к разложению комплекса **11**.

В случае соединения **17**, наблюдали эффективный катализ окисления бензола в присутствии азотной кислоты. Реакция проводилась в условиях: бензол (0.45 М),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2.6 м; 35% водн.), при различных загрузках катализатора  $[\mathbf{17}]_0 = 2 \times 10^{-4}$  М и  $[\mathbf{17}]_0 = 1 \times 10^{-4}$  М. Лучший результат для **17** составляет 0.05 М фенола через 2.5 часа (рисунок 21, кривая 3а).

Соединение **11** катализировало окисление бензола (в присутствии TFA) заметно более эффективно, приводя к получению фенола в концентрации 0.08 М через 1 ч, общий выход 18%,  $\text{TOF} = 160 \text{ ч}^{-1}$  (рисунок 21 кривая 5). При  $[\mathbf{11}]_0 = 0.5 \times 10^{-4}$  М, ТОН составил 1510 через 13 ч,  $\text{TOF} = 116 \text{ ч}^{-1}$  (рисунок 21, кривая 2). Сравнивая каталитическую активность двух комплексов, было отмечено, что комплекс **17** более стабилен в условиях катализа. Наиболее вероятно, это связано с присутствием инкапсулированного аниона  $\text{Cl}^-$ , дополнительно координирующего 6 ионов меди.

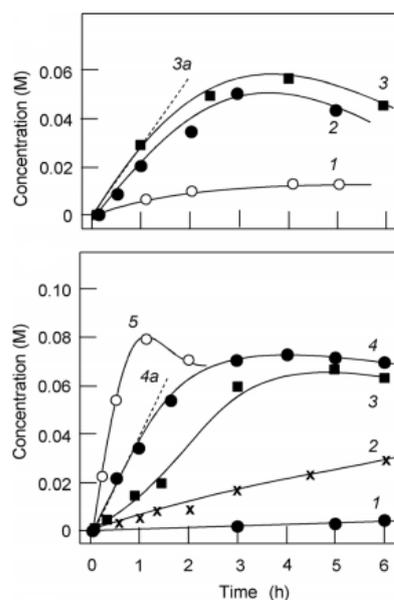


Рисунок 21. Окисление бензола до фенола, катализируемое соединениями **11** и **17**.

Окисление 1-фенилэтанола проводилось при использовании ТВНР (реакция не требует добавления кислоты). Оптимальные условия реакции (1-фенилэтанол (0.25 M), ТВНР (1.5 M, водн. 70%), катализатор **17** ( $5 \times 10^{-4}$  M) в  $\text{CH}_3\text{CN}$  при  $60^\circ\text{C}$  (рисунок 22)) позволили получить 95% выход ацетофенона через 5 часов. Соединение **11** не катализирует окисление 1-фенилэтанола.

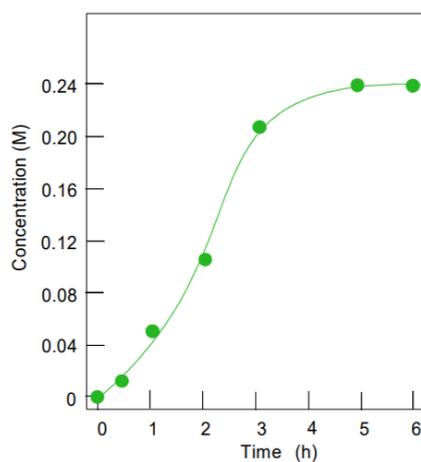


Рисунок 22. Окисление 1-фенилэтанола с образованием ацетофенона, катализируемое **17**.

Исследование реакции окисления гидрохинона до *n*-хинона с использованием ТВНР проводили в условиях  $[\mathbf{11}]_0 = 1 \times 10^{-4}$  M и  $[\mathbf{17}]_0 = 2 \times 10^{-4}$  M в  $\text{CH}_3\text{CN}$ , в присутствии  $[\text{TFA}]_0 = 0.01$  M при  $20^\circ\text{C}$  (рисунок 23). Лучший результат получен при катализе соединением **11** (выход *n*-хинона 56% через 4.5 часа (рисунок 23, кривая 1)).

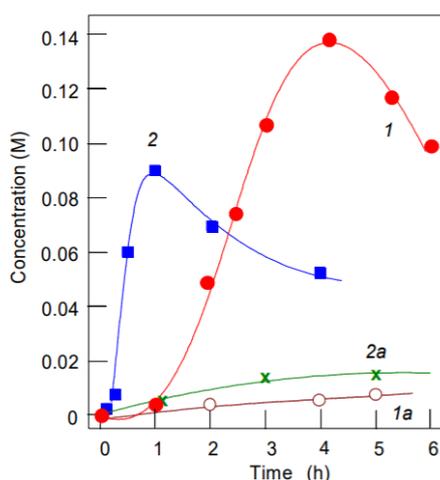


Рисунок 23. Накопление *n*-хинона при окислении гидрохинона, катализируемое **11** (кривые **1**, **1a**) и **17** (кривые **2**, **2a**).

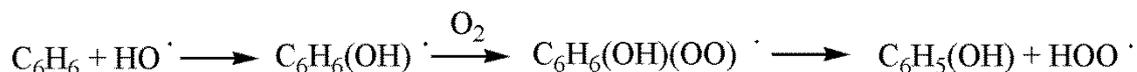
Анализ полученных результатов для катализаторов **11**, **14** - **17** дал основание предложить механизм реакции окисления фенола, катализируемого Cu-МОС. Механизм реакции подобен предложенному ранее для каталитического окисления углеводов в присутствии ванадат-ионов [81, а-г]. На первом этапе катализатор реагирует с пероксидом водорода:



Образование Cu(I) в реакционной смеси приводит к реакции с пероксидом водорода и образованию гидроксид-иона и окислению меди до Cu(II):



Гидроксил-радикал запускает цепь радикальных реакций:



В заключение стоит отметить, что Cu-содержащие МОС весьма активны в катализе реакций окисления углеводов пероксидами. Активность Cu-МОС, по всей вероятности, определяется кооперативным эффектом ионов меди полиядерных комплексов, который обеспечивается координирующим действием силесквioxановой матрицы. Получение новых типов медьсесквиоксановых катализаторов, таким образом, является перспективной задачей для дальнейшего исследования реакций С-Н функционализации углеводов.

## Магнитные свойства металлоорганических оксидов

Молекулярные магнетики — это класс 1D, 2D или 3D-размерных материалов, демонстрирующих магнитные свойства и включающих носителей спина (ионы переходных металлов или лантаноидов), соединенных органическими или неорганическими лигандами. Молекулярные магнетики демонстрируют различные типы магнитного поведения: магнетизм дискретных молекулярных структур, возникновение дальнего магнитного упорядочения в супрамолекулярных структурах, поведение спинового стекла и другие. Магнитные взаимодействия между носителями спина осуществляются через пространство (дипольные взаимодействия) или через мостиковые лиганды (обменные взаимодействия). Стоит отметить, что органические радикалы также могут проявлять необычное магнитное поведение, они образуют отдельное подсемейство молекулярных магнетиков. [82].

Одномолекулярные магниты (SMM) - одно из самых известных семейств молекулярных магнетиков. Они демонстрируют медленную релаксацию намагниченности молекулярного происхождения и эффект памяти [83]. В 1980 году было исследовано магнитное поведение полиядерного комплекса  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , состоящего из двенадцати ионов Mn, связанных через кислородные мостики. Соединение характеризовалось значением основного состояния  $S = 10$  и необычным эффектом гистерезиса [84]. Впоследствии были исследованы новые дискретные архитектуры с высоким спиновым состоянием и большими энергетическими барьерами. Анион полиоксометаллата  $[\text{V}_{15}\text{As}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ , содержащий пятнадцать антиферромагнитно связанных спинов  $S = \frac{1}{2}$ , является примером магнитной архитектуры с основным состоянием  $S = \frac{1}{2}$ , который демонстрирует долгоживущую квантовую когерентность в немагнитной среде [85, а-б]. Другим известным семейством молекулярных магнитов являются аналоги Берлинской лазури (Prussian Blue Analogous),  $\text{A}_x\text{M}_y[\text{M}_0(\text{CN})_6]_z$  (где M и  $\text{M}_0$  - ионы переходных металлов), представляющие собой протяженные трехмерные структуры, образованные ионами переходных металлов и фрагментами цианометаллата. В этих соединениях магнитные взаимодействия распространяются в трех направлениях пространства, приводя к появлению ферро- или ферримагнитных положений спинов [86, а-б].

Поведение спинового стекла - относительно редкое проявление магнитных свойств. Спиновые стекла - состояние магнитной системы с неупорядоченным расположением магнитных атомов и спинов в пространстве. В таких системах ферромагнитные и антиферромагнитные взаимодействия сосуществуют и конкурируют друг с другом, вызывая спиновую фрустрацию. Выше температуры спинового стеклования,  $T_f$ , спиновое стекло демонстрирует типичное магнитное поведение (парамагнетизм), но ниже  $T_f$  возникает

ближнее магнитное упорядочение, и дальнейшее охлаждение вызывает небольшое изменение намагниченности. Таким образом, спиновые стекла демонстрируют медленную релаксацию намагниченности и эффект гистерезиса ниже  $T_f$ . Поведение классических спиновых стекол наблюдается в неорганических разбавленных магнитных сплавах или в аморфных материалах, содержащих беспорядочно распределенные магнитные ионы, представляющие структурный беспорядок и спиновые фрустрации, а также в неорганических наночастицах, проявляющих поверхностные или объемные спиновые фрустрации. Однако такое поведение также исследовалось для молекулярных магнетиков с протяженными структурами или в многоядерных структурах. Координационный полимер  $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2]_n$  ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $S = 3/2$ ) демонстрирует низкопольную магнитную восприимчивость с двумя максимумами ( $T_f$ ) при 8 и 4 К, которые отражают состояние типа спинового стекла [87]. Другим примером поведения спинового стекла являются металлоорганические каркасы, состоящие из наноразмерных псевдосферических кластеров. Комплекс  $[\text{Fe}_8(\mu^4\text{-O})_4(\mu^4\text{-CH}_3\text{-pz})_{12}]$  (4-pz = пирозолат-анион) демонстрирует поведение спинового стекла с  $T_f = 30$  К [88].

Особенность магнитных металлосилесквioxанов по сравнению с другими молекулярными магнетиками заключается именно в использовании силесквioxановых лигандов, способных образовывать полиядерные архитектуры. Преимуществами силесквioxанов являются несколько возможных типов мостиковой координации ионов металлов и разнообразие структурной топологии металл-кислородного каркаса. В то же время детальные исследования магнитных свойств металлосилесквioxанов практически не проводились (а для металлогермесквioxанов известна лишь одна публикация, упоминающая ферромагнитное поведение [47]). В следующих разделах будут представлены результаты исследования магнитных свойств металлосилесквioxанов, содержащих ионы  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ln(III)}$

### Магнитные свойства $\text{Cu(II)}$ – содержащих МОС

На сегодняшний день  $\text{Cu(II)}$ -содержащие МОС – самый широко изученный тип металлосилесквioxановых молекулярных магнетиков, из-за возможности получения различных типов молекулярной геометрии, а также из-за относительной простоты изучения соединений меди(II) (с  $S = 1/2$ ) как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения. Однако можно отметить, что для синтезированных к настоящему времени различных по строению и составу  $\text{Cu(II)}$ -МОС описание магнитных свойств приведено в литературе только для некоторых примеров.

В работе [89] описан синтез комплексов  $[(\text{PhSiO}_2)_6\text{Cu}_6(\text{O}_2\text{SiPh})_6] \cdot 6\text{EtOH}$  **18**,  $\text{Na}_4[(\text{PhSiO}_2)_{12}\text{Cu}_4] \cdot (n\text{-BuOH})_8$  **19** и  $\text{K}_4[(\text{C}_2\text{H}_3\text{SiO}_2)_{12}\text{Cu}_4] \cdot (n\text{-BuOH})_6$  **20** и обсуждается их магнитное поведение. Исследование проводилось комбинированием измерений магнитной восприимчивости от температуры и метода ЭПР с частотами 9.25 и 245 ГГц.

Гексаядерный комплекс  $[(\text{PhSiO}_2)_6\text{Cu}_6(\text{O}_2\text{SiPh})_6] \cdot 6\text{EtOH}$  **18** [90, а-б] представляет собой каркас цилиндрической формы, где каждый ион меди координирован четырьмя кислородными центрами, образуя плоскочетырёхугольный координационный узел с длинами связей от 1.92 до 1.98 Å, это сравнимо с суммой ионных радиусов  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  (1.93 Å). Длина связи Cu и  $\text{O}_{\text{sol}}$  увеличена и находится в диапазоне от 2.34 до 2.38 Å, что приводит к искаженной тетрагональной пирамидальной координации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Углы при мостиковых атомах кислорода находятся в диапазоне 91.5 – 94.6 ° (рисунок 24, слева).

Магнитное поведение **18** показано на рисунке 24 (справа). Значение  $\chi T$  увеличивается при охлаждении, ниже 8 К зависимость выходит на участок плато (5.80  $\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$ ). На основе экспериментальных данных была рассчитана модель с помощью поправки Вейсса (рисунок 24, справа, сплошная линия) для  $g = 2.14$ ,  $J = -42.0 \text{ см}^{-1}$  ( $g$  - множитель Ланде, гиромангнитный множитель или  $g$ -фактор, величина, определяющая расщепление уровней энергии в магнитном поле [91];  $J$  - обменный интеграл, его величина сильно зависит от степени перекрытия волновых функций электронов [92]). Это описание соответствует модели ферромагнитного связывания для основного состояния  $S = 3$ , в котором все шесть спинов параллельны друг другу.

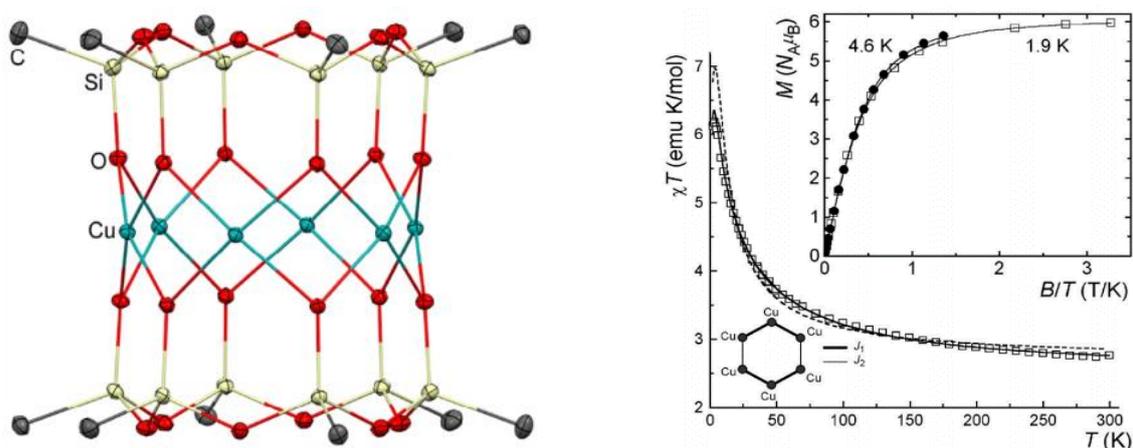


Рисунок 24. Структура  $\text{Cu}_6$ -фенилсилесквиоксана  $[(\text{PhSiO}_2)_6\text{Cu}_6(\text{O}_2\text{SiPh})_6] \cdot 6\text{EtOH}$  **18** (слева), температурная зависимость  $\chi T - T$  для соединения **18** (справа).

Комплексы  $\text{Na}_4[(\text{PhSiO}_2)_{12}\text{Cu}_4] \cdot (n\text{-BuOH})_8$  **19** и  $\text{K}_4[(\text{C}_2\text{H}_3\text{SiO}_2)_{12}\text{Cu}_4] \cdot (n\text{-BuOH})_6$  **20** содержат в качестве основных структурных единиц циклогексасилоксанолитные лиганды  $L = -[\text{PhSiO}_2]_6-$  и  $-[\text{C}_2\text{H}_3\text{SiO}_2]_6-$ , соответственно (рисунок 25) [93]. Средние расстояния Cu-O (1.92 и 1.94 Å для **19** и **20** соответственно) соответствуют сумме ионных радиусов, как и для **18** (2.03 Å).

Углы мостиковых атомов кислорода, Cu-O-Cu **19** и Cu-O-Cu **20** увеличены до 101.7 и 101.2 ° соответственно. Расстояния Cu-Cu в фрагменте Cu<sub>2</sub>O<sub>6</sub> составляют 3.02 и 3.06 Å, тогда как расстояния между этими димерными частицами составляют 3.899 Å (**19**) и 3.386 Å (**20**).

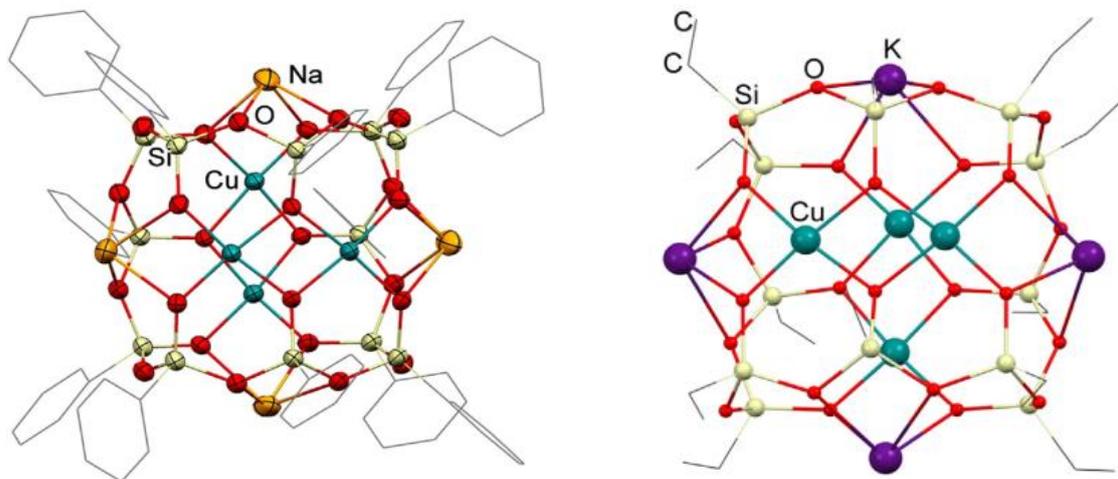


Рисунок 25. Структуры Cu<sub>6</sub>-фенилсилескквиоксана Na<sub>4</sub>[(PhSiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>Cu<sub>4</sub>] · (n-BuOH)<sub>8</sub> **19** (слева) и K<sub>4</sub>[(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>Cu<sub>4</sub>] · (n-BuOH)<sub>6</sub> **20** (справа).

Исследование магнитного поведения (рисунок 26) **19** и **20** выявило наличие максимума в районе 170 и 175 К, соответственно, в зависимостях удельной восприимчивости от температуры. Также отмечено быстрое снижение значений  $\chi$  при понижении температуры, достигающее минимальных значений при 25 и 30 К. Такое поведение можно объяснить антиферромагнитным взаимодействием между атомами меди в фрагменте Cu<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. При дальнейшем охлаждении образцов с 30 К до 1.8 К наблюдается увеличение значений  $\chi$  из-за присутствия небольшого количества несвязанных частиц в образцах.

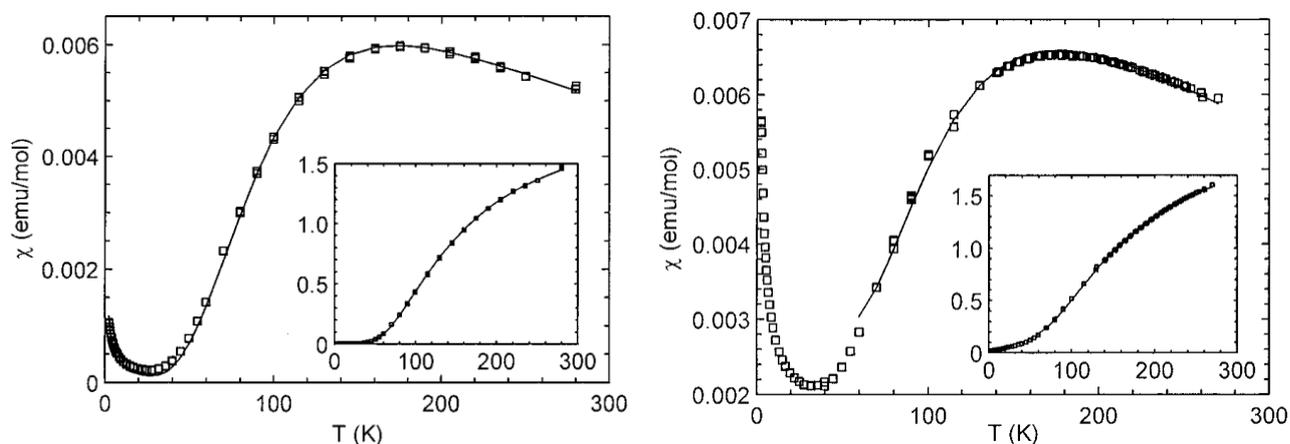


Рисунок 26. Температурные зависимости  $\chi$  - T для **19** (слева) и **20** (справа), на вставке зависимость  $\chi T$  - T.

Были определены следующие параметры:  $g = 2.35$ ,  $J = 193.0 \text{ см}^{-1}$  и  $\rho = 2.07 \times 10^{-3}$ ,  $R = 6.3 \times 10^{-5}$  для **19** и  $g = 2.43$ ,  $J = 210.0 \text{ см}^{-1}$  и  $\rho = 7.62 \times 10^{-2}$ ,  $R = 9.8 \times 10^{-5}$  для **20**. Высокие

значения  $g$  отражают некоторую систематическую ошибку в данных. Однако, в отличие от соединения **18**, полученные константы обменного взаимодействия согласуются со значениями, ожидаемыми по зависимости Хэтфилда и Ходжсона [94]. В данном случае следует ожидать значения  $J = 255 \text{ см}^{-1}$  для **19** и  $J = 219 \text{ см}^{-1}$  для **20**. Удовлетворительное сходство параметров указывает на сходство силоксанолятного мостика с гидроксомостиком.

В работе [95] описан комплекс  $[\text{Cu}_6\{(\text{MeSiO}_2)_6\}_2] \cdot 6\text{DMF}$  **21**, состоящий из двух метилциклогексасилоксанолятных лигандов  $[(\text{MeSiO}_2)_6]^{6-}$ , координирующих шесть ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Внутри циклического пояса соседние ионы  $\text{Cu}^{2+}$  связаны парами силоксанолятных атомов кислорода, которые обеспечивают основной путь магнитного обмена для спинов меди с  $S = 1/2$ . Длина связей Si-O(Si) варьирует в диапазоне 1.624 – 1.636 Å, а углы Si-O-Si в диапазоне 133.98 – 136.64 °. Длины связей Si-O-Cu значительно короче (1.609 – 1.613 Å). Расстояния Cu-Cu в комплексе **21** составляют 2.816, 2.841 и 2.861 Å, а расстояние между противоположными атомами меди находится в диапазоне 5.495 – 5.820 Å. Длины связей Cu-O<sub>m</sub> в комплексе находятся в диапазоне 1.946 – 1.974 Å, что близко к значениям для атомов меди с квадратно-пирамидальной координацией. Углы Cu-O<sub>m</sub>-Cu при мостиковых атомах кислорода, которые в основном определяют магнитохимическое поведение многоядерных кластеров, варьируют в диапазоне 91.26 – 94.59 °.

Измерения низкотемпературного магнитного поведения комплекса **21** (рисунок 27) показали, что молекула представляет собой два тримера Cu(II), где внутри тримеров реализуется сильное обменное взаимодействие с  $J = -72.5 \text{ К}$ , однако между тримерами  $J$  составляет  $-7.0 \text{ К}$ . Кроме того, экспериментально наблюдаемая намагниченность  $M$  (В) комплекса при  $T = 2 \text{ К}$  может быть хорошо воспроизведена функцией Бриллюэна для эффективного спина  $S = 3$  ( $g = 2.00$ ).

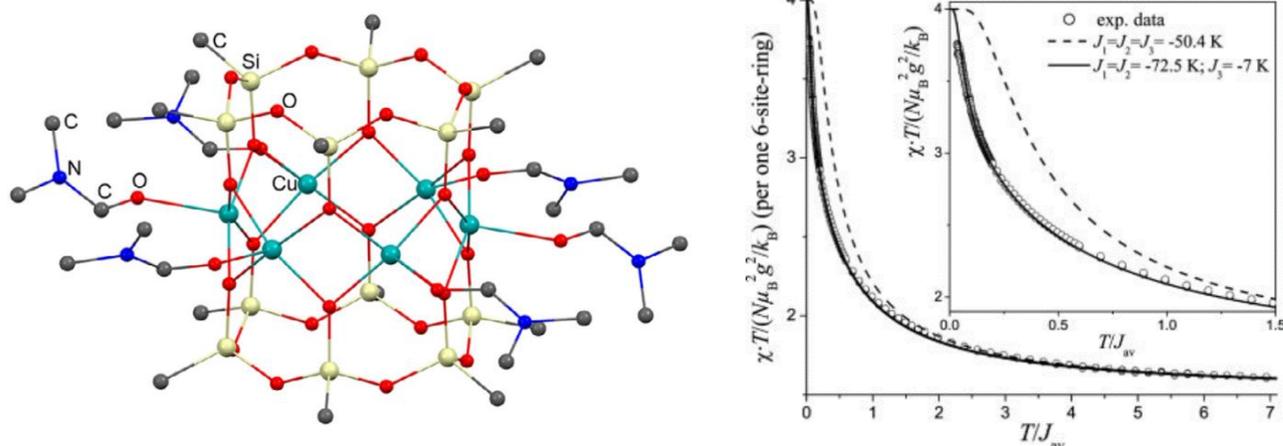


Рисунок 27. Произведение  $\chi T / (\text{N}\mu\text{B}^2g^2 / k_{\text{B}})$  как функция нормированной температуры  $T / J_{\text{av}}$  **21**. Пунктирная линия - результат теоретического расчета ферромагнитных взаимодействий внутри кольца, сплошная линия соответствует модели обменного взаимодействия.

В работе [96] группы Аббати описана методика получения кластера  $[\text{Cu}_6\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2\{\text{NCCu}(\text{tmpa})\}_4](\text{PF}_6)_4$  **22** взаимодействием двух Cu-содержащих комплексов:  $[\text{Cu}_6\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2(n\text{-BuOH})_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$  и  $[\text{Cu}(\text{tmpa})\text{NC}]_4(\text{PF}_6)_4$  ( $\text{tmpa} = [\text{NC}_5\text{H}_4\text{CH}_2]_3\text{N}$ ). Архитектура комплекса **22** представляет собой гексагональный каркас  $\text{Cu}_6$ , соединенный через цианидные мостики с четырьмя периферийными единицами  $\text{Cu}(\text{tmpa})$  (рисунок 28). Тригонально-бипирамидальная координационная геометрия ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  в комплексе немного искажена -  $0.843 \pm 0.902 \text{ \AA}$  (в сравнении с  $0.943 \text{ \AA}$  в  $[\text{Cu}(\text{tmpa})\text{NC}]_4(\text{PF}_6)_4$  [97, а-б]). Фрагменты  $\text{CuN-C-Cu}(\text{tmpa})$  имеют *цис*-конформацию с углами  $\text{NC-Cu}(\text{tmpa})$  и  $\text{Cu-NC}$  в диапазоне  $168.8 \pm 173.5^\circ$  и  $153.0 \pm 159.9^\circ$  соответственно. Расстояния между противоположными ионами меди находятся в диапазоне от  $5.4164$  до  $5.7408 \text{ \AA}$ .

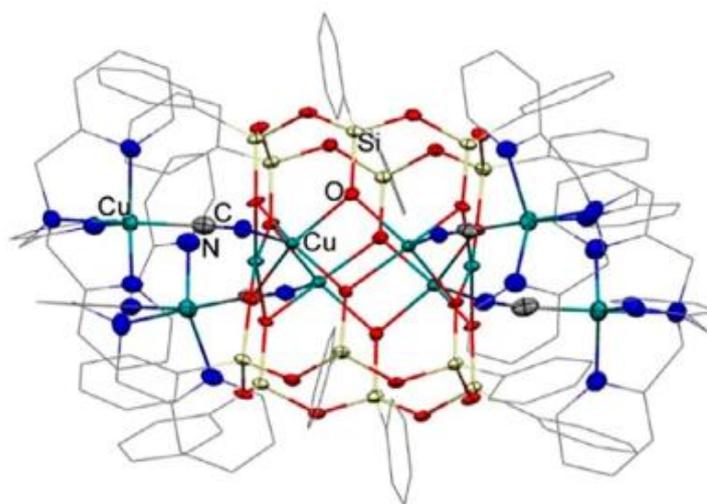


Рисунок 28. Структура комплекса  $[\text{Cu}_6\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2\{\text{NCCu}(\text{tmpa})\}_4](\text{PF}_6)_4$  **22**.

Для соединения **22** были изучены температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости  $\chi T - T$  при 1 Тл, а также магнитные свойства как функция температуры ( $T$ ) и приложенного магнитного поля ( $B$ ) (рисунок 29). Из полученных данных был сделан вывод, что ферромагнитное взаимодействие наблюдается между ионами  $\text{Cu-Cu}$ , находящимися в каркасе молекулы (утолщённые линии на рисунке 32). Ионы меди, расположенные вне каркаса, связаны с ионами каркаса антиферромагнитно (пунктирные линии на рисунке). Рассчитанные параметры имеют следующие значения:  $g = 2.25$ ,  $J_1 = -47 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_2 = 0 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_3 = 1.7 \text{ см}^{-1}$ . Основное состояние спиновое состояние молекулы  $S = 5$ .

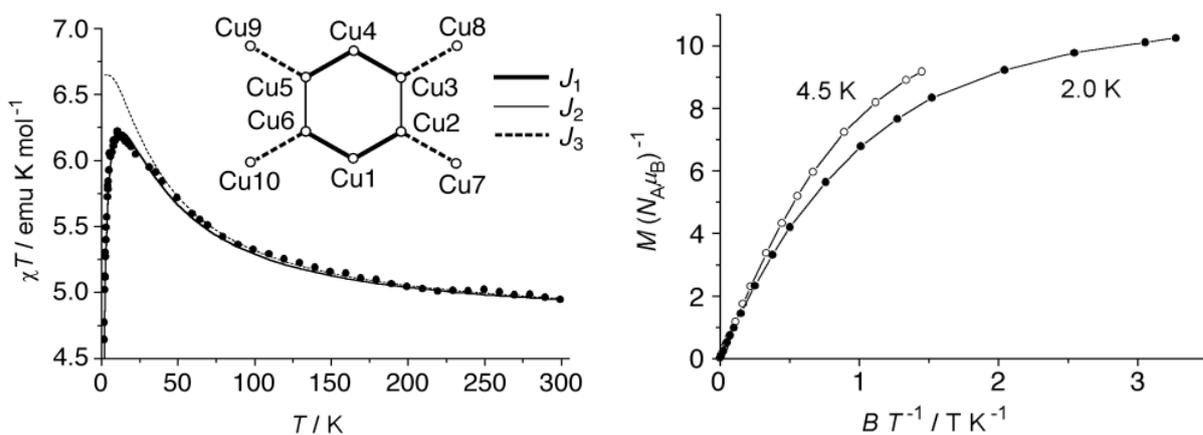


Рисунок 29. Зависимость  $\chi T - T$  (слева); Зависимость  $M - V / T$  для соединения **22** (справа).

Группой Аббати [98] также описан мультикомпонентный комплекс  $[\text{Cu}_6\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2\{\text{NCCu}(\text{Me}_6\text{tren})\}_2(\text{MeOH})_4](\text{ClO}_4)_2$  **23**, где  $\text{Me}_6\text{tren}$  – трис-[2-(диметиламино)этил]амин (рисунок 30). Структура **23** имеет почти плоский гексагональный пояс из шести квадратично-пирамидальных (КП) ионов  $\text{Cu}(\text{II})$ , связанных через цианидные мостики с двумя тригональными-бипирамидальными (ТБ)  $[\text{Cu}(\text{Me}_6\text{tren})]$  блоками, которые заметно искажают центральный кластер  $[\text{Cu}_6\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2]$ . Нелинейный мостик  $\text{Cu}-\text{C}-\text{N}-\text{Cu}$  характеризуется углами  $\text{N}-\text{C}-\text{Cu}(\text{ТБ})$  и  $\text{Cu}(\text{КП})-\text{N}-\text{C}$   $176.9^\circ$  и  $169.28^\circ$ , соответственно.

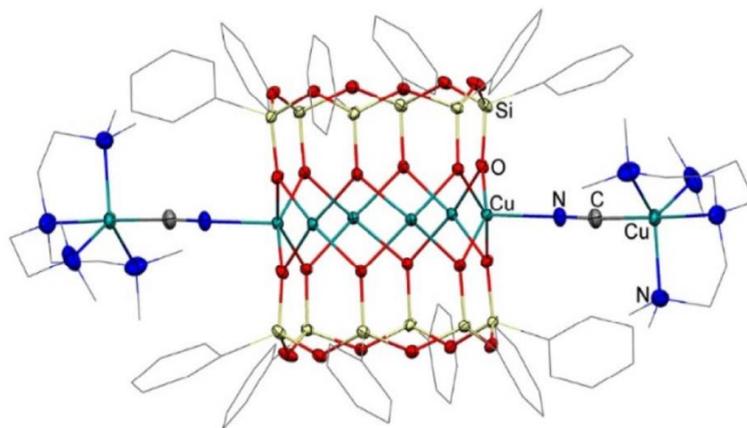


Рисунок 30. Структура соединения  $[\text{Cu}_6\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2\{\text{NCCu}(\text{Me}_6\text{tren})\}_2(\text{MeOH})_4](\text{ClO}_4)_2$  **23**.

При 300 К магнитная восприимчивость соединения **23**  $\chi T$  составляет  $3.82 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$  и увеличивается при охлаждении, достигая максимума  $\chi T = 4.56 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$  при 16 К, а затем снижается до  $\chi T = 3.52 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$  при 5.0 К (рисунок 31).

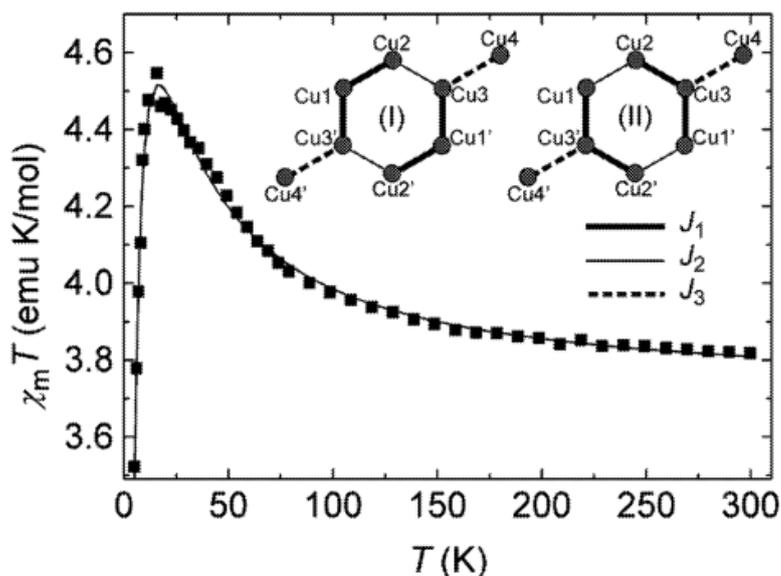


Рисунок 31. Экспериментальные данные  $\chi T - T$  для **23** со схемами обменного взаимодействия **I** и **II**.

Для полученных данных были изучены два варианта обменного взаимодействия (рисунок 31 **(I)** и **(II)**). Рассчитанные параметры для схемы **(I)**  $g = 2.224$ ,  $J_1 = J_2 = -19.7 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_3 = 15.2 \text{ см}^{-1}$ , для схемы **(II)**  $g = 2.225$ ,  $J_1 = -24.4 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_2 = 5.9 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_3 = -1.2 \text{ см}^{-1}$ . Обе схемы согласуются с экспериментальными результатами и демонстрируют наличие ферро- и антиферромагнитных взаимодействий. Центральный узел  $\text{Cu}_6$  имеет основное спиновое состояние  $S = 3$ , при введении  $[\text{Cu}(\text{Me}_6\text{tren})]$  оно снижается до  $S = 0$ .

В статье [99] описан гексаэдерный сэндвичевый комплекс  $\{\text{Cu}_6[(\text{PhSiO}_2)_5]_2(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\} \cdot 4\text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  **24**, содержащий два силоксанолятных лиганда и два 2,2-бипиридина (рисунок 32). Шесть ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  образуют фрагмент  $\text{Cu}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , состоящий из двух параллельных слоёв  $\text{Cu}-\text{O}_2-\text{Cu}-\text{O}_2-\text{Cu}-(\text{O}, \text{OH})$ . Угол, образованный тремя ионами меди  $\text{Cu}-\text{Cu}-\text{Cu}$ , составляет  $173.5^\circ$ . Расстояния  $\text{Cu}-\text{Cu}$  в тримере находятся в диапазоне  $2.9931 - 3.0310 \text{ \AA}$ . Центральный фрагмент с двух сторон координирован двумя циклопентасилоксанолятными лигандами. Длина связи  $\text{Si}-\text{O}$  варьирует в диапазоне  $1.591 - 1.652 \text{ \AA}$ , что является обычным для этого класса соединений [100]. Дополнительно, ионы  $\text{Cu}_1$  и  $\text{Cu}_4$  координированы бипиридиновыми лигандами, с длинами связи  $\text{Cu}-\text{N}$  в диапазоне  $1.999 - 2.015 \text{ \AA}$ . Углы  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ , образованные атомами меди разных слоёв, имеют значения, близкие к  $90^\circ$ , когда как внутри одного слоя аналогичные углы составляют  $93.13^\circ$ ,  $100.7^\circ$ ,  $99.3^\circ$ . Углы, образованные атомами меди и гидроксикислородами  $\text{O}_{10}$  и  $\text{O}_{21}$ , имеют значения  $108.59^\circ$  и  $110.94^\circ$ , соответственно.

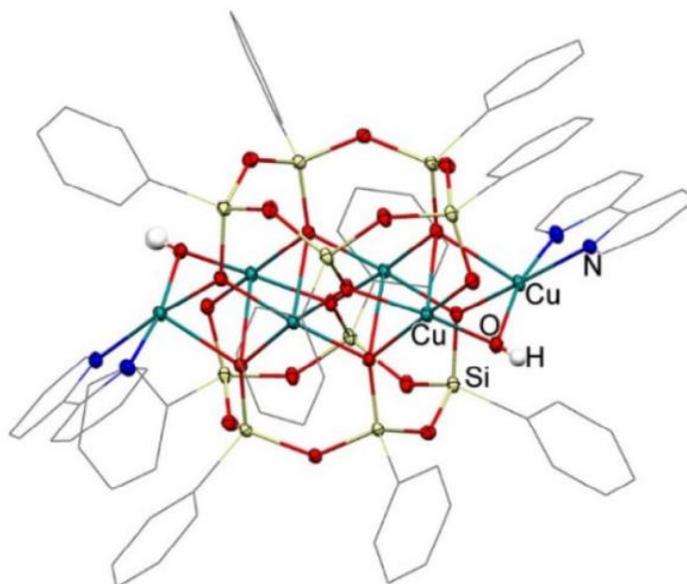


Рисунок 32. Структура комплекса  $\{Cu_6[(PhSiO_2)_5]_2(OH)_2(C_{10}H_8N_2)_2\} \cdot 4DMF \cdot 3H_2O$  **24**.

Бипиридилные лиганды **24** ответственны за взаимодействия между соседними каркасами за счет  $\pi$ - $\pi$  стэкингowych взаимодействий ароматических систем с межплоскостным расстоянием 3.43 и 3.22 Å (рисунок 33) [101].

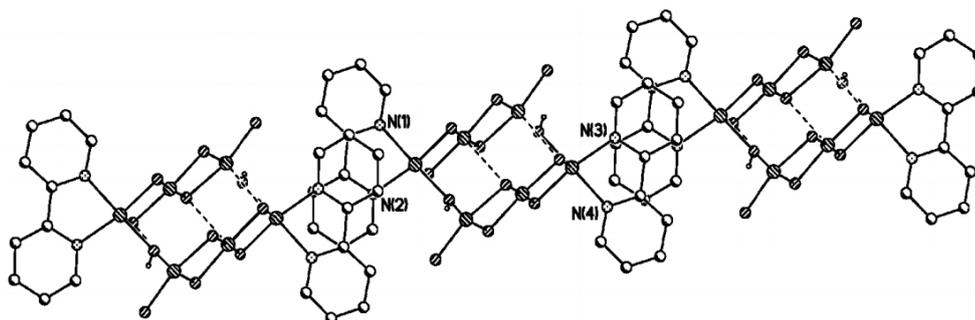


Рисунок 33. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса **24**.

При аппроксимации температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости **24**  $\chi T - T$  при 0.05 Тл (рисунок 34) была получена теоретическая модель, соответствующая зависимости Кюри–Вейса. Низкотемпературный участок модели описывает изолированное линейное тримерное состояние  $S = 1/2$  с изотропным антиферромагнитным взаимодействием  $J/k_B = 85$  К ( $k_B$  – константа Больцмана). При учете антиферромагнитного межтримерного взаимодействия  $J/k_B = 3.5$  К, появляются синглетное основное ( $S = 0$ ) и возбужденное триплетное ( $S = 1$ ) состояния, что помогает адекватно описать магнитное поведение комплекса при низких температурах.

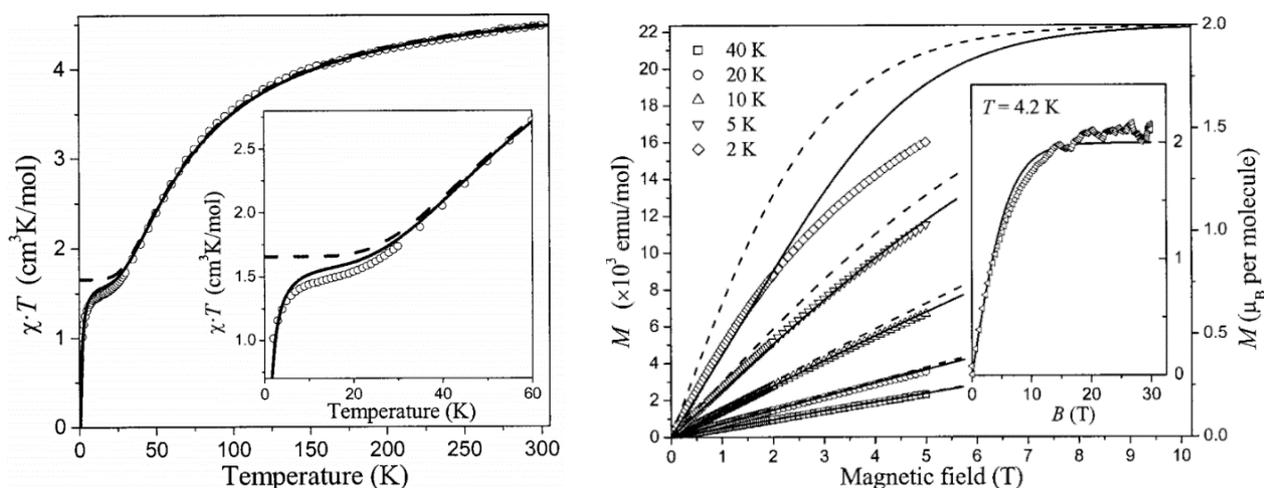


Рисунок 34. Данные магнитной восприимчивости  $\chi T$  -  $T$  комплекса **24**, при 0.05 Тл (слева); Измерения изотермической намагниченности в полях постоянного тока от 0 до 5 Тл (основная панель) и импульсных полях от 0 до 30 Тл (вставка) при различных температурах (справа).

В работе [102] проведена сравнительная характеристика зависимости магнитных свойств от диаметра цилиндрического каркаса. В работе описываются структурные и магнитные свойства семейства комплексов с 6, 8 и 10 атомами меди в цикле:  $\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2 \cdot 6\text{DMF}$  **21**,  $[\text{Cu}_8[(\text{MeSiO}_2)_8]_2 \cdot 8\text{DMF}] \cdot \text{EtOH}$  **25**,  $[\text{Cu}_{10}[(\text{MeSiO}_2)_{10}]_2 \cdot 10\text{DMF}] \cdot 6\text{DMF}$  **26** (рисунок 35).

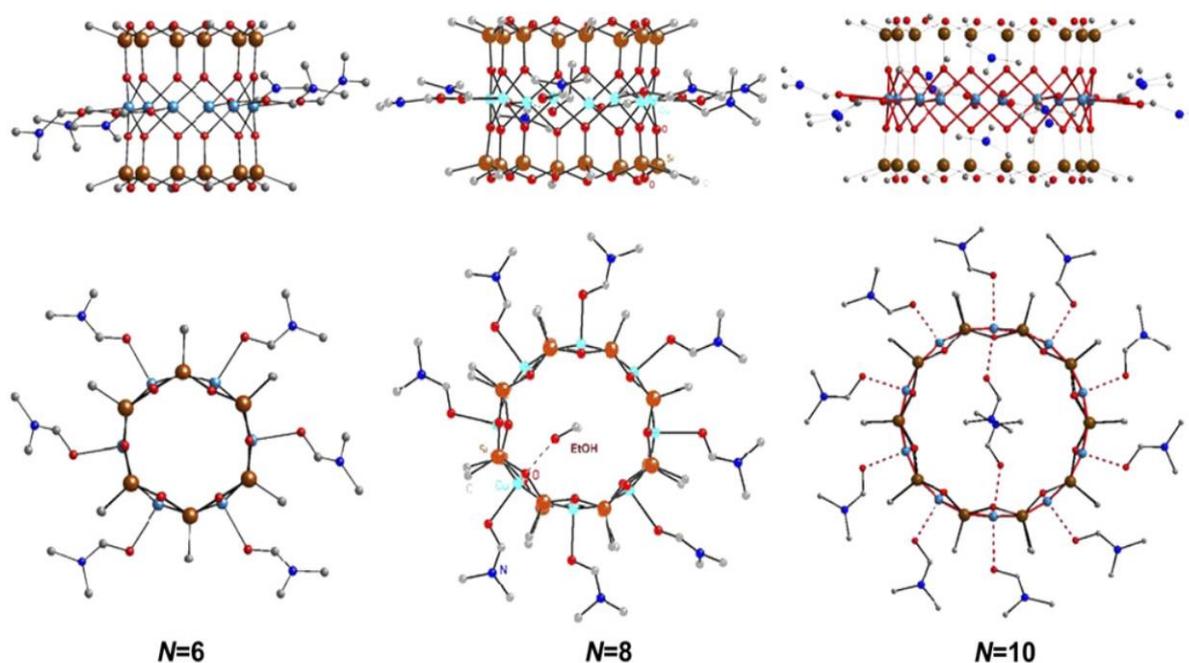


Рисунок 35. Структуры силесквиоксановых комплексов  $\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2 \cdot 6\text{DMF}$  **21**,  $[\text{Cu}_8[(\text{MeSiO}_2)_8]_2 \cdot 8\text{DMF}] \cdot \text{EtOH}$  **25**,  $[\text{Cu}_{10}[(\text{MeSiO}_2)_{10}]_2 \cdot 10\text{DMF}] \cdot 6\text{DMF}$  **26**.

Каждый ион  $\text{Cu}^{2+}$  связан с четырьмя атомами кислорода, которые обеспечивают магнитный обмен между ионами меди со спином  $S = 1/2$ . Длины экваториальных связей  $\text{Cu}$ -

О в комплексах находятся в диапазоне 1.928 – 1.985 Å (1.957 Å для комплекса **21**, 1.951 Å для **25**, 1.960 Å для **26**). Средние значения углов Cu-O-Cu в комплексах варьируют в диапазоне 91.2 – 97.7 ° (93.02 ° для комплекса **21**, 95.26 ° для **25**, 96.50 ° для **26**) (рисунок 36).

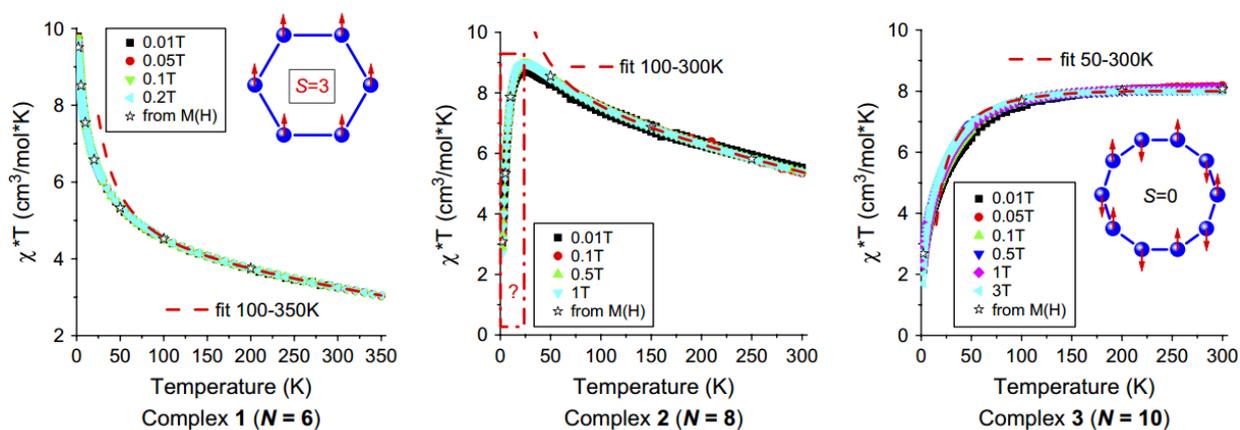


Рисунок 36. Данные магнитной восприимчивости  $\chi T$  - T комплексов **21**, **25**, **26**, при 0.01 - 3Т. Звездочками обозначены данные восприимчивости, полученные измерением изотермической намагниченности.

Детальный анализ аппроксимации магнитных свойств трёх комплексов показывает сильное ферромагнитное взаимодействие Cu-Cu ( $2J / k_B = - 50.4$  К) для гексаядерного комплекса с высокоспиновым основным состоянием  $S = 3$ , ферромагнитное взаимодействие умеренной силы ( $2J / k_B = - 27.6$  К) для октаядерного комплекса с основным состоянием  $S = 4$  и антиферромагнитное взаимодействие ( $2J / k_B = + 17.2$  К) с немагнитным основным состоянием  $S = 0$  для декаядерного комплекса (таблица 9).

Таблица 9. Сравнение структурных и магнитных параметров многоядерных комплексов Cu(II).

Состав Cu-МОС	Расстояние Cu-Cu, Å	Угол Cu-O-Cu	Диаметр молекулы, Å	$2J / k_B$ , (К)
$\text{Cu}_6[(\text{PhSiO}_2)_6]_2 \cdot 6\text{EtOH}$ <b>18</b>	2.807	92.25 °	5.614	-60 (ФМ)
$\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2 \cdot 6\text{DMF}$ <b>21</b>	2.839	93.02 °	5.677	-50.4 (ФМ)
$[\text{Cu}_8[(\text{MeSiO}_2)_8]_2 \cdot 8\text{DMF}] \cdot \text{EtOH}$ <b>25</b>	2.882	95.26 °	7.575	-27.6 (ФМ)
$[\text{Cu}_{10}[(\text{MeSiO}_2)_{10}]_2 \cdot 10\text{DMF}] \cdot 6\text{DMF}$ <b>26</b>	2.911	96.50 °	9.410	+17.2 (АФМ)

Если сопоставить величины  $2J / k_B$  со структурными данными комплексов, такими как средний угол Cu-O-Cu, средний диаметр молекулы, среднее расстояние Cu-Cu, то параметры перехода от ферромагнитного взаимодействия к антиферромагнитному будут следующими: критическое расстояние Cu-Cu  $\sim 2.903$  Å, критический угол Cu-O-Cu  $\sim 96.04^\circ$  и критический диаметр молекулы  $\sim 8.686$  Å [90].

В работе [103] описан кристалл Cu(II)-МОС, содержащий два каркаса с различным лигандным окружением  $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Cu}_6(\text{MeOH})_6\} \cdot \{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Cu}_6(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2\} \cdot (\text{NEt}_4)_2 \cdot 5\text{MeOH} \cdot \text{CHCl}_3$  **27** (рисунок 37).

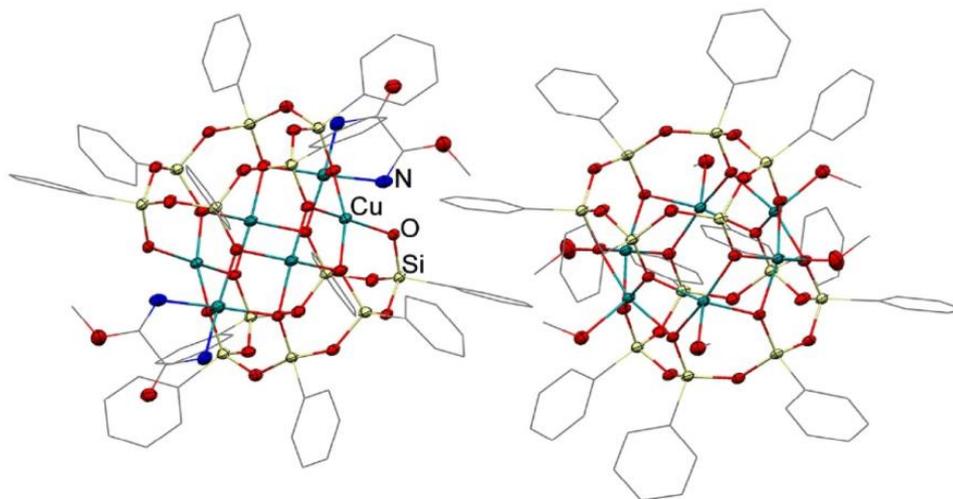


Рисунок 37. Структура комплекса  $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Cu}_6(\text{MeOH})_6\} \cdot \{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Cu}_6(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2\} \cdot (\text{NEt}_4)_2 \cdot 5\text{MeOH} \cdot \text{CHCl}_3$  **27**.

Часть комплекса, с составом  $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Cu}_6(\text{MeOH})_6\}$ , содержит шесть ионов Cu(II), каждый из которых координирован с пятью атомами кислорода [104]. Координация меди с кислородом от силоксанового лиганда - квадратно пирамидальная с расстоянием Cu-O 1.970 Å. В случае координации металла с молекулой метанола реализуется аксиальная геометрия с расстоянием 2.218 Å. Ионы меди образуют правильный шестиугольник с расстоянием соседних атомов Cu-Cu в диапазоне 2.8275 – 2.8958 Å (для противоположащих ионов - от 5.5674 Å до 5.9115 Å).

Вторая часть комплекса,  $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Cu}_6(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2\} \cdot (\text{NEt}_4)_2$ , также содержит шесть ионов Cu(II), два из которых координируют лиганд  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$  (моноанион метилового эфира 2-амино-2-оксоэтанамидовой кислоты). Атомы N<sub>1</sub> и N<sub>2</sub> связаны с атомами Cu<sub>1</sub> и Cu<sub>1</sub><sup>a</sup> (расстояния 1.991 и 1.968 Å соответственно) и несколько деформируют гексаядерный пояс.

В плоском металлоцикле ионы Cu(II) образуют два симметричных тримера с расстоянием между тримерами (Cu<sub>1</sub>-Cu<sub>3</sub><sup>a</sup> = 3.7181 Å) намного большим, чем расстояния внутри тримеров (Cu<sub>1</sub>-Cu<sub>2</sub> и Cu<sub>2</sub>-Cu<sub>3</sub>), составляющие 2.9185 Å и 2.9636 Å, соответственно. Ионы меди(II) Cu<sub>3</sub> и Cu<sub>3</sub><sup>a</sup> тетракоординированы силоксановыми атомами кислорода с расстоянием Cu-O, находящимся в диапазоне 1.903 – 1.975 Å. Ионы меди(II) Cu<sub>2</sub> и Cu<sub>2</sub><sup>a</sup> связаны с четырьмя силоксанолятными атомами кислорода с расстоянием Cu-O, равным 1.931 Å, и пятым контактом с молекулой метанола (2.541 Å).

Была исследована молярная магнитная восприимчивость комплекса **27** (рисунок 38). При комнатной температуре  $\chi_m T = 5.5 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{моль}^{-1}$ , что согласуется с параметрами  $S = 1/2$  и  $g = 2.18$  для двенадцати ионов  $\text{Cu(II)}$ .

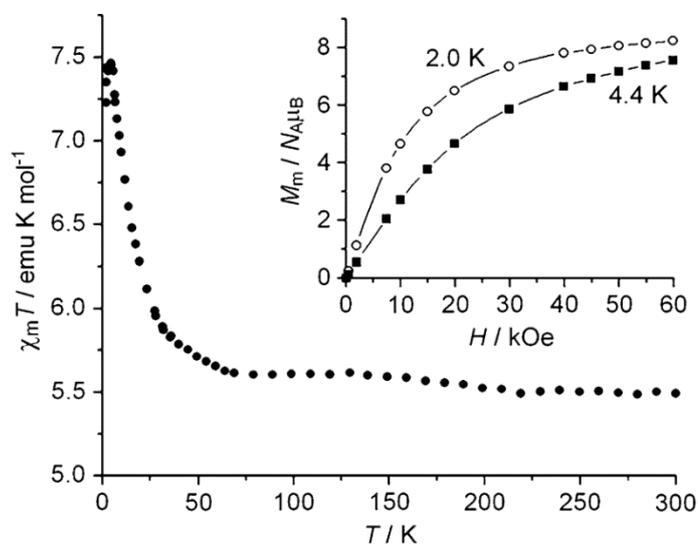


Рисунок 38. Данные молярной магнитной восприимчивости  $\chi T$  -  $T$  комплекса **27**.

При охлаждении значение  $\chi_m T$  увеличивается до  $\chi_m T = 7.5 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{моль}^{-1}$  (при  $T = 4 \text{ K}$ ), с дальнейшим уменьшением до области самых низких исследованных температур. Повышенный магнитный момент при низких температурах связан с ферромагнитным вкладом кластера  $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Cu}_6(\text{MeOH})_6\}$  со средними значениями углов  $\text{Cu-O-Cu}$  в диапазоне  $91.4 - 94.8^\circ$  и основным состоянием спина  $S = 3$ . Большой наблюдаемый магнитный момент комплекса связан с наличием второго кластера  $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Cu}_6(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2\} \cdot (\text{NEt}_4)_2$ , у которого угол  $\text{Cu-O-Cu}$  значительно больше ( $95.8 - 99.8^\circ$ ).

Сравнительная характеристика  $\text{Cu(II)}$ -содержащих МОС **18** - **27** показывает, что потенциал обменного взаимодействия связан с величиной угла  $\text{Cu-O-Cu}$  и может быть описан выражением  $J (\text{K}) = -106.6 \alpha + 10468.8$  (где  $\alpha$  – величина угла  $\text{Cu-O-Cu}$ ) [105]. В случае медьсодержащих комплексов предпочтительным оказывается  $\alpha < 97.5^\circ$  из-за затруднённого перекрытия  $p$ -орбиталей кислорода и  $d$ -орбиталей металла, что приводит к триплетному состоянию молекулы, [106].

## Магнитные свойства Co(II) – содержащих МОС

В литературе описано лишь несколько примеров Co(II)-содержащих металлосилсеквиоксанов, несмотря на интересные свойства этого парамагнитного иона (Co обладает высокой магнитной анизотропией с относительно высоким значением спина  $S = 3/2$ ), перспективные для образования молекулярных магнетиков. Однако из-за орбитального вклада первого порядка интерпретация магнетизма в полиядерных Co(II)-молекулярных магнетиках является сложной задачей. В этом разделе описывается серия Co(II)-силесквиоксанов с различной нуклеарностью и их магнитные исследования.

В работе [107] описан комплекс  $[(\text{RSi}(\text{OH})\text{O}_2)\text{Co}(\text{OPMe}_3)]_4$ , где  $\text{R} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-N}(\text{SiMe}_3)$  **28** (рисунок 39). Структура комплекса **28** представляет собой барабанноподобную архитектуру, состоящую из центрального ядра  $\text{Co}_4\text{O}_8\text{Si}_4$  с мостиковыми оксолигандами, где атомы кобальта и кислорода образуют два почти плоских четырехчленных кольца  $\text{Co}_2\text{O}_2$ . Каждый ион Co(II) координирован с четырьмя атомами кислорода. Координационная геометрия атомов Co(II) и кремния близка к тетраэдрической. Расстояния Co-O находятся в диапазоне 1.937 – 2.016 Å. Длины связей Si-O варьируют в диапазоне 1.600 – 1.640 Å. Углы Co-O-Co внутри структурной единицы  $\text{Co}_2\text{O}_2$  близки к  $90^\circ$  и показывают почти идеальную прямоугольную геометрию. Расстояния между атомами Co-Co находятся в диапазоне 2.890 – 2.889 Å.

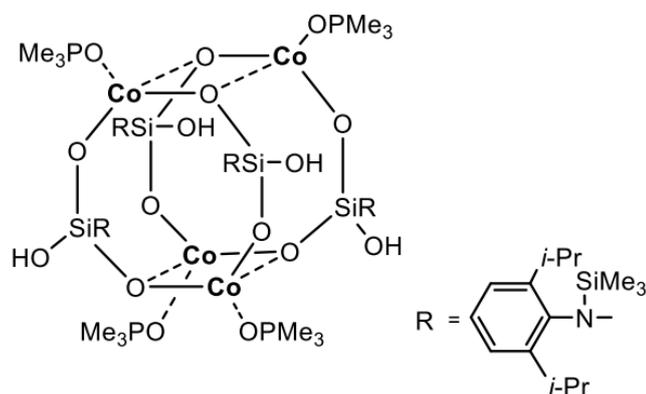


Рисунок 39. Структура силесквиоксанового комплекса  $[(\text{RSi}(\text{OH})\text{O}_2)\text{Co}(\text{OPMe}_3)]_4$  **28**.

Для комплекса **28** была исследована зависимость  $1/\chi - T$  в интервале температур 2 – 300 К, указывающая на реализацию ферромагнитных взаимодействий.

В работе [108] обсуждается трехъядерный кобальтсодержащий комплекс **29**  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{22}(\text{CoO})_3(\text{NaO}_{0.5})_6] \cdot 6\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где между ионами Co(II) отмечено магнитное взаимодействие, характерное для спиновых стекол. Молекулярная структура **29** представляет

собой три периферических фрагмента, соединенных контактами Co-O-Na-O-Co (рисунок 40). Каждый периферический фрагмент содержит семь атомов Si, образуя искаженный кубаноподобный многогранник. Эти фрагменты связаны с центральным атомом кремния, что приводит к образованию анизотропной треугольной кластерной молекулы. Геометрия ионов Co(II) - тетраэдрическая с расстояниями Co-Co в диапазоне 6.679 – 6.869 Å, и связями Co-O от 1.927 Å до 1.976 Å.

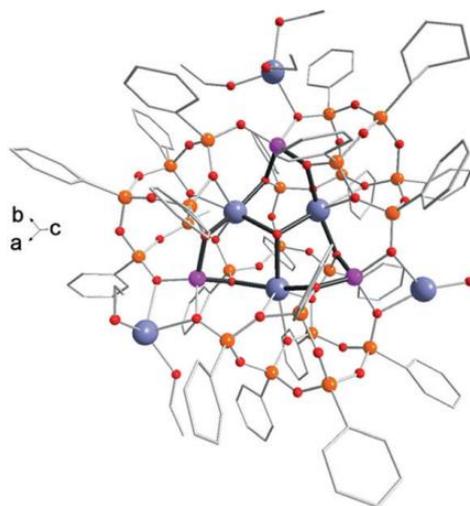


Рисунок 40. Структура силсесквиоксанового комплекса  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{22}(\text{CoO})_3(\text{NaO}_{0.5})_6] \cdot 6\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  **29**.

Магнитные свойства комплекса **29** были исследованы (рисунок 41). При температуре 300 К значение  $\chi T$  равно  $11.09 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что соответствует трем изолированным ионам Co(II) с  $S = 3/2$  и  $g_{\text{iso}} = 2.81$  [109]. При охлаждении до 7 К значение  $\chi T$  снижается до  $10.47 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  (при 7 К), а при 2 К равно  $7.84 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

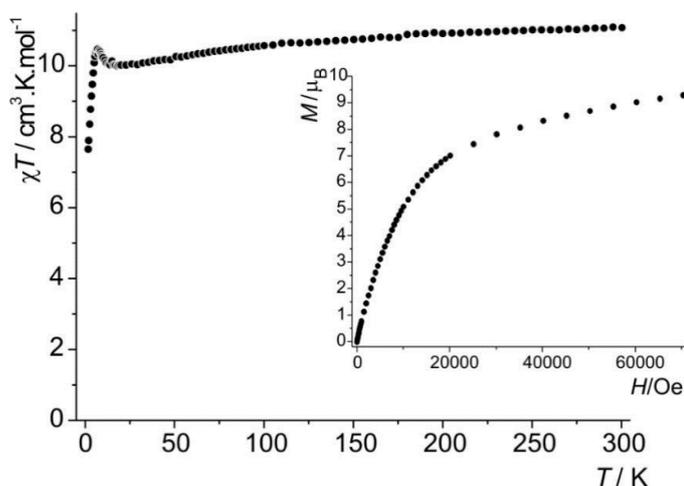


Рисунок 41. Температурная зависимость  $\chi T - T$  в постоянном поле 1000 Э для **29**. Вставка: зависимость намагниченности **29** от напряжённости магнитного поля при 1.8 К.

Наличие слабых ферромагнитных взаимодействий между ионами Co(II) (через диамагнитный мостик Co-O-Na-O-Co) объясняет наличие максимума при низкой температуре. Зависимость намагниченности от поля, найденная при 1.8 К, дает значение 9.29 мБ при 7 Т без признаков насыщения, что подтверждает наличие магнитной анизотропии. Температурная зависимость магнитной восприимчивости при переменном токе (АС), ее реальной  $\chi'$  и мнимой  $\chi''$  компонент, измеренной в нулевом DC магнитном поле в диапазоне частот от 1 до 1500 Гц, выявила набор частотно-зависимых пиков (рисунок 42 слева). Дополнительные исследования позволили однозначно отнести соединение **29** к типу спиновых стекол – в частности, эксперименты эффекты памяти (рисунок 42 справа) показали резкий скачок на зависимости намагниченности от времени при изменении температуры, доказывающий распределение времен релаксации, не соответствующее суперпарамагнитному поведению.

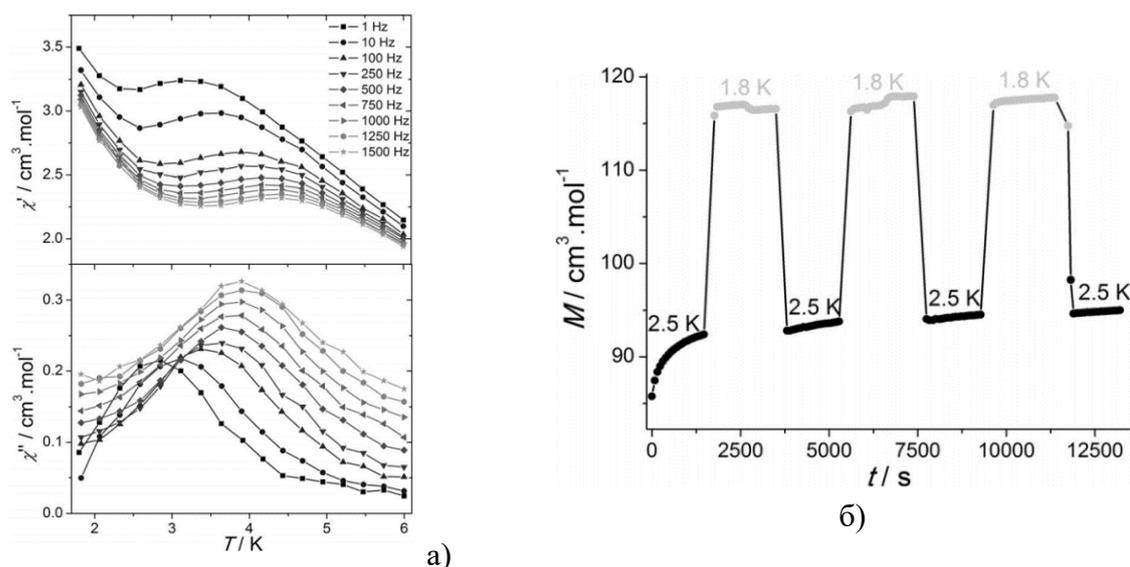


Рисунок 42. Температурная зависимость магнитной восприимчивости **29** при переменном токе, измеренная при различных значениях постоянного поля (слева), Кривые релаксации намагниченности, измеренной при постоянном поле  $H = 20$  Э с временным охлаждением (справа). Сплошные линии – для наглядности.

В работе [110] описан комплекс  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CoO})_5(\text{NaOH})]$  **30** (рисунок 43). Комплекс представляет собой цилиндрический каркас с двумя силоксанолятными циклами  $[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_5$ , содержащий пять ионов Co(II) в искаженной октаэдрической геометрии. Внутри полости комплекса расположена гидроксильная группа, электронейтральность комплекса обеспечивает внешнесферный ион  $\text{Na}^+$ . Центральный атом кислорода гидроксильной группы координирует ионы кобальта в комплексе. Наименьшее расстояние Co-Co равно 2.77 Å (рисунок 43, справа). В кольце  $[\text{CoO}]_5$  расстояния Co-O находятся в диапазоне 2.017 – 2.163 Å, а углы Co-O-Co

находятся в диапазоне 81.0 – 88.4 °. Молекулы изолированы друг от друга в кристаллической решетке (самое короткое межмолекулярное расстояние Co-Co равно 11.30 Å).

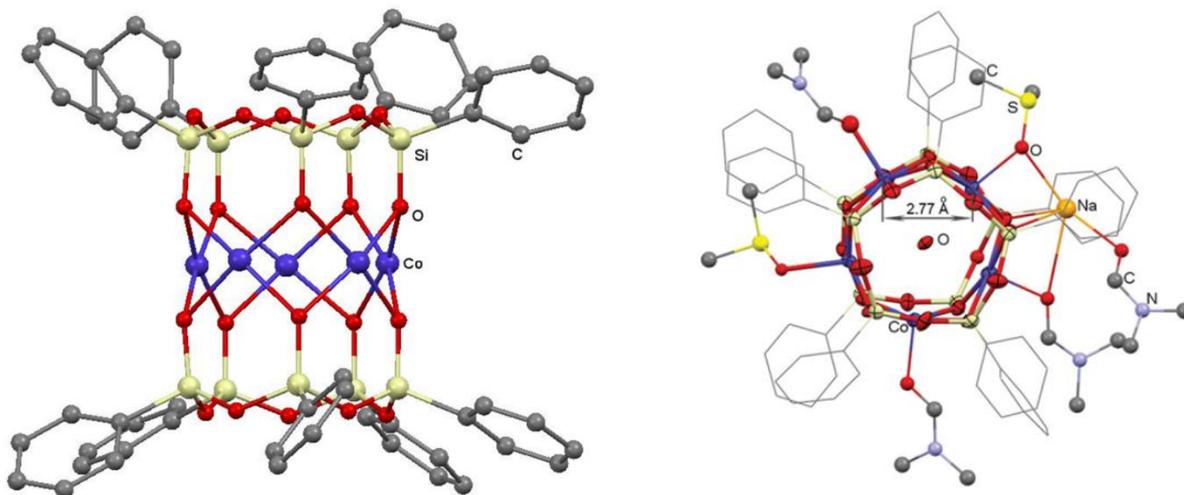


Рисунок 43. Структура (вид сбоку и сверху) силсеквиоксанового комплекса  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CoO})_5(\text{NaOH})]$  **30**.

Исследование магнитных свойств комплекса **30** (рисунок 44) показало, что при температуре 300 К значение  $\chi T$  равно  $19.08 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что соответствует пяти изолированным ионам Co(II) с  $S = 3/2$  и  $g_{iso} = 2.81$ . При понижении температуры значение  $\chi T$  заметно уменьшается до достижения плато при 10 К ( $3.71 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), затем уменьшается до значения  $2.16 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  при 1.8 К. Значение  $\chi T$  на плато соответствует основному состоянию  $S = 3/2$ , а дальнейшее уменьшение может быть описано вкладом спин-орбитального взаимодействия, а также антиферромагнитными взаимодействиями между ионами Co(II).

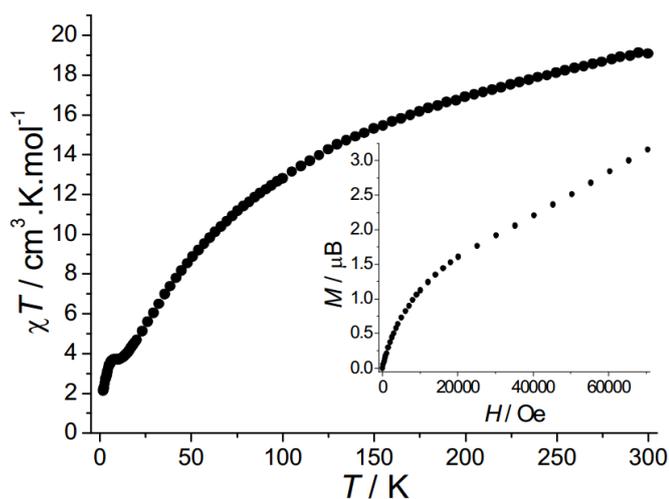


Рисунок 44. Температурная зависимость  $\chi T - T$  в постоянном поле 1000 Э для **30**. Вставка: зависимость намагниченности **30** от напряжённости магнитного поля при 1.8 К.

Зависимость намагниченности от поля, выполненная при 1.8 К, дает значение 3.16 мкБ при 7 Т без признаков насыщения, подтверждая наличие магнитной анизотропии. Температурная зависимость магнитной восприимчивости при переменном токе (АС) выявила

набор частотно-зависимых пиков. При 1.8 К наблюдалась петля гистерезиса с небольшим коэрцитивным полем 65 Э, что свидетельствует о наличии блокировки намагниченности. Такая магнитная необратимость дополнительно подтверждается исследованиями намагниченности в соответствии с процедурой ZeroField Cooled / Field-Cooled (рисунок 45). Дополнительными исследованиями комплекс **30** также был отнесен к типу спиновых стекол.

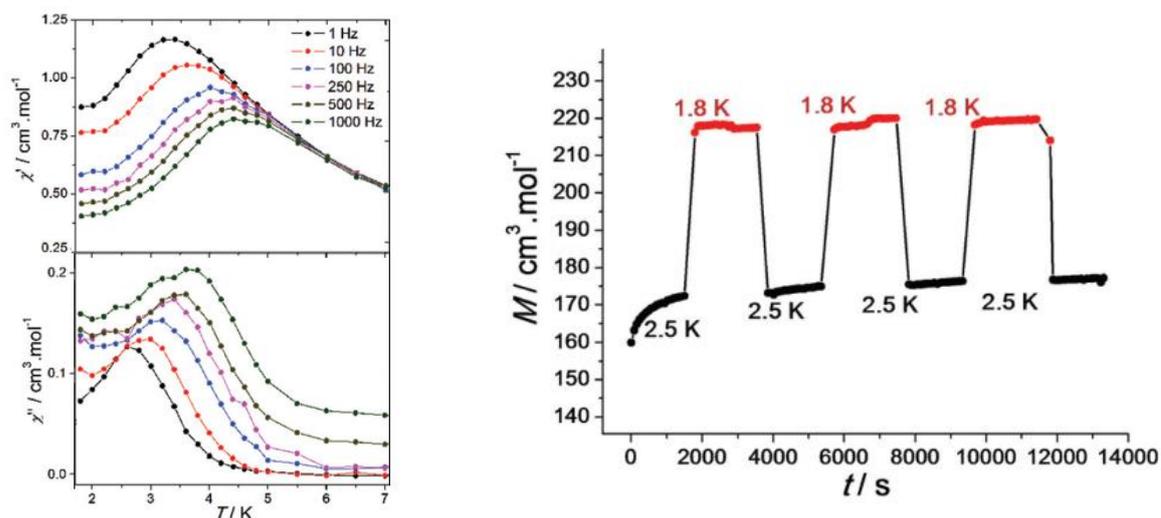


Рисунок 45. Температурная зависимость магнитной восприимчивости **30** при переменном токе, измеренная при различных значениях постоянного поля (слева), Кривые релаксации намагниченности, измеренной при постоянном поле  $H = 20$  Э с временным охлаждением (справа). Сплошные линии – для наглядности.

В работе [111] представлено два октаядерных комплекса  $\{Co_8[(MeSiO_2)_4]_2(dmpz)_8\}$  **31** и  $\{Co_8[(PhSiO_2)_4]_2(dmpz)_8\}$  **32**, где dmpz = 3,5-диметилпиразолат (рисунок 46).

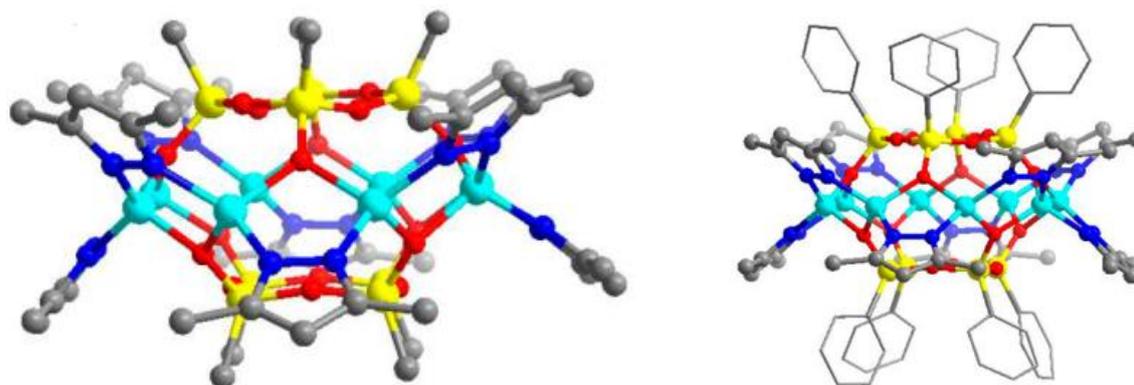


Рисунок 46. Структуры гетеролептических комплексов  $\{Co_8[(MeSiO_2)_4]_2(dmpz)_8\}$  **31** (слева) и  $\{Co_8[(PhSiO_2)_4]_2(dmpz)_8\}$  **32** (справа).

Каждый ион  $Co(II)$  соединен с лигандами с образованием двух мостиков:  $Co-O-Co$  и  $Co-N-N-Co$ . Расстояния  $Co-Co$  находятся в диапазоне 3.13 – 3.18 Å и 3.11 – 3.18 Å для **31** и **32** соответственно. Восемь ионов  $Co(II)$  имеют четырехкоординированную тетраэдрическую геометрию, за счет взаимодействия с двумя атомами кислорода из двух силесквиоксановых

лигандов и двумя атомами азота двух dmpz-лигандов. Длины связей Co-O и Co-N находятся в диапазонах 1.966 – 1.992 Å и 1.957 – 1.984 Å соответственно для **31** (расстояния Co-N для **32** находятся в диапазоне 1.333 – 1.355 Å).

Анализ магнитного поведения комплекса **31** выявил наличие антиферромагнитных взаимодействий между ионами Co(II). Магнитная восприимчивость в комплексе **31** при 1 кЭ монотонно возрастает от  $\chi = 0.062$  emu·моль<sup>-1</sup> при 300 К до локального максимума 0.256 emu·моль<sup>-1</sup> при 9.4 К (рисунок 47). При дальнейшем уменьшении температуры ниже 5 К магнитная восприимчивость увеличивается, что можно объяснить незначительной концентрацией локализованного невзаимодействующего спина в образце. При комнатной температуре рассчитанное значение  $\mu_{eff} = 4.3$  мкБ (значение для сравнения  $\mu_{eff} = 3.87$  мкБ [112]) соответствует значению спина  $S = 3/2$ .

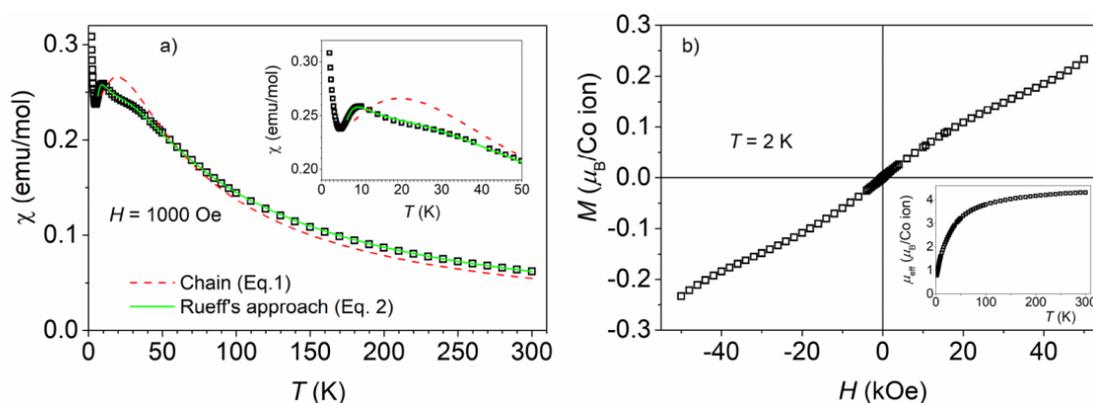


Рисунок 47. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры  $\chi$  - T для **31**. На вставке показан максимум восприимчивости (слева); Изотермическая намагниченность при 2 К и (вставка) эффективный магнитный момент, измеренный в магнитном поле 1 кЭ (справа).

В работе [113] описан октаядерный комплекс  $[\text{Co}_8(\text{OH})_2\{(\text{MeSiO}_2)_6\}_2(\text{bipy})_2(\text{Obipy})_2]$  **33**, который содержит набор лигандов: два гексамерных силесеквиоксановых лиганда  $(\text{MeSiO}_2)_6^{6-}$ , два bipy, два Obipy (оксибипиридин) и два  $\mu_3$ -OH (рисунок 48).

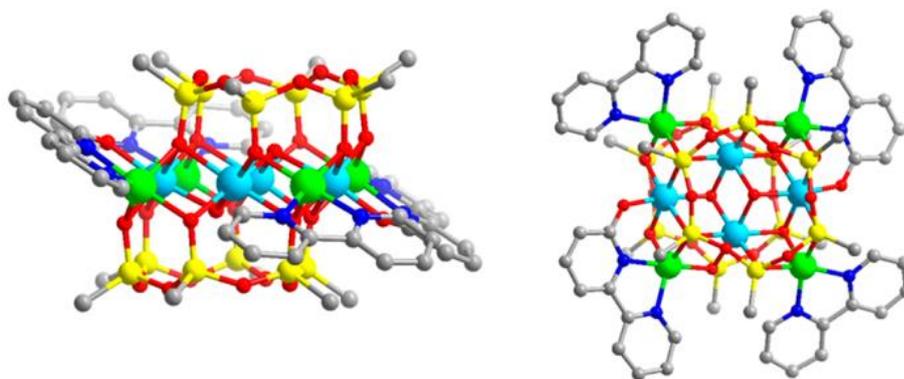


Рисунок 48. Структура гетеролептического комплекса  $[\text{Co}_8(\text{OH})_2\{(\text{MeSiO}_2)_6\}_2(\text{bipy})_2(\text{Obipy})_2]$  **33**.

Металлсодержащий пояс  $\{\text{Co}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2\}$  находится между двумя смещёнными друг относительно друга силсесквиоксанными лигандами. Два  $\mu_3\text{-OH}^-$  аниона расположены в центре комплекса и образуют гидроксильные мостики с четырьмя атомами кобальта. Атомы кобальта в **33** характеризуются двумя разными координационными числами (четыре иона пятикоординированны, остальные – шестикоординированны). Расстояния Co-Co находятся в диапазоне 2.822 – 3.299 Å. Длины связей Co-O и Co-N варьируют в диапазонах 1.990 – 2.314 и 2.052 – 2.130 Å, соответственно.

Величина магнитной восприимчивости комплекса **33** при температуре выше 50 К равна  $\chi T = 23 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{моль}^{-1}$  (рисунок 49 слева). При понижении температуры значение  $\chi T$  увеличивается, что указывает на доминирующие ферромагнитные взаимодействия между ионами Co(II) внутри кластера, реализующееся через кислородные мостики. При  $T = 3.8 \text{ K}$   $\chi T$  достигает пикового значения  $72 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Для этого значения было рассчитано основное спиновое состояние  $S = 12$ . Дополнительными исследованиями (рисунок 49 справа) было показано, что **33** демонстрирует медленную релаксацию намагниченности, характерную для одномолекулярных магнитов.

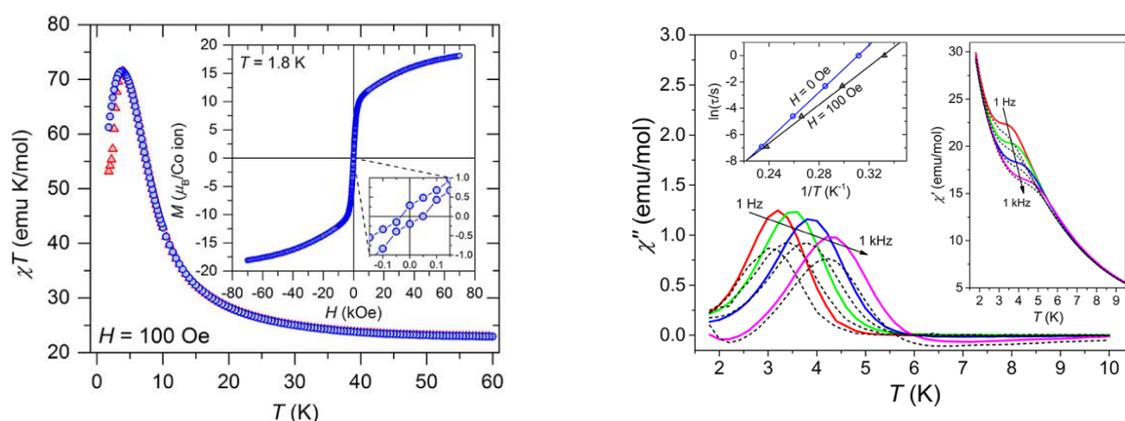


Рисунок 49 Температурная зависимость **33**  $\chi T$  измеряется в постоянном магнитном поле 100 Э. Вставка: кривая намагничивания, измеренная при 1.8 К (слева); Температурные зависимости  $\chi''$ , измеренные при 1 Гц (красный), 10 Гц (зеленый), 100 Гц (синий) и 1 кГц (фиолетовый) с нулевым постоянным магнитным полем (пунктирная черная линия - постоянное магнитное поле 100 Э) (справа).

В заключение этого раздела можно подчеркнуть, что Co(II)-содержащие силсесквиоксаны (вероятно, из-за трудностей синтеза) остаются редкими представителями этого типа металлокомплексов. Однако, перспективные свойства иона Co(II) позволили зарегистрировать для нескольких типов кобальтсилсесквиоксанов классическую геометрическую спиновую фрустрацию, а также конкуренцию ферромагнитных и антиферромагнитных обменных взаимодействий, приводящую к поведению по типу спиновых стекол или одномолекулярных магнитов.

## Магнитные свойства Ni(II) – содержащих МОС

Полиядерные Ni(II)-содержащие металлосилесквиоксаны представляют собой, наряду с Cu(II)-МОС, наиболее изученное семейство этих металлокомплексов. Известно, что анизотропия иона Ni(II) возникает из-за снятия вырождения основного состояния спинового триплета, вызванного небольшим искажением геометрии иона от идеального октаэдрического кристаллического поля ( $S = 1$ ) [114]. Благодаря высокой анизотропии, ион Ni(II) широко используется для создания полиядерных магнитных структур, включающих различные лиганды [115, а-б]. Использование силесквиоксановых лигандов позволяет конструировать разнообразные многоядерные МОС с различным количеством ионов Ni(II), связанных через атомы кислорода. Изменение архитектуры соединений позволяет управлять магнитными взаимодействиями в таких оксокластерах. В этом разделе описывается серия Ni(II)-силесквиоксанов различной нуклеарности; во всех этих архитектурах магнитные свойства в основном определяются окружением и геометрией координационных узлов никеля, углами Ni-O-Ni в оксометаллическом ядре и расстояниями Ni-O и Ni-Ni, как это наблюдалось для их аналогов с классическими для координационной химии лигандами.

В публикациях [116] и [117] описан комплекс  $\text{Na}[(\text{PhSiO}_2)_6\text{Ni}_6[(\text{PhSiO}_2)_6\text{Cl}]] \cdot (n\text{-BuOH})_{14}$  **34** и изучены его магнитные свойства. Комплекс представляет собой сэндвичевую структуру, в центре которого находятся шесть ионов Ni(II), координированных два  $[(\text{PhSiO}_2)_6]$  лиганда и молекулы растворителя (рисунок 50).

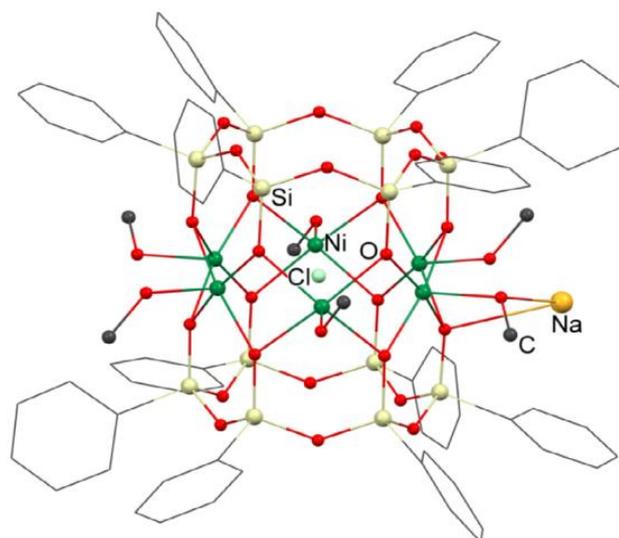


Рисунок 50. Структура комплекса  $\text{Na}[(\text{PhSiO}_2)_6\text{Ni}_6[(\text{PhSiO}_2)_6\text{Cl}]] \cdot (n\text{-BuOH})_{14}$  **34**.

В полости комплекса **34** находится ион  $\text{Cl}^-$ , заряд которого компенсирован внешнесферным ионом  $\text{Na}^+$ . Длина связи Ni-Cl одинакова для всех ионов никеля и

составляет 2.819 Å. Каждый ион Ni(II) имеет тетрагональную бипирамидальную геометрию и координирован с четырьмя атомами кислорода силсесквиоксанового лиганда, атомом кислорода от *n*-BuOH и центральным ионом хлора. Расстояния Ni-O находятся в диапазоне 1.999 – 2.093 Å, Na-Cl = 5.28 Å, Ni-Ni = 2.845 – 2.863 Å. Углы O-Ni-O имеют значения 79.9 – 170.7 °.

Магнитную восприимчивость комплекса **34** измеряли в интервале температур 2.6 - 270 К (рисунок 51). При комнатной температуре 300 К значение  $\chi T = 8.4$  emu·K·моль<sup>-1</sup>, что согласуется с наличием шести несвязанных спинов ( $\chi T = 8.64$  emu·K·моль<sup>-1</sup> для  $g = 2.2$ ). При понижении температуры  $\chi T$  уменьшается и стремится к нулю. Молярная восприимчивость при понижении температуры увеличивается, проходит через максимум при 32 К, а затем быстро уменьшается, указывая на наличие антиферромагнитных взаимодействий ( $J = -18.6$  К,  $R = 2.63 \times 10^{-4}$ ). Это поведение объясняется наличием независимых обменных взаимодействий между центральным ионом  $\mu_6$ -Cl и шестью ионами никеля.

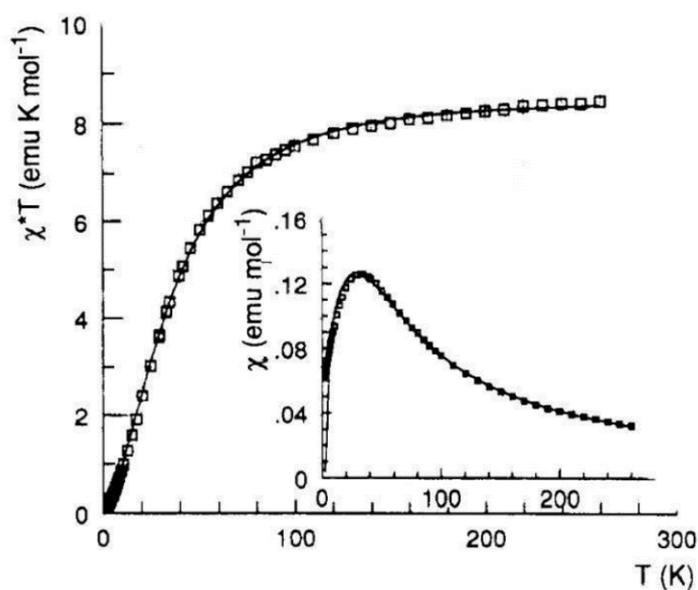


Рисунок 51. Магнитное поведение комплекса **34**: зависимости  $\chi T - T$  и  $\chi - T$ , показаны экспериментальные и рассчитанные (сплошные линии) результаты.

В статье [118] описан комплекс  $\text{Na}_2[(\text{PhSiO}_2)_6\text{Na}_4\text{Ni}_4(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{SiPh}_2)_6] \cdot (n\text{-BuOH})_{16}$  **35**, содержащий четыре иона  $\text{Ni}^{2+}$  и четыре иона  $\text{Na}^+$ , координированных двумя гексазвенными силсесквиоксановыми лигандами (рисунок 52). Комплекс **35** дополнительно стабилизирован тремя группами  $\mu_3$ -OH. Ионы Ni(II) имеют октаэдрическую координационную геометрию. Структурные данные комплекса таковы: Ni-O(H) = 2.083 – 2.099 Å, Ni-O(Si) = 2.060 – 2.158 Å, длина связи Ni-Ni ~ 1.6 Å, величина угла Ni-O-Ni = 94.8 – 95.8 °.

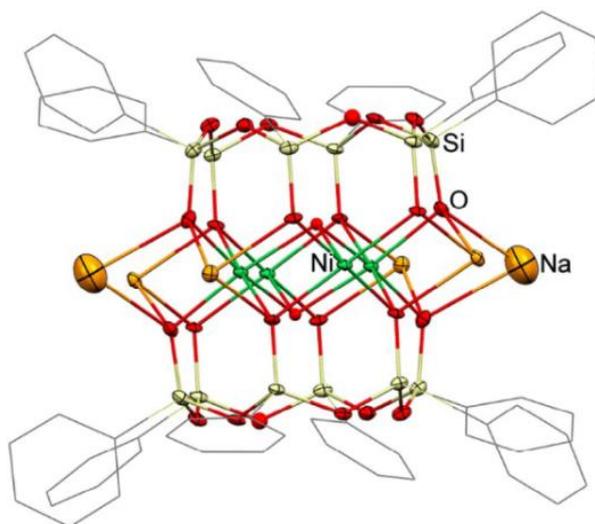


Рисунок 52. Структура комплекса  $\text{Na}_2[(\text{PhSiO}_2)_6\text{Na}_4\text{Ni}_4(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{SiPh}_2)_6] \cdot (n\text{-BuOH})_{16}$  **35**.

При охлаждении **35** значение  $\chi T$  увеличивается с  $5.7 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$  при 160 К и достигает максимума  $12.5 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$  при 8 К (рисунок 53). Это соответствует модели ферромагнитного взаимодействия, возникающего в результате внутримолекулярных взаимодействий между четырьмя ионами Ni(II). При 2.3 К значение  $\chi T$  составляет  $11.7 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что соответствует спиновому состоянию  $S = 4$ . Величина угла Ni-O-Ni =  $94.8 - 95.8^\circ$  и наличие ферромагнитных свойств согласуются с магнитным поведением других Ni-содержащих комплексов (например,  $\beta$ -NiO с углом Ni-O-Ni =  $90^\circ$ ) [119].

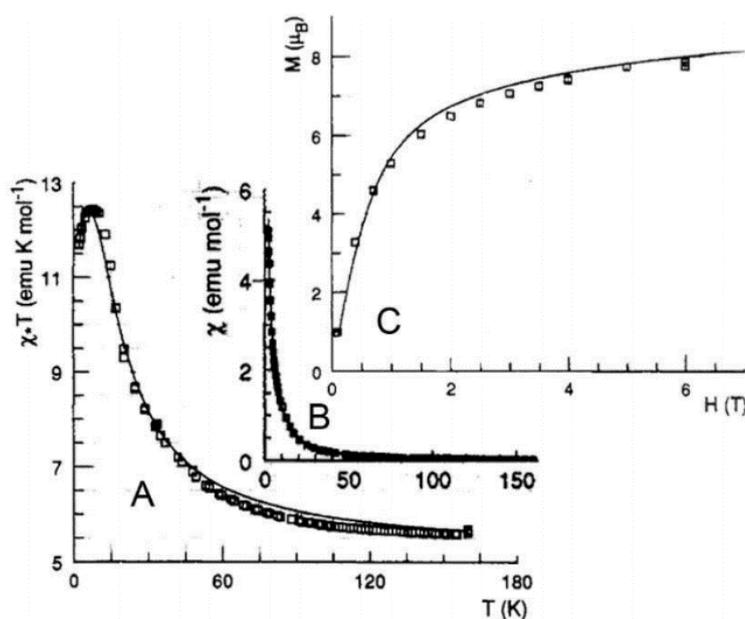


Рисунок 53. Магнитное поведение комплекса **35**: А – зависимость  $\chi T - T$ ; В – зависимость  $\chi - T$ , С – магнитополевая зависимость.

В работе [120] представлен комплекс  $\text{Na}\{[\eta^6\text{-(PhSiO}_2)_6]_2[\text{Fe}(\text{OR})_2\text{Ni}_4(\mu^6\text{-Cl})]\}$  (R = H, Me) **36** (рисунок 54). Комплекс **36** имеет призматическую структуру с инкапсулированным

ионом Cl<sup>-</sup>. Средние длины связей для иона Fe(III) и Ni(II) существенно отличаются: Fe-O = 1.973 Å, Ni-O = 2.009 и 1.989 Å, а угол Ni-Fe-Ni = 116.27 °.

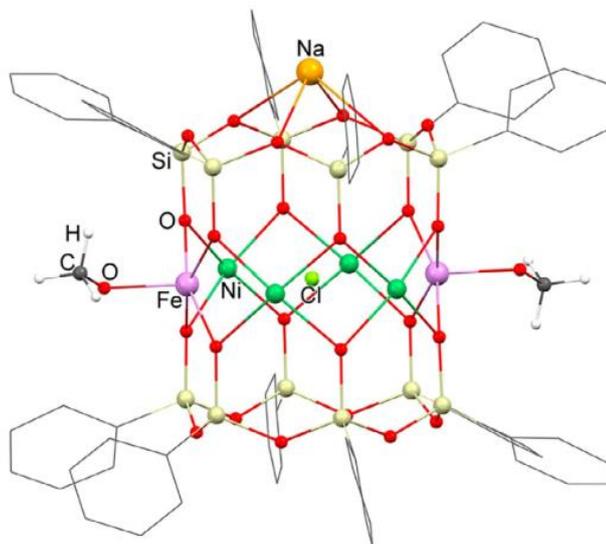


Рисунок 54. Структура комплекса  $\text{Na}\{[\eta^6\text{-(PhSiO}_2)_6]_2[\text{Fe(OR)}_2]_2\text{Ni}_4(\mu^6\text{-Cl)}\}$  **36**.

В диапазоне температур 80 – 270 К молярная магнитная восприимчивость  $\chi_M$  следует закону Кюри-Вейсса с константой  $C = 14.5 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  и температурой Вейсса  $\vartheta = -15.3 \text{ K}$  (рисунок 55). Константа  $C$  находится в соответствии с ожидаемой для четырех высокоспиновых ионов Ni(II) ( $S = 1$ ) и двух высокоспиновых ионов Fe(III) ( $S = 5/2$ ) [ $14.3 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  с  $g(\text{Ni}) = 2.35$  и  $g(\text{Fe}) = 2.00$ ].

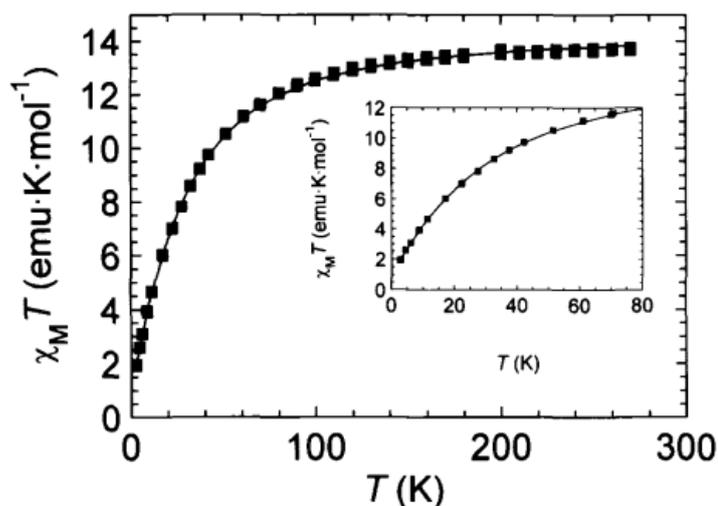


Рисунок 55. График зависимости  $\chi_M T$  от  $T$  в магнитном поле 1 Тесла (расчетная кривая - сплошная линия) для **36**. Низкотемпературная область более подробно показана на вставке.

При аппроксимации зависимости  $\chi_M T - T$  при низкой температуре ( $T < 80 \text{ K}$ ) были рассчитаны параметры обменных взаимодействий между ионами металлов:  $J_{\text{Ni-Ni}}^1 = -30.6 \text{ см}^2$

$J_{Ni-Ni}^1 = 3.9 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_{Ni-Fe}^1 = 0 \text{ см}^{-1}$ ,  $J_{Ni-Fe}^2 = 5.5 \text{ см}^{-1}$  и  $J_{Fe-Fe} = 1.0 \text{ см}^{-1}$  с  $g = 2.13$ . Основное состояние имеет  $S = 1$ . Таким образом, магнитное поведение **36** согласуется с присутствием ферромагнитных вкладов Ni-Ni, связанных через мостиковые силоксанолятные лиганды, и антиферромагнитных взаимодействий Ni-Ni, Ni-Fe и Fe-Fe, связанных через инкапсулированный ион  $Cl^-$ .

В публикации [121] обсуждается гетерометаллический комплекс  $Na\{[\eta^6-(PhSiO_2)_6]_2Co_2Ni_4(\mu^6-Cl)\}$  **37**, с симметричной гексагональной структурой с инкапсулированным ионом  $Cl^-$  (длина связи M-Cl  $\sim 2.880 \text{ \AA}$ ) (рисунок 56). Шесть ионов переходных металлов обладают октаэдрической координацией (с четырьмя атомами кислорода силоксквиоксановых лигандов, внутренним мостиковым лигандом  $Cl^-$  и молекулой ДМФА (длина связи расстояния M-O  $\sim 2.035 \text{ \AA}$ ). Углы связи Ni-O-Ni находятся в диапазоне от  $80.5$  до  $168.8^\circ$ .

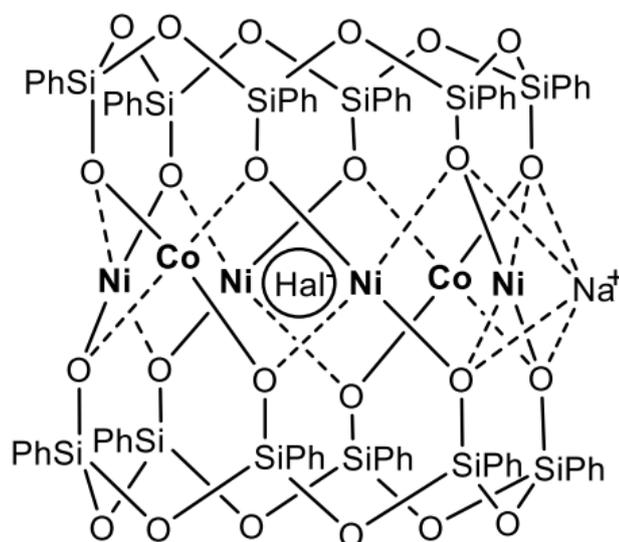


Рисунок 56. Структура гетерометаллического силоксквиоксанового комплекса  $Na\{[(PhSiO_2)_6]_2Co_2Ni_4(\mu^6-Cl)\}$  **37**.

Для комплекса **37** была измерена магнитная восприимчивость; полученное значение  $\chi_M = 45062.45 \times 10^6$  и  $\mu_{эфф} = 10.4455 \text{ мБ}$  соответствует шести неспаренным электронам [122].

В публикации [123] описаны два сэндвичевых Ni-содержащих комплекса  $[(PhSiO_{1.5})_{12}(NiO)_6(H_2O)(DMSO)_9]$  **38** и  $[(PhSiO_{1.5})_{10}(NiO)_5(NaOH)(DMF)_7]$  **39** (рисунок 57). Комплекс **38** содержит инкапсулированную молекулу воды. Наименьшие внутримолекулярные расстояния Ni-Ni =  $2.92 \text{ \AA}$ , а Ni-O(Si) =  $2.016 \text{ \AA}$ , Ni-O(H) =  $2.938 \text{ \AA}$ . В центре каркаса **39** инкапсулирован  $OH^-$  лиганд, заряд которого компенсирован внешнесферным ионом  $Na^+$ . Наименьшие внутримолекулярные расстояния Ni-Ni =  $2.70 \text{ \AA}$ , Ni-O(Si) =  $2.0329 \text{ \AA}$ , Ni-O(H) =  $2.061 \text{ \AA}$ .

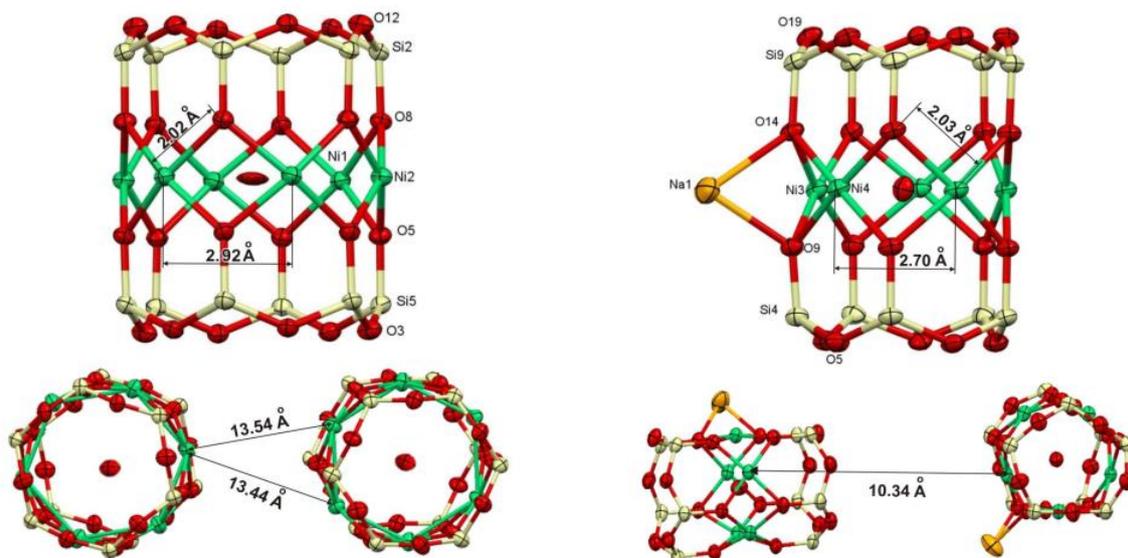


Рисунок 57. Структуры комплексов  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{NiO})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})_9]$  **38** (слева) и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{NiO})_5(\text{NaOH})(\text{DMF})_7]_2$  **39** (справа).

Для комплексов **38** и **39** была изучена магнитная восприимчивость (рисунок 58). Комплекс **38** имеет значение  $\chi T = 11.06 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  при 300 К (теоретически рассчитанное значение  $8.26 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), что соответствует шести высокоспиновым ионам  $\text{Ni}(\text{II})$ . При понижении температуры до 10 К наблюдается максимум значения  $\chi T = 45.00 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Результаты указывают на ферромагнитные взаимодействия между всеми ионами  $\text{Ni}^{2+}$ . Значение  $\chi T = 6.02 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  при 300 К для комплекса **39** немного выше, чем значение  $5.51 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ , соответствующее пяти ионам  $\text{Ni}(\text{II})$ . При охлаждении  $\chi T$  непрерывно уменьшается, достигая небольшого плато при 12 К ( $1.63 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), а затем резко снижается до значения  $\chi T = 1.00 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  при 1.8 К. Наличие плато с ненулевым значением  $\chi T$  может указывать на возникновение спин-фрустрированной системы многоядерного комплекса, при повышении температуры наблюдаются доминирующие антиферромагнитные взаимодействия между ионами металлов.

Исследования магнитных свойств комплексов **38** и **39** выявили наличие медленной релаксации намагниченности, вызванной поведением спинового стекла, которое одновременно является следствием как спиновых фрустраций в каждом многоядерном комплексе, так и дипольных взаимодействий между молекулами МОС (кратчайшие межмолекулярные расстояния Ni-Ni равны 13.54 и 10.34 Å для **38** и **39**, соответственно).

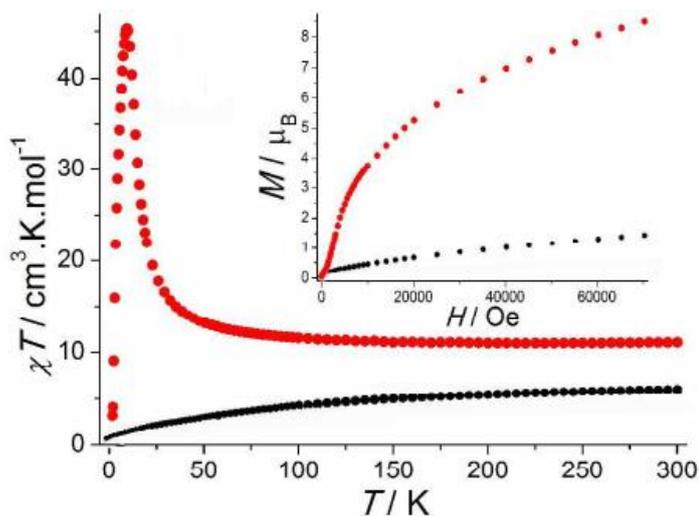


Рисунок 58. Магнитное поведение комплексов **38** и **39**: температурная зависимость  $\chi T$  для магнитного поля 1000 Э, чёрная линия **38**, красная **39**. Вставка: полевая зависимость намагниченности при 1.8 К.

В работе [124] описано семейство Ni-содержащих комплексов  $[(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Ni}_4\text{Na}_8(\text{O})_2$  **40**,  $[(\text{PhSiO}_2)_5]_2\text{Ni}_5(\text{NaOH})$  **41**,  $[(\text{PhSiO}_2)_7]_2\text{Ni}_2\text{Na}_{12}(\text{CO}_3)$  **42**,  $[(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Ni}_6$  **43**,  $[(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Ni}_4\text{Na}_4\text{K}_2(\text{OH})_2$  **44** и  $[(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Ni}_6\text{K}_{1.5}\text{Cs}_{0.5}\text{Cl}(\text{OH})$  **45** (рисунок 59). Соединение  $[(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Ni}_4\text{Na}_8(\text{O})_2$  **40** представляет собой искажённый многогранник призматического типа с металлическим центром  $\text{Ni}_4$  и двумя шестичленными лигандами  $[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_6$ . Комплекс  $[(\text{PhSiO}_2)_5]_2\text{Ni}_5(\text{NaOH})$  **41** имеет призматическую форму и содержит центральный пояс  $\text{Ni}_5$ . В центр структуры инкапсулирован анион  $\text{OH}^-$ , заряд которого скомпенсирован внешнесферным катионом  $\text{Na}^+$ . Комплекс **42** включает два гептамерных лиганда  $[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_7$  и только два иона  $\text{Ni}^{2+}$ , что приводит к формированию искаженной призматической геометрии с заметным сдвигом силесквioxановых фрагментов относительно друг друга. Десять ионов  $\text{Na}^+$  компенсируют суммарный заряд комплекса. Кроме того, комплекс **42** демонстрирует необычный эффект инкапсулирования крупной молекулы карбоната натрия, сформировавшейся за счет взаимодействия ионных фрагментов  $\text{O-Na}$  с  $\text{CO}_2$  воздуха. Внешнесферные ионы натрия силанолятных фрагментов способствуют также формированию необычной 3D структуры этого соединения в кристаллической упаковке. Ранее формирование 3D координационного полимера наблюдали только для Cu-MOC [125]. Призматический комплекс **43** характеризуется присутствием центрального пояса из шести ионов Ni(II), координированных двумя силесквioxановыми  $(\text{PhSiO}_2)_6$  лигандами. Структура комплекса  $[(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Ni}_4\text{Na}_4\text{K}_2(\text{OH})_2$  **44** близка к структуре комплекса **40**, и содержит два лиганда состава  $[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_6$ , координирующие центральный металлсодержащий  $\text{Ni}_4$  пояс. Внешнесферные ионы калия также способствуют формированию супрамолекулярной 1D геометрии этого соединения. Введение ионов  $\text{Cs}^+$  в структуру Ni(II)-фенилсилесквioxана также приводит к образованию одномерной супрамолекулярной организации в

кристаллической упаковке. Это было показано получением комплекса  $[(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Ni}_6\text{K}_{1.5}\text{Cs}_{0.5}\text{Cl}(\text{OH})$  **45**, который содержит шесть ионов никеля, координированных двумя шестичленными силоксановыми лигандами.

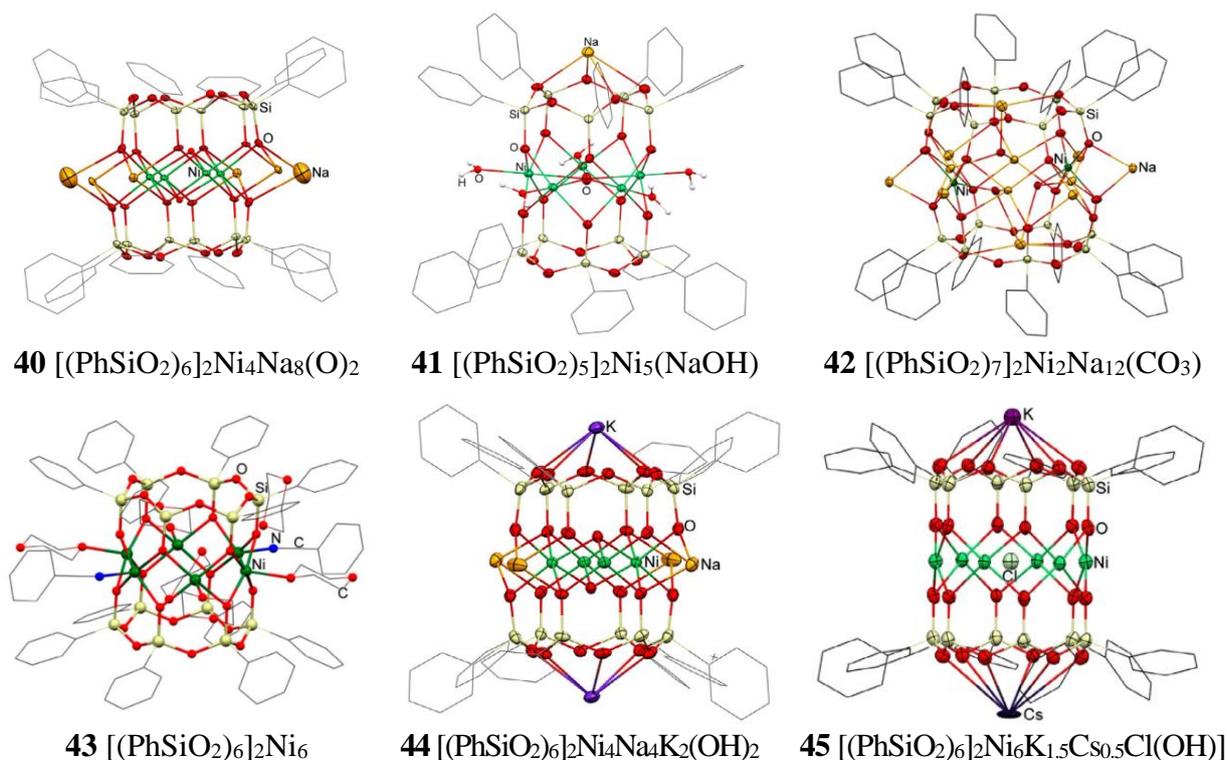


Рисунок 59. Структуры комплексов **40** - **45**.

Исследования магнитной восприимчивости соединений **40** – **45** представлены на рисунке 60. При комнатной температуре (300 К) все соединения, кроме **45**, имеют значения  $\chi T$ , соответствующие числу изолированных октаэдрических ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . При охлаждении до 150 К образцы **40**, **42** и **43** демонстрируют наличие плато значений  $\chi T$ , и дальнейшее отклонение от закона Кюри при большем охлаждении. Наблюдаемое отклонение указывает на доминирующие ферромагнитные взаимодействия между ионами  $\text{Ni}^{2+}$ . Были получены следующие максимальные значения  $\chi T = 9.23$  (6 К),  $3.68$  (8 К) и  $13.91$  (8.5 К)  $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  для **40**, **42** и **43**, соответственно. Для **40** и **43** максимальные значения  $\chi T$  ниже теоретически ожидаемых значений  $11.02 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  ( $S = 4$ ,  $g = 2.1$ ) и  $23.1 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  ( $S = 6$ ,  $g = 2.1$ ), рассчитанных исходя из ферромагнитных взаимодействий между всеми ионами никеля. Для более низкой температуры наблюдается резкое снижение  $\chi T$  для **40**, **42** и **43**, что может быть вызвано расщеплением в нулевом поле и / или межмолекулярными взаимодействиями.

Значение  $\chi T$  соединения **44** при комнатной температуре составляет  $4.04 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что немного ниже ожидаемого значения  $\chi T = 4.40 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  для четырех невзаимодействующих октаэдрических ионов  $\text{Ni}^{2+}$  с  $g = 2.1$ . При 60 К наблюдается минимальное значение  $\chi T = 3.25 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ , при дальнейшем охлаждении образца  $\chi T$  резко

увеличивается до значения  $5.87 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  при 8 К. Такое поведение отражает возникновение конкурентных антиферромагнитных и ферромагнитных взаимодействий внутри четырёхядерного комплекса, реализуемых различными магнитными путями.

Соединения **41** и **45** при комнатной температуре демонстрируют экспериментальные значения  $\chi T$  гораздо ниже ожидаемых для изолированных ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , что указывает на наличие антиферромагнитных взаимодействий. При охлаждении  $\chi T$  непрерывно уменьшается, достигая плато при 14 К для обоих соединений, а затем резко снижается при очень низкой температуре. Все исследованные соединения, кроме двухядерного соединения **42**, демонстрируют медленную релаксацию намагниченности (поведение спинового стекла).

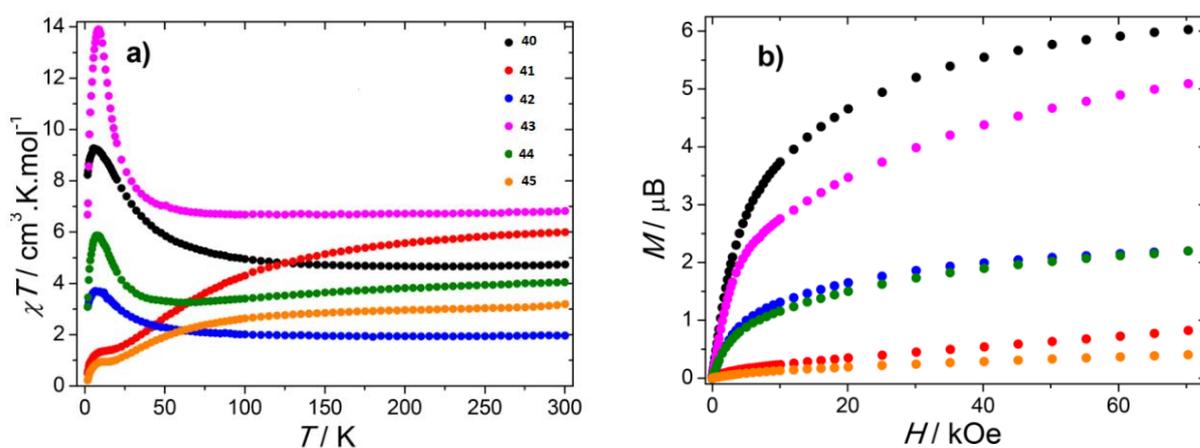


Рисунок 60. а) Температурная зависимость  $\chi T$  комплексов **40** – **45** в поле постоянного тока 1000 Э; б) полевая зависимость намагниченности при 1.8 К.

Таким образом, каркасные силсесквиоксаны на основе  $\text{Ni(II)}$  представляют собой семейство интересных молекулярных архитектур, проявляющих необычные магнитные свойства. Наиболее интересная особенность состоит в появлении медленной релаксации намагниченности. Значительное количество путей магнитного обмена с разными углами  $\text{Ni(II)-L-Ni(II)}$  через периферические силосанолятные лиганды и через центральные O или Cl создает конкуренцию между ферромагнитными и антиферромагнитными взаимодействиями, приводящую к появлению медленной релаксации намагниченности и поведению спинового стекла.

## Магнитные и люминесцентные свойства Ln – содержащих МОС

Полиядерные силесквиоксанные архитектуры, содержащие ионы  $\text{Ln}^{3+}$ , достаточно редки, несмотря на большой интерес к соединениям лантаноидов. Только за последние годы исследования комплексов лантаноидов приобрели огромную популярность благодаря исключительным магнитным и оптическим свойствам таких соединений. В этой главе рассматриваются два семейства полиэдрических силесквиоксанов с редкоземельными металлами, включающих либо циклические лиганды  $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$ , либо не полностью конденсированные кубановые лиганды [126].

В работах группы Жданова исследовано семейство соединений на основе макроциклических силесквиоксанных лигандов, с общей формулой  $\text{Na}_6\{[\text{PhSiO}_2]_8\text{Ln}_4(\mu^4\text{-O})[\text{O}_2\text{SiPh}]_8\} \cdot 10 \text{ EtOH} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ , для  $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$  **46**,  $\text{Gd}^{3+}$  **47**,  $\text{Dy}^{3+}$  **48** [127, а-б]. Комплексы обладают сэндвичевой архитектурой, включающей два фенилсилоксановых лиганда, между которыми находится центральный пояс, включающий четыре иона ( $\text{Nd}^{3+}$  в **46**,  $\text{Gd}^{3+}$  в **47** и  $\text{Dy}^{3+}$  в **48**) (рисунок 61). Каждый ион металла координирован шестью атомами кислорода и обладает тригональнопризматическим координационным окружением. Комплексы также содержат инкапсулированный атом кислорода, играющий роль дополнительного стабилизирующего  $\mu^4\text{-O}^{2-}$  мостика. Шесть ионов  $\text{Na}^+$  дополняют внешнюю координационную сферу комплекса, четыре из них координированы силесквиоксанными макроциклами.

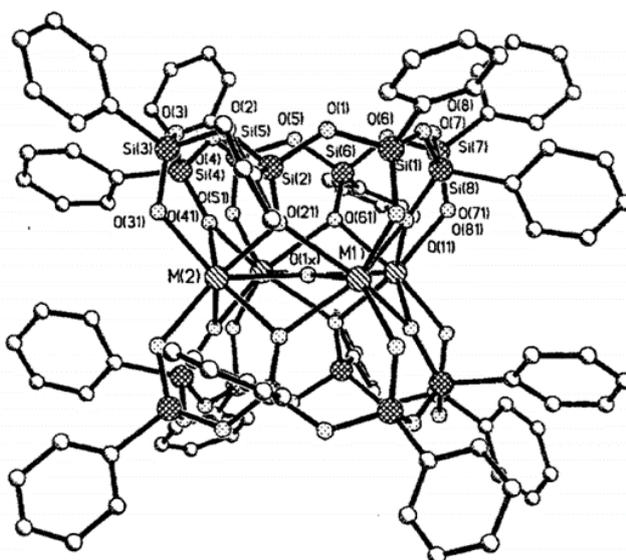


Рисунок 61. Общая структура комплексов  $\text{Na}_6\{[\text{PhSiO}_2]_8\text{Ln}_4(\mu^4\text{-O})[\text{O}_2\text{SiPh}]_8\} \cdot 10 \text{ EtOH} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  **46** - **48**.

Длины связи  $\text{Ln-t-O}_{\text{Ln}}$  ( $\text{t-O}_{\text{Ln}}$  – периферийные атомы кислорода) составляют 2.328 – 2.359 Å для **46**, 2.26 – 2.33 Å для **47** и 2.26 – 2.28 Å для **48**, а длина связи  $\text{Ln-}\mu^4\text{-O}^{2-}$  ( $\mu^4\text{-O}^{2-}$  – центральный атом кислорода) равна 2.401 – 2.438 Å для **46**, 2.32 – 2.42 Å - для **47** и 2.33 – 2.34

Å – для **48**. Углы Ln-O-Ln в работе не описаны, магнитные свойства вышеуказанных комплексов также не были изучены. В статье [128] обсуждаются магнитные свойства комплекса  $\text{Na}_6\{[\text{PhSiO}_2]_8\text{Nd}_4(\mu_4\text{-O})[\text{O}_2\text{SiPh}]_8\} \cdot 10 \text{ EtOH} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  **46**. Измерение магнитной восприимчивости показало значение  $\mu_{\text{эфф}} = 6.42 \text{ мВ}$ , которое близко к значению, соответствующему шести неспаренным электронам ( $\mu_{\text{эфф теор}} = 6.93 \text{ мВ}$ ). Полученные данные интерпретированы как наличие косвенных Nd-Nd взаимодействий.

Комплекс  $\text{K}_5\{[\text{VinSiO}_2]_8\text{La}_4(\mu^4\text{-OH})[\text{O}_2\text{SiVin}]_8\} \cdot (n\text{-BuOH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **47** (рисунок 62, слева) [129] характеризуется трехмерной структурой, реализованной посредством контактов с участием внешних сферных ионов  $\text{K}^+$  (рисунок 62, справа).

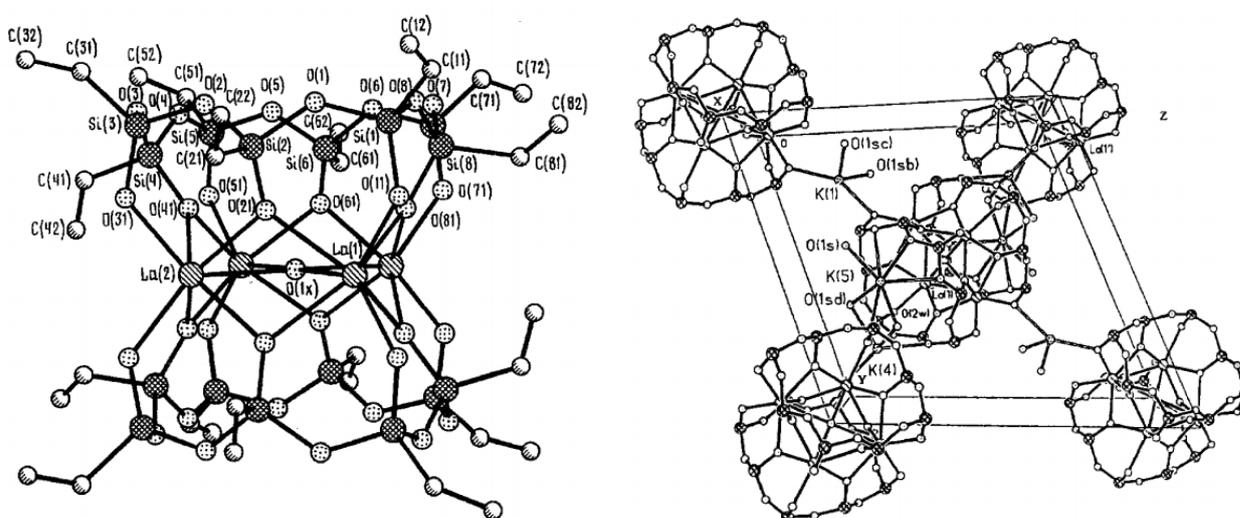


Рисунок 62. Структура комплекса  $\text{K}_5\{[\text{VinSiO}_2]_8\text{La}_4(\mu^4\text{-OH})[\text{O}_2\text{SiVin}]_8\} \cdot (n\text{-BuOH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **47** (слева); упаковка комплекса **47** (справа).

Центральный фрагмент, включающий  $\mu^4\text{-OH}^-$  мостик, обладает плоскоквдратной геометрией, с длинами связей La-O(H) в диапазоне 2.62 – 2.73 Å, и значениями углов La-(H)-La в диапазоне 89.8 – 90.2 °. Длина связи La-O<sub>La</sub> близка к сумме радиусов ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$  со средним значением 2.48 Å [130]. Магнитные свойства этого комплекса не изучались.

К другому семейству Ln-содержащих соединений относятся соединения, содержащие не полностью конденсированные кубановые силсесквиоксаны (рисунок 63), [131, а-в]. В целом, такие соединения являются универсальными лигандами, образующими комплексы с щелочными [132, а-д], переходными [133, а-б] и редкоземельными [134, а-г] металлами. В то же время отмечалось, что исследования в области силсесквиоксановых производных редкоземельных металлов часто сопровождаются трудностями с кристаллизацией и характеристикой этих соединений [135].

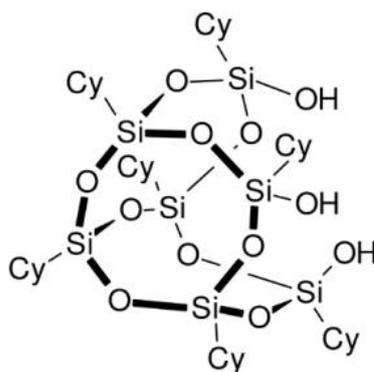


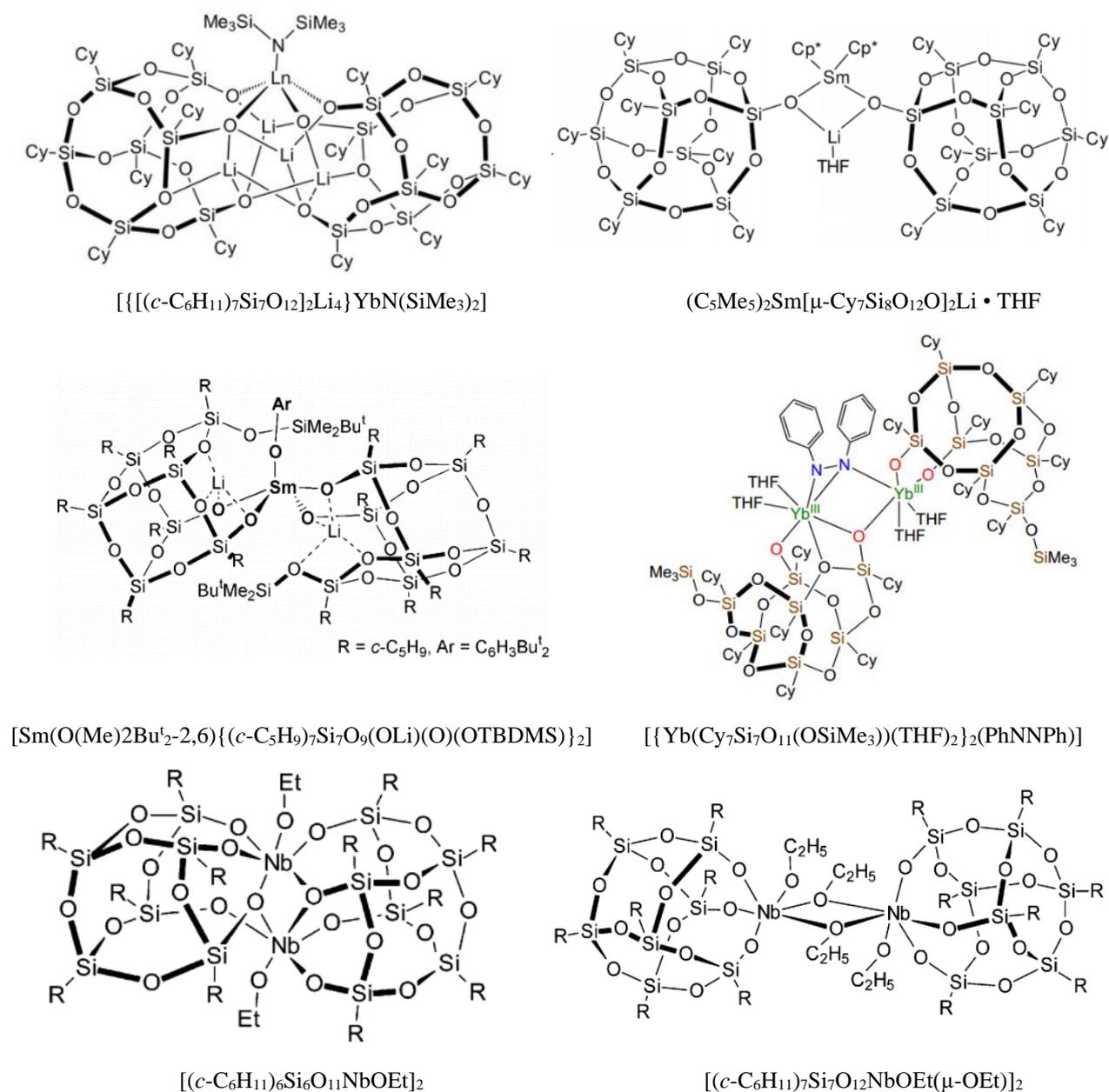
Рисунок 63. Структура силсесквиоксанового лиганда с тремя силинольными группами (Cy - циклогексан).

Первый пример лантаноидсодержащего силсесквиоксана, полученного по реакции силантриола  $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  с  $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ , упоминается в работе [136]. Было выделено аморфное соединение, изученное с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии. Группа Аспиналла получила соединения с другими  $\text{Ln}^{3+}$  ионами:  $[(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{Ln}(\text{THF})_n]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Eu}$  и  $\text{Yb}$ ) и  $[(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{Ln}(\text{PMDTA})]$  (PMDTA = пентаметилдиэтилентриамин,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Yb}$ ) [137].



Рисунок 64. Структуры комплексов  $[(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{Ln}(\text{THF})_n]$  (слева) и  $[(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{Ln}(\text{PMDTA})]$  (справа).

Другое семейство металлосилсесквиоксановых комплексов на основе непольностью конденсированных силсесквиоксанов было разработано группой Эдельмана. Комплексы характеризуются присутствием двух кубановых лигандов в структуре:  $[\{(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\}_2\text{Li}_4\} \text{YbN}(\text{SiMe}_3)_2]$  **48** [138],  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}[\mu\text{-Cy}_7\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{O}]_2\text{Li} \cdot \text{THF}$  **49** [139],  $[\text{Sm}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Bu}^t\text{-2,6})\{(c\text{-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OLi})(\text{O})(\text{OTBDMS})\}_2]$  (TBDMS = *трет*-бутилдиметилсилилтрифторметансульфонат) **50** [140],  $[\{\text{Yb}(\text{Cy}_7\text{Si}_7\text{O}_{11}(\text{OSiMe}_3))(\text{THF})_2\}_2(\text{PhNNPh})]$  **51** [141],  $\text{Nb}(\text{III}) [(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_6\text{Si}_6\text{O}_{11}\text{NbOEt}]_2$  **52** и  $[(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{NbOEt}(\mu\text{-OEt})_2]$  **53** [142] (рисунок 65). Все комплексы охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, но их свойства не изучались.

Рисунок 65. Структуры комплексов **48** - **53**.

В работе [143] описан тетраядерный комплекс  $\{[(i-C_4H_9)_7(Si_7O_{12})Nd]_4NaCl\}$  **54** (рисунок 66). Комплекс **54** включает четыре атома Nd, каждый из которых координационно связан с пятью атомами кислорода силсесквиоксанового лиганда. В центре комплекса расположен ион  $Cl^-$ , который образует координационные связи с четырьмя ионами Nd (расстояние Nd-Cl = 2.5742 Å). Таким образом, каждый ион Nd координирован с шестью атомами, образуя искаженный октаэдр. Функциональные свойства этого комплекса также не изучались.

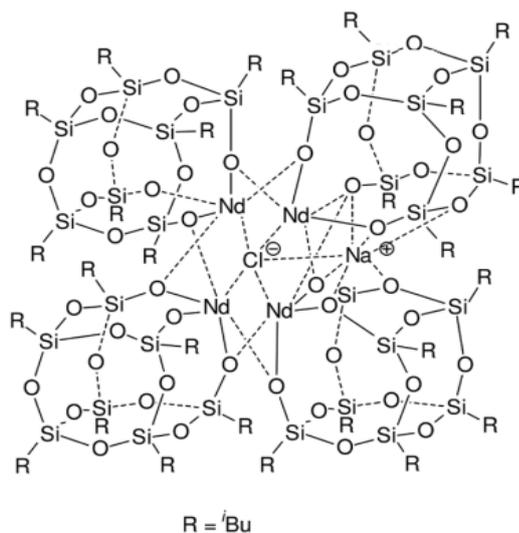


Рисунок 66. Структура комплекса  $\{[(i-C_4H_9)_7(Si_7O_{12})Nd]_4NaCl\}$  **54**.

В статье [144] описан ассиметричный биметаллический комплекс  $(c-C_6H_{11})_{21}Si_{21}O_{36}(SiMe_3)Er_2(THF)_2Li_4Cl_2$  **55**. Структура **55** состоит из трех силсесквиоксановых лигандов, координированных двумя ионам  $Er^{3+}$  и четырьмя ионами  $Li^+$  (рисунок 67). Примечательно, что один из лигандов представляет собой дианион из-за функционализации Si-OH группы триметилсилилом. Образование этого лиганда можно объяснить присутствием в реакционной смеси гексаметилдисилазана  $HN(SiMe_3)_2$ , который образуется при металлизации  $(c-C_6H_{11})_7Si_7O_9(OH)_3$  при помощи  $LiN(SiMe_3)_2$ . Координационное окружение ионов лития различно; два из них,  $LiO_4$  и  $LiO_2Cl_2$ , являются тетракоординированными, а два других - пентакоординированными ( $LiO_5$  и  $LiO_4Cl$ ).

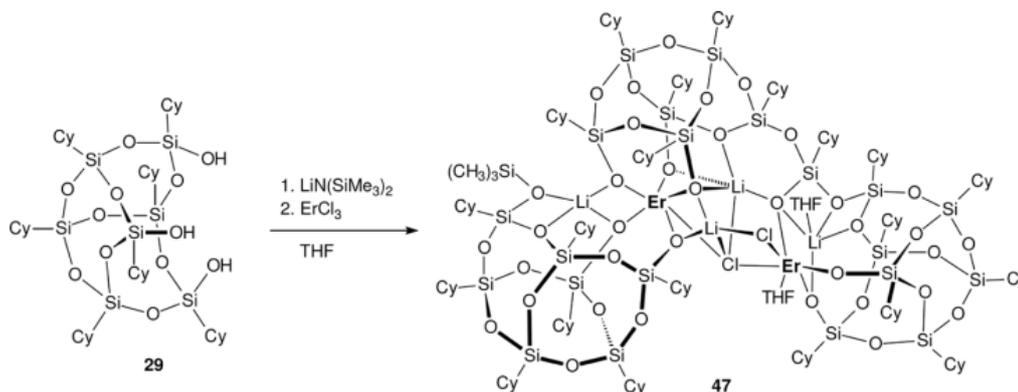


Рисунок 67. Структура комплекса  $(c-C_6H_{11})_{21}Si_{21}O_{36}(SiMe_3)Er_2(THF)_2Li_4Cl_2$  **55**.

В публикации [145] описан Eu-комплекс **58**, полученный взаимодействием безводного  $EuCl_3$  и раствора триэтиламина с гептаизобутилсилантриолом (рисунок 68). Полученное соединение было охарактеризовано физико-химическими методами анализа, но структура комплекса не была установлена РСА.

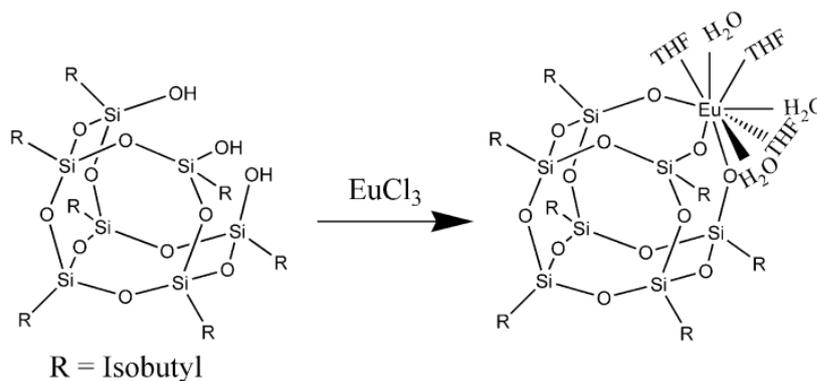


Рисунок 68. Схема синтеза  $\text{Eu}^{3+}$ -содержащего кубанового силсесквиоксана **58**.

Изучение фотолюминесцентных свойств **58** проводилось в растворе хлороформа (рисунок 69). Были получен спектр возбуждения при  $\lambda_{em} = 615$  нм с широкой полосой поглощения от 250 до 350 нм ( $\lambda_{max} = 320$  нм) и узкими пиками, характерными для электронных  $4f^6$  переходов иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Два спектра поглощения были получены при  $\lambda_{ex} = 320$  нм и 395 нм. Были отмечены характерные для иона  $\text{Eu}^{3+}$  переходы для двух волн возбуждения  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ .

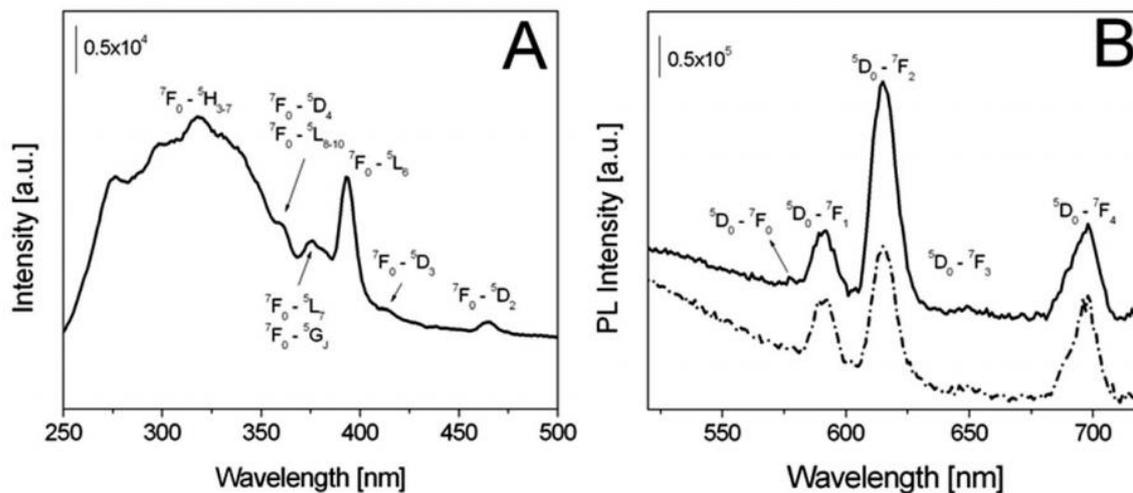


Рисунок 69. Спектры возбуждения и излучения для  $\text{Eu}^{3+}$ -содержащего кубанового силсесквиоксана **58**.

В работе [146] был получен  $\text{Eu}^{3+}$ -комплекс **59**, без исследования его структуры методами РСА (рисунок 70).

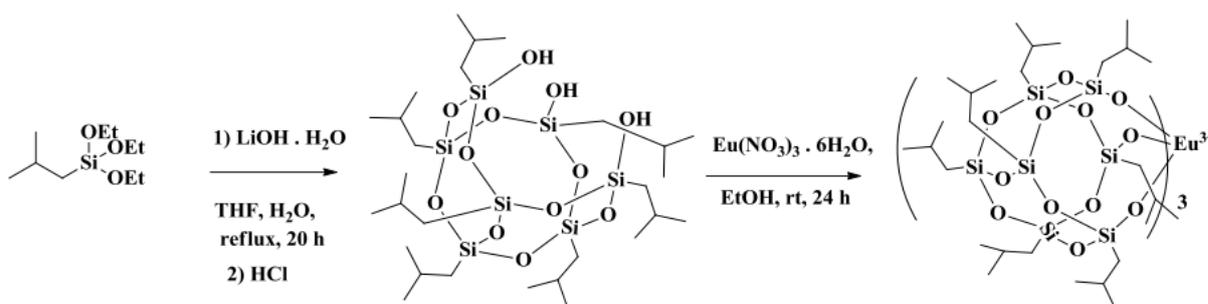


Рисунок 70. Схема синтеза  $\text{Eu}^{3+}$ -содержащего кубанового силесквиоксана **59**.

В спектре возбуждения **59** (рисунок 71) при 618 нм наблюдались широкие полосы с центром около 360 нм [147]. Спектры излучения **59**, полученные при 466, 395 и 363 нм, коррелируют с характеристическим излучением иона  $\text{Eu}^{3+}$  (558, 581, 592, 619 и 690 нм). Из спектра наиболее чувствительным является переход  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ , что указывает на низкую симметрию иона европия в комплексе.

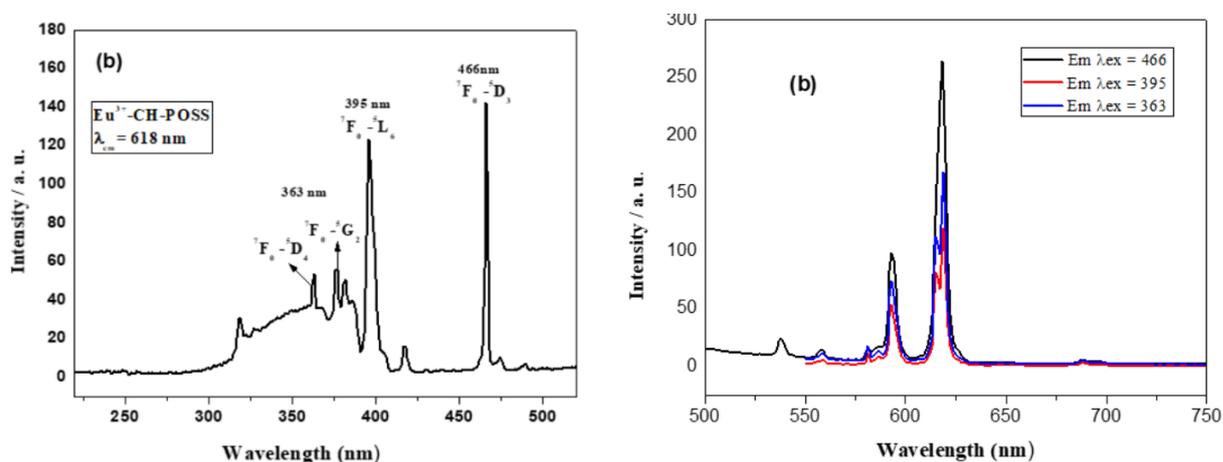


Рисунок 71. Спектры возбуждения и излучения для  $\text{Eu}^{3+}$ -содержащего кубанового силесквиоксана **59**.

К настоящему времени в литературе были описаны только два семейства МОС на основе лантанидов (содержащие либо циклические, либо кубановые силесквиоксанные лиганды). При этом магнитные свойства этих соединений не исследовались. В свою очередь, известны только две публикации, в которых обсуждалось фотолюминесцентное поведение одноядерных  $\text{Eu}^{3+}$  МОС, но кристаллическая структура этих соединений не была установлена. Тем не менее, описанные примеры МОС, содержащие различные ионы лантаноидов, позволяют предположить возможность синтеза multifunctional соединений, одновременно проявляющих магнитные и люминесцентные свойства.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было показано в обзоре литературы, сил- и гермесквioxановые лиганды представляют собой эффективный инструмент в дизайне металлопроизводных каркасного строения. Важно отметить, что для каркасных сесквиоксанов, содержащих ионы ряда переходных металлов (Cu(II), Fe(III)) недавно была отмечена высокая каталитическая активность в востребованной реакции получения амидов (структурных компонент ~25% существующих лекарственных препаратов). Каркасные металлосесквиоксаны также высокоактивны в гомогенной окислительной функционализации углеводородов (алканов, аренов, спиртов), при этом достижимы и высокие выходы продуктов окисления, и проведение реакций окисления региоселективным образом.

С другой стороны, в самое последнее время каркасные металлосесквиоксаны, включающие ионы металлов с высокой магнитной анизотропией (Co(II), Ni(II), Fe(III)) позволили впервые для этого типа соединений зарегистрировать эффект замедленной релаксации намагниченности по типу спинового стекла, либо по типу одномолекулярных магнитов.

Исследование синтеза каркасных металлокомплексов, содержащих германийсесквиоксановые лиганды, к началу представленной работы было представлено единственной публикацией нашей группы. Показанное в этой работе кардинальное отличие структуры гермесквioxановых металлокомплексов от ранее описанных каркасных металлосилсесквиоксанов продемонстрировало существенный потенциал использования германийсесквиоксановых лигандов для получения новых типов металлопроизводных.

В свою очередь, исследования особенностей самосборки каркасных металлосесквиоксанов, управляемых дополнительными органическими лигандами, в предыдущие годы были выполнены на очень ограниченном количестве примеров. В тоже время, это направление безусловно представляет интерес как удобный подход к получению принципиально новых архитектур каркасных продуктов за счет совместного действия лигандов органического и элементоорганического типов. В свою очередь, использование подобных гетеролептических металлокомплексов в катализе привлекательно за счет дополнительной стабилизации каталитически активной частицы органическими лигандами.

В контексте магнитного поведения металлосесквиоксанов, весьма перспективным направлением является исследование лантанидных производных этого семейства. С одной стороны, высокая магнитная анизотропия ионов лантаноидов позволяет ожидать проявления их сесквиоксановыми комплексами необычных магнитных эффектов. С другой стороны, как также отмечено в обзоре литературы, семейство описанных к моменту начала настоящей

диссертации лантаноидсесквиоксанов оставалось весьма ограниченным и их исследование сводилось к дискуссии об особенностях синтеза и структуры (без детального исследования свойств). К целям представляемого диссертационного исследования относятся и исследования фотофизических свойств каркасных сесквиоксанов, также оставшихся практически неизученными к настоящему моменту времени.

## Глава 1. Особенности синтеза Cu-содержащих каркасов

### 1.1. Соединения, включающие структурный фрагмент $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$

Для получения широкого круга медьсодержащих силсесквиоксанов (как было показано в обзоре литературы, эти соединения обладают высокой каталитической активностью), мы были заинтересованы в исследовании различных факторов управления структурой каркасных продуктов. На первом этапе предполагалось изучение влияния стерических факторов, вносимых различной природой органического заместителя при атоме кремния силсесквиоксанового фрагмента. В качестве объектов, обладающих меньшей стерической загруженностью при формировании каркасных соединений, были выбраны метилсилсесквиоксаны, в качестве более стерически затрудненных объектов – фенилсилсесквиоксаны.

Стоит упомянуть, что количество примеров медьметилсилсесквиоксанов, известных к началу настоящего исследования, было весьма небольшим [96, 148] Тем не менее, некоторые из этих результатов продемонстрировали существенные перспективы использования метилсилсесквиоксановой структурной матрицы (ввиду получения необычных высококластерных соединений, в частности, окта-[148] либо дека-[96] ядерных). Наиболее интересным примером стоит считать октаядерный продукт  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_8(\text{DMF})_9] \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ , **60**, включающий во внутреннюю полость призматического продукта инкапсулированную молекулу пиразина [149]. Возможность более широкого развития этого подхода - получения призматических каркасных соединений с большей, в сравнении с классической (гексаядерной) нуклеарностью, за счет эффектов инкапсулирования различных координирующих агентов обсуждается в следующем разделе.

### 1.1.1. Исследование реакций самосборки в присутствии сольватирующих лигандов (диметилсульфоксида и диметилформамида)

Наиболее вероятным механизмом образования высококластерного соединения  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_8(\text{DMF})_9]$  **60** в присутствии пиразина является специфическая координация азотными центрами пиразина ионов меди в двух металлосилесквioxановых «строительных блоках» [147]. Таким образом, расстояние между координируемыми ионами меди ( $7.96 \text{ \AA}$ ) определяет размер формируемого каркасного соединения. Обратим внимание на величину угла Si-Si-Si (измеряемого для трех соседних атомов кремния в силесквioxановом фрагменте), а именно, на тот факт, что в структурном фрагменте, включающем два соседних металлосилесквioxановых компонента (рисунок 72), величина этого угла близка к  $124.7^\circ$ . Это значение весьма близко к величине внутреннего угла в правильном шестиугольнике ( $120^\circ$ ). Можно сделать вывод, что только присутствие дополнительного координирующего лиганда (пиразина) позволяет сформировать октаядерный каркас вместо ожидаемого гексаядерного.

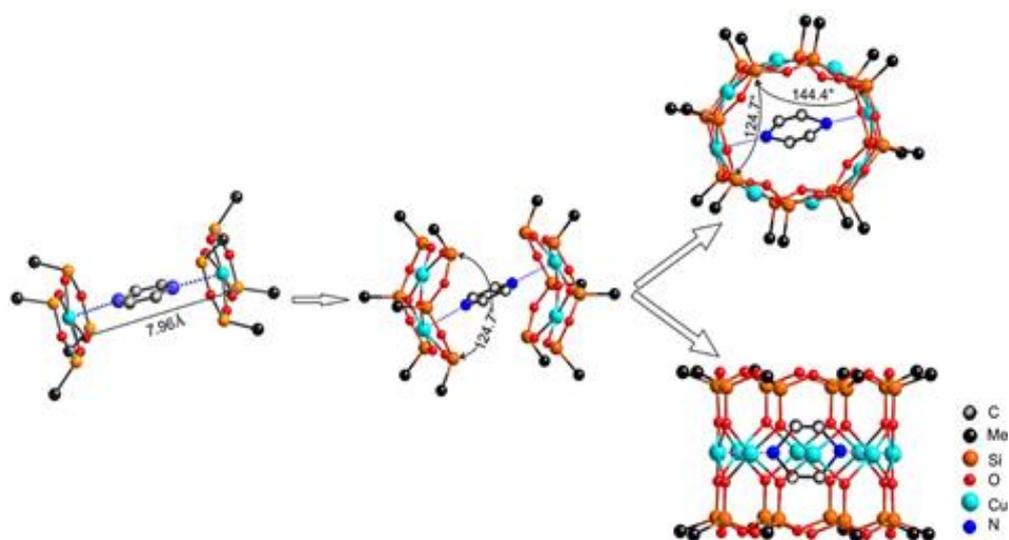


Рисунок 72. Схема синтеза соединения  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_8(\text{DMF})_9]$  **60**.

Представляло интерес дальнейшее исследование особенностей самосборки метилзамещенных медьсилесквioxанов и возможности использования других типов мостиковых лигандов, теоретически способных вызывать схожий «расширяющий» эффект. Было исследовано поведение диметилсульфоксида в качестве возможного агента для получения высококластерных производных. Выбор ДМСО основан на следующих перспективных свойствах: это соединение может выступать и в качестве среды для синтеза, и в качестве координирующего лиганда при кристаллизации. С другой стороны, поведение

диметилсульфоксида как лиганда может быть двояким – (а) ДМСО может играть роль «истинного» мостикового лиганда, за счет координации ионов металла по обоим центрам диметилсульфоксида (атомам серы и кислорода), либо (б) ДМСО может координировать два металлических центра, используя только атом кислорода (рисунок 73) [150, а-б].

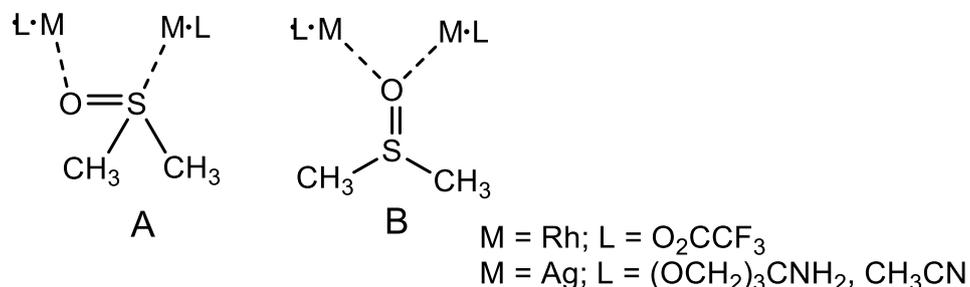


Рисунок 73. Упрощенная схема координации двух атомов металла диметилсульфоксидом, Rh [150, а] или Ag [150, б].

В качестве метода синтеза была использована реакция взаимодействия метилтриметоксисилана с гидроксидом натрия в растворе этанола с последующей обменной реакцией с хлоридом меди(II) в среде ДМСО (рисунок 74). Кристаллизация фильтрата позволила выделить нонаядерный комплекс  $[(MeSiO_{1.5})_{18}(CuO)_9][DMSO]$  **61** с выходом 44%. Полученное соединение является первым примером призматического силсесквиоксана, содержащего нечетное количество ионов меди. Кроме того, этот продукт вообще является первым примером девятиядерного металлосилсесквиоксана.

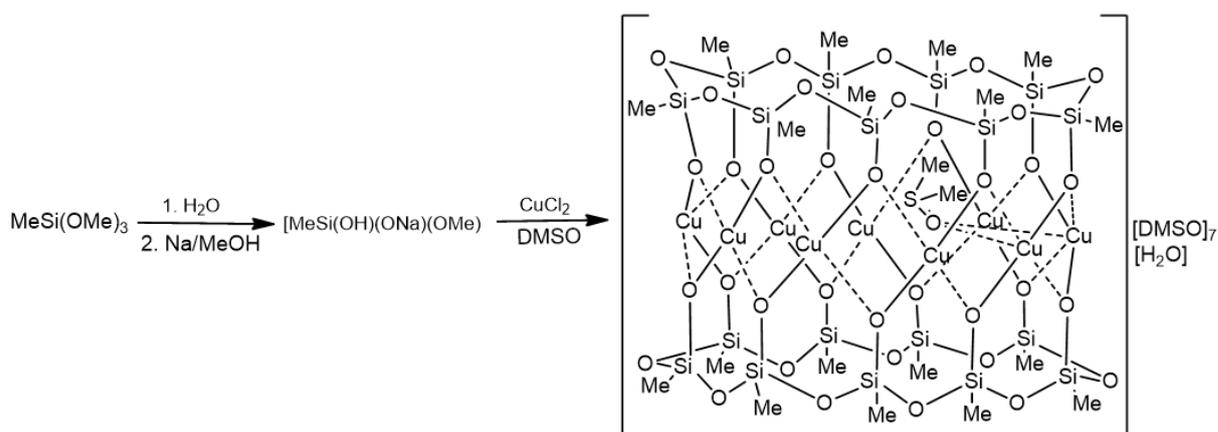


Рисунок 74. Схема синтеза комплекса  $[(MeSiO_{1.5})_{18}(CuO)_9][DMSO]$  **61**.

Исследование монокристаллов соединения **61** методами рентгеноструктурного анализа позволило установить его призматическую каркасную структуру, также включающую координирующие молекулы ДМСО и воды. Главной особенностью структуры является инкапсулирование молекулы ДМСО внутренней полостью каркаса. При этом ДМСО координирует два иона меди обоими центрами – атомами кислорода и серы (по аналогии с

принципом, показанным на рисунок 73, А). В свою очередь, атом кислорода координационно связан с двумя соседними ионами меди, то есть параллельно реализуется и механизм, показанный выше на рисунке 82, В. Такая координация ионов меди и ДМСО способствует специфической ориентации двух соседних металлосилесквиоксановых фрагментов, которые располагаются под углом  $138.2^\circ$  друг к другу. Это значение близко к величине внутреннего угла правильного девятиугольника ( $140^\circ$ ), что оправдывает формирование нонаядерного продукта (рисунок 75).

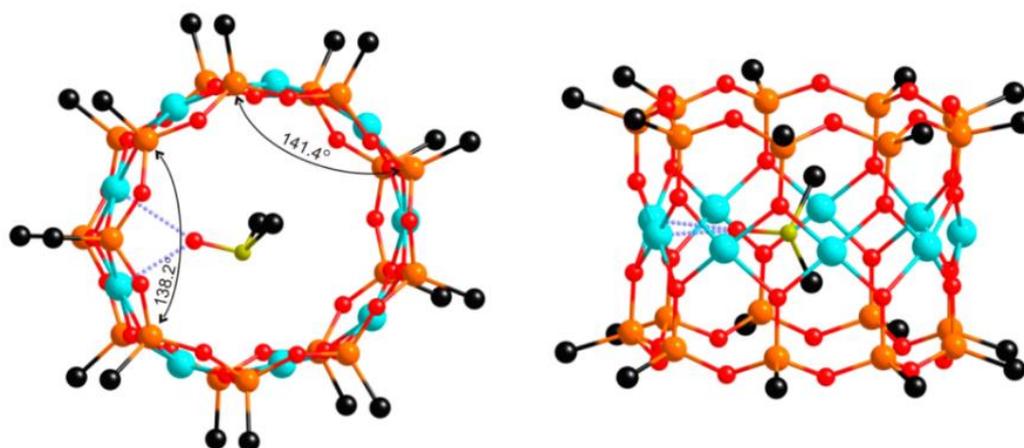


Рисунок 75. Координация молекулы ДМСО в комплексе **61**: вид сверху (слева), вид сбоку (справа).

Центральный (металлсодержащий) пояс комплекса **61** имеет состав  $\text{Cu}_9\text{O}_{18}$ , каждый атом кислорода является  $\mu^2$ -мостиковым для двух ионов меди. Также каждый атом меди координирует одну дополнительную сольватную молекулу, с реализацией квадратно-пирамидальной геометрии. Среднее расстояние Cu-Cu в соединении равно  $2.869 \text{ \AA}$ , а расстояние между противоположными атомами меди (то есть внутренний диаметр комплекса) составляет  $8.229 \text{ \AA}$ . Координационная связь Cu-S составляет  $3.412 \text{ \AA}$ . Примечательно, что координационное окружение ионов меди значительно отличается. Пять атомов меди координируют внешнесферные сольватные молекулы ДМСО, три атома меди связаны с инкапсулированной молекулой ДМСО, наконец, девятый атом ион координирует внешнесферную сольватную молекулу воды. Ион меди, координирующий молекулу воды, расположен между ионами меди, координирующими инкапсулированную молекулу ДМСО. Эта конструкция приводит к реализации необычной кристаллической упаковки в виде системы шестеренок (рисунок 76).

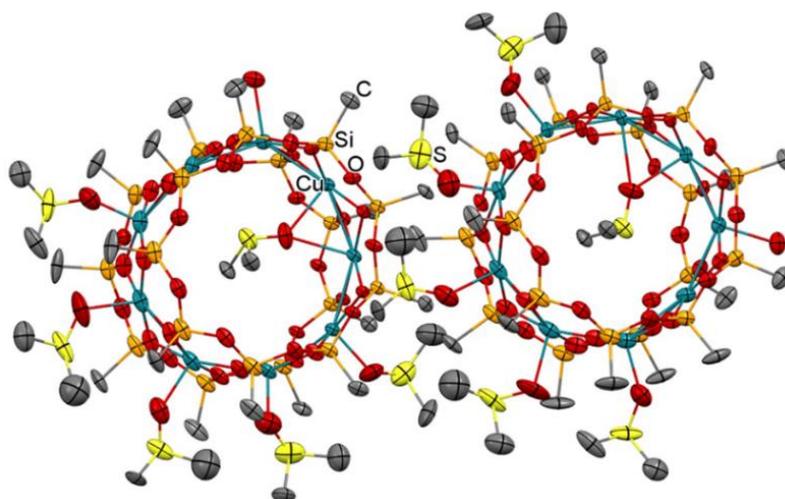


Рисунок 76. Расположение двух соседних молекул Cu(II) -силсесквиоксана **61** в кристаллической упаковке.

Был проведён аналогичный синтез с заменой ДМСО на диметилформамид (сольватирующий лиганд, склонный к координации только по кислородному атому). Эта реакция позволила выделить призматический комплекс гораздо более распространенной нуклеарности – гексаядерное соединение  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \cdot 6\text{DMF}$  **62** с выходом 50% (рисунок 77). Таким образом, можно отметить, что присутствие в реакционной системе соединения, способного выполнять роль линкера (ДМСО, пиразин) способно принципиально влиять на архитектуру металосесквиоксановых комплексов. В противном случае реализуется сборка классических гексаядерных соединений.

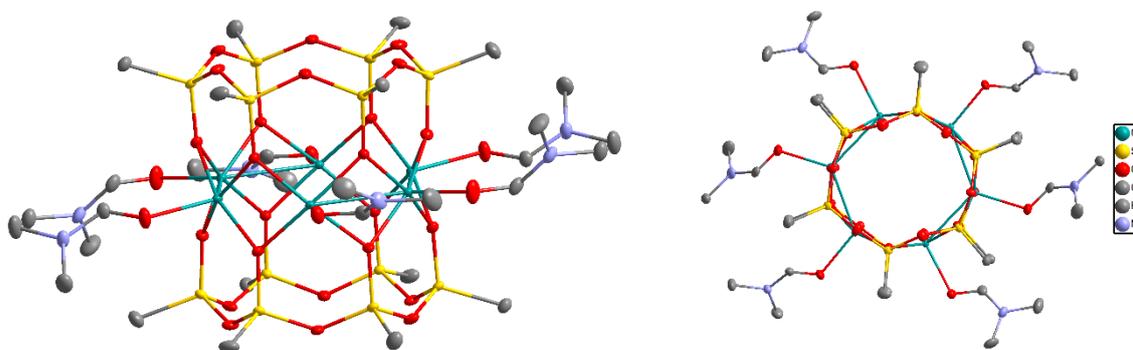


Рисунок 77. Структура комплекса  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \cdot 6\text{DMF}$  **62**.

Применение других типов возможных мостиковых лигандов (дикарбоновых кислот, соединений ряда 2,2'-бипиридина) при самосборке медьметилсилсесквиоксанов не привело к выделению кристаллических продуктов. В этой связи для получения других примеров Cu-содержащих силсесквиоксанов были использованы хелатирующие бидентатные N,N-лиганды. Результаты этого цикла работы обсуждаются в следующем разделе.

### 1.1.2. Исследование реакций самосборки в присутствии хелатирующих N,N-лигандов (1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина)

В предыдущие годы различные научные группы доказали эффективность использования различных органических лигандов (например, карборана [151], ацетилацетона [152], трициклогексилфосфина [153], циклооктена [154], силиламида [155]) для получения гетеролептических силескквиоксановых металлопроизводных. Стоит отметить, что во всех вышеуказанных работах в качестве синтетического подхода используется следующий – на первой стадии синтеза получают комплекс металла с соответствующим лигандом. В дальнейшем этот комплекс вводится в реакцию с силескквиоксановым реагентом. В рамках изучения особенностей самосборки метилзамещенных медьсилескквиоксанов в нашей работе был использован принципиально другой подход – органический лиганд вводился в реакцию в качестве «независимого» реагента, а не в составе приготовленного комплекса металла. По замыслу работы, это синтетическое решение должно было более полно раскрывать координирующий потенциал органических лигандов и, соответственно, оказывать большее влияние на строение возникающих металлосилескквиоксановых комплексов. Для проверки эффективности этого метода были использованы популярные бидентатные N,N-лиганды (1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридин).

На первом этапе была изучена реакция получения метилсилескквиоксана меди(II) в условиях одновременного присутствия в реакционной смеси двух разных лигандов: мостикового ДМСО и хелатирующего 1,10-фенантролина (рисунок 78). В ходе синтеза с выходом 27% был получен гексаядерный продукт состава  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{HO}_{0.5})_{3.33}(\text{CuO})_6(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{CH}_3\text{COO}_{0.5})_{0.67}(\text{CuO})_6(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 4\text{DMSO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  **63**. Рентгеноструктурные исследования **63** показали, что при формировании каркасной структуры этого соединения значительно большее участие принимают фенантролиновые лиганды, непосредственно координирующие два из шести ионов меди продукта. В свою очередь, молекулы ДМСО играют только роль сольватов. Соединение **63** - первый пример каркасного металлосилескквиоксана, содержащего фенантролиновые лиганды.

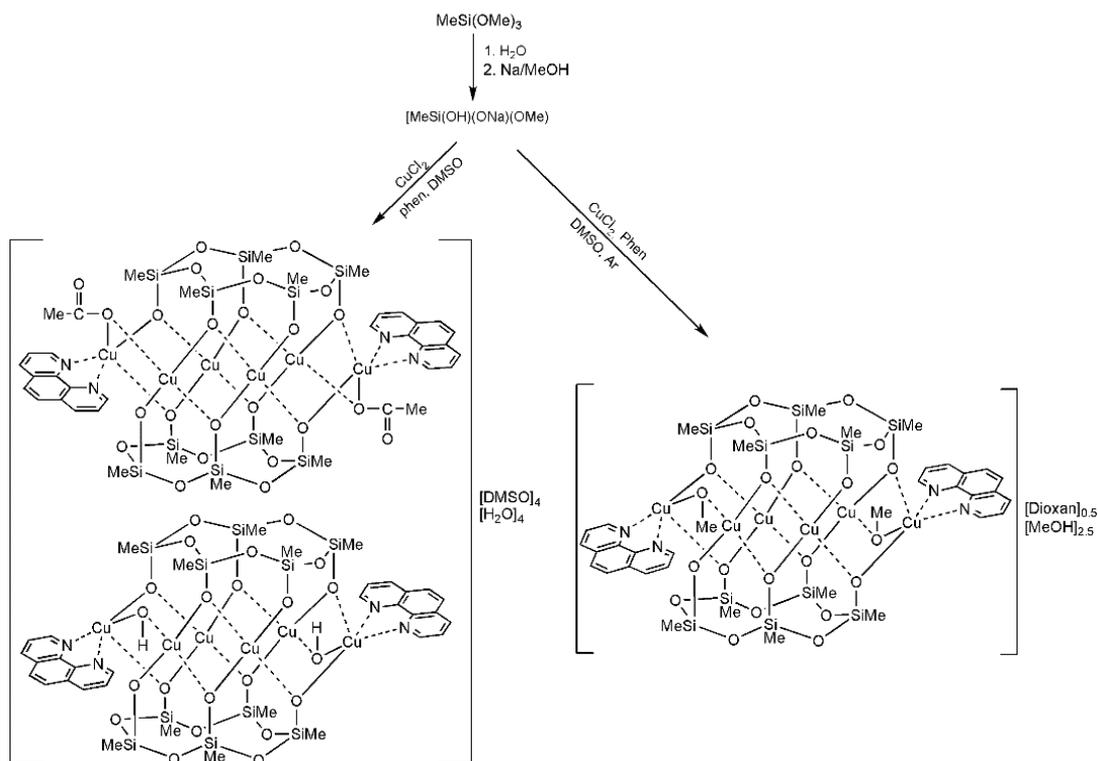


Рисунок 78. Схема синтеза комплексов

$[(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{HO}_{0.5})_{3.33}(\text{CuO})_6(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{CH}_3\text{COO}_{0.5})_{0.67}(\text{CuO})_6(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 4\text{DMSO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  **63** (слева)  
 и  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{MeO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 2.5\text{MeOH}$  **64** (справа).

Сравнивая структурные различия между продуктами **60** и **63**, отметим, что обе структуры содержат два циклических силоксанолятных лиганда  $[(\text{MeSi}(\text{O})\text{O})]_n$  ( $n = 8$  для **60**,  $n = 5$  для **63**) и находящийся между ними металлоксидный “пояс”. В свою очередь, в составе комплекса **63** отмечены два практически линейных медьсодержащих тримерных фрагмента (среднее расстояние Cu-Cu составляет 3.122 Å). Примечательно, что двенадцать положительных зарядов (от шести ионов Cu(II), входящих в структуру **63**) не могут быть скомпенсированы десятью отрицательными зарядами, вносимыми двумя пентамерными лигандами  $[(\text{MeSi}(\text{O})\text{O})]_5$ . В структуре **63** отмечены два типа зарядокompенсующих групп (это явление связано с присутствием двух типов комплекса в составе совместного кристалла, **A** и **B**) (рисунок 79). В структуре типа **A** компенсация зарядов достигается за счет присутствия двух гидроксильных групп, также участвующих в координации двух противоположащих ионов меди. В структуре типа **B** роль зарядокompенсующих гидроксильных фрагментов играют две ацетоксигруппы. Следует отметить, что ацетат-содержащие компоненты не были использованы при синтезе соединения **63**. Наиболее вероятно, что ацетоксигруппы образовались при окислении молекул этанола кислородом воздуха, катализируемое ионами меди.

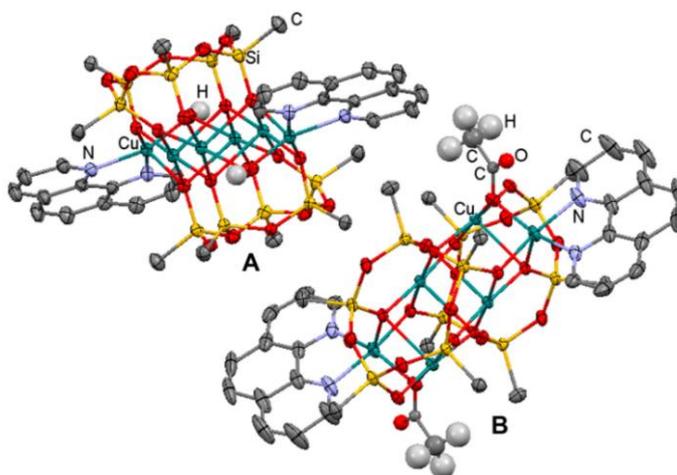
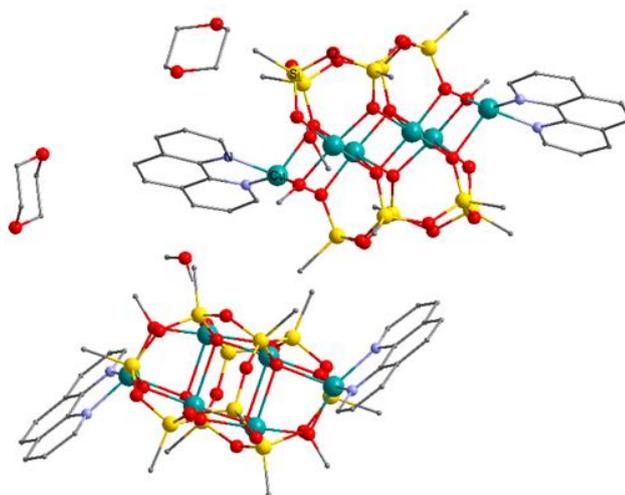


Рисунок 79. Структура комплекса



Для исследования влияния кислорода воздуха на процесс формирования каркасных медьсилесеквиоксанов, был воспроизведен синтез комплекса **63** в инертной среде. Однако выделить кристаллический продукт в той же системе растворителей (этанол/ДМСО) не удалось. В свою очередь, при использовании системы 1,4-диоксан/метанол с выходом 82% был получен аналогичный комплекс  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{MeO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 2.5\text{MeOH}$  **64** (рисунок 80). Как видно, в этом случае в качестве зарядокompенсующих групп выступают два метокси-фрагмента (метанол использовали в качестве среды для реакции). Таким образом, можно подчеркнуть, что проведение синтеза в инертной среде позволяет подавить протекание побочных окислительных процессов.

Рисунок 80. Структура  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{MeO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 2.5\text{MeOH}$  **64**.

На втором этапе работы были проведены дополнительные исследования синтеза аналогов соединения **63** в отсутствие сильнокоординирующего растворителя ДМСО. Это позволяет наиболее корректно оценить влияние бидентатного азотного лиганда на процесс

формирования каркасных структур комплексов. Были проведены параллельные реакции синтеза медьметилсилсесквиоксана, отличающиеся загрузками 2,2'-бипиридина. Были выделены два типа кристаллических продуктов,  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{MeO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 2\text{MeOH}$  **65**, и  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 3\text{EtOH}$  **66**, с выходами 20% и 16% соответственно (рисунок 81). Структуры соединений были установлены с помощью рентгеноструктурных исследований.

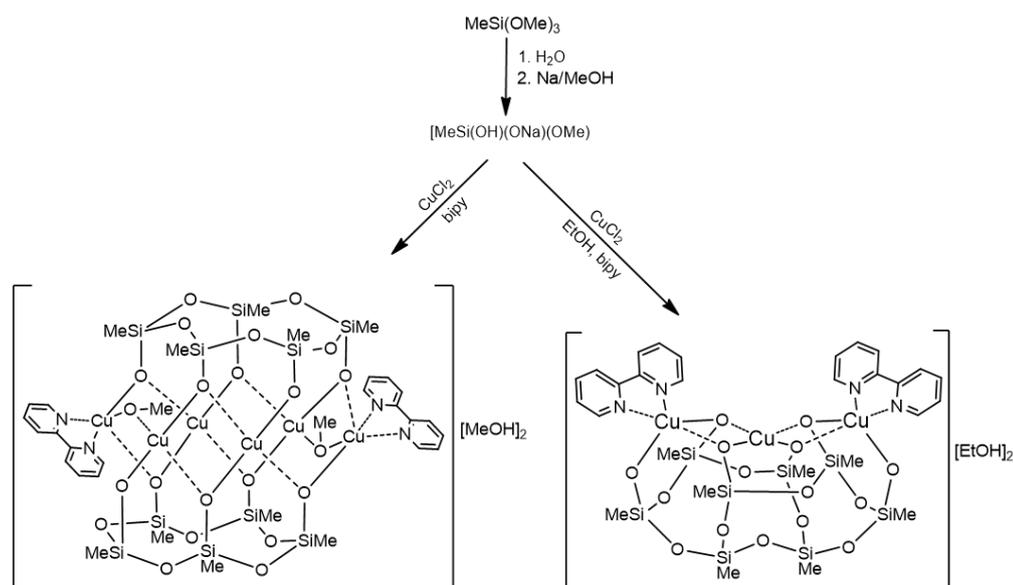


Рисунок 81. Схема синтеза комплексов  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{MeO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 2\text{MeOH}$  **65** (слева) и  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 3\text{EtOH}$  **66** (справа).

Структура гексаядерного комплекса **65** полностью аналогична молекулярной топологии соединений **63** - **64** (рисунок 82, слева). Также, как в структуре **63**, зарядокомпенсирующими группами в соединении **65** являются два метокси-фрагмента.

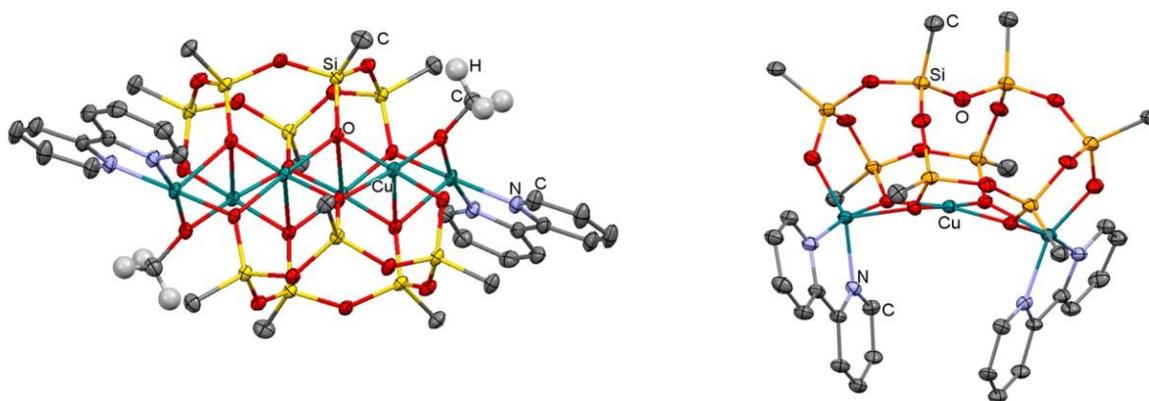


Рисунок 82. Структуры комплексов  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{MeO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 2\text{MeOH}$  **65** (слева) и  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 3\text{EtOH}$  **66** (справа).

Строение трехядерного соединения **66** принципиально отличается от структур **63** - **65** (рисунок 82, справа). Во-первых, это соединение, наряду с комплексом **61**, представляет собой редкий пример каркасного силсесквиоксана, содержащего нечетное количество ионов меди. Кроме того, соединение **66** содержит не наблюдавшийся ранее в структурах каркасных металлосилсесквиоксанов конденсированный восьмичленный лиганд, состоящий из двух пятичленных циклов (рисунок 83). Факт образования такого лиганда можно сравнить только с описанным ранее в структуре  $\text{Cu}_2\text{Na}_2$ -фенилсилсесквиоксана декачленным лигандом, включающим конденсированные один тетрамерный и два пентамерных силоксановых цикла [44].

Три атома меди в комплексе **66** образуют практически линейный тримерный фрагмент, где координация двух концевых атомов меди соответствует искаженной квадратной пирамиде, а центральный атом меди находится в плоскоквадратной координации. Расстояние Cu-Cu в **66** составляет 2.997 Å, а расстояния Cu-O находятся в диапазоне 1.905 – 2.186 Å.

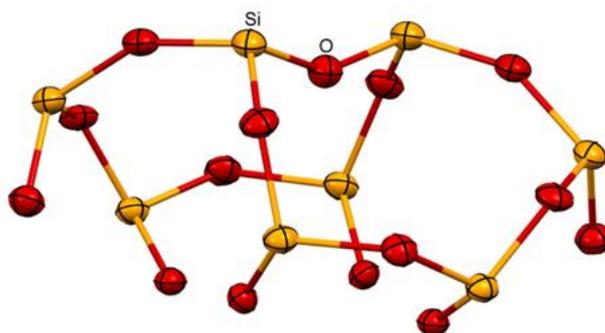


Рисунок 83. Конденсированный восьмичленный силсесквиоксанный лиганд комплекса **66**.

Наконец, соединение **66** дополняет весьма небольшое семейство трехядерных каркасных металлосилсесквиоксанов, в основном полученных на основе однотипного (незавершено кубанового) синтона [156, а-в].

Получение металлопроизводных комплексов на основе метилсилсесквиоксанных лигандов (в виде кристаллических продуктов) существенно затруднено сильным межцепным взаимодействием возникающих при синтезе металлосилоксановых фрагментов – координацией ионов металла одного металлосилсесквиоксанового фрагмента с атомом кислорода соседней металлосилсесквиоксановой цепи. Это легко объясняется малыми стерическими затруднениями, вносимыми метильными группами у атомов кремния, и приводит к нежелательному образованию гелеобразных метилметаллосилсесквиоксанных продуктов. Поскольку мы были заинтересованы в детальном рентгеноструктурном изучении строения получаемых соединений (выделяемых в виде монокристаллов), дальнейшие главы обсуждают фенил-обрамленные аналоги, обладающие большей склонностью к кристаллизации.

## 1.2. Соединения, включающие структурный фрагмент PhSiO<sub>1.5</sub>

Для исследования возможности получения широкого семейства медьфенилсилескквиоксанов нами были рассмотрены несколько возможных направлений. Мы принимали во внимание тот факт, что ранее описанные фенилзамещенные комплексы, включавшие только ионы меди, образуют комплексы исключительно призматического типа [157]). Для расширения числа достижимых типов молекулярной геометрии в качестве исходного соединения был выбран комплекс (PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>12</sub>(CuO)<sub>4</sub>(NaO<sub>0.5</sub>)<sub>4</sub> • (*n*-BuOH)<sub>6</sub> **10** [44], включающий, кроме ионов меди, также ионы натрия, и обладающий глобулярным типом каркаса. На первом этапе работы было оценено влияние замены сольватирующих лигандов (1-бутанола) и ионов натрия исходного комплекса на другие сольваты и щелочные металлы, соответственно.

### 1.2.1 Медьфенилсилескквиоксаны с глобулярной структурой каркаса

Хорошая растворимость металлосилескквиоксанов (содержащих полярные фрагменты SiO<sup>-</sup>M<sup>+</sup>) в полярных растворителях позволяет произвести замену исходных сольватов (*n*-бутанол) соединения **10** на ряд полярных сильно координирующих растворителей (ацетонитрил, диоксан, ДМСО). С одной стороны, координирующие способности этих растворителей, выступающих в качестве лигандов при формировании кристаллической структуры каркасов, могли способствовать изменению типа молекулярной геометрии продукта в сравнении с глобулярным (то есть включающим циклический додекаэдрический Si<sub>12</sub>-лиганд) типом исходного соединения. С другой стороны, хорошо известны [158, а-б] возможности использования этих сольватов для дизайна супрамолекулярных композиций. Это также представляло интерес, так как к началу нашей работы в литературе было представлено только два примера целенаправленного получения надмолекулярных производных металлосилескквиоксанов [159]. В результате проведенных реакций было установлено, что комплексы, получаемые после введения новых сольватов - ДМСО [(PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>12</sub>(CuO)<sub>4</sub>(NaO<sub>0.5</sub>)<sub>4</sub>(DMSO)<sub>8</sub>] **67**, ацетонитрила [(PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>12</sub>(CuO)<sub>4</sub>(NaO<sub>0.5</sub>)<sub>4</sub>(MeCN)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] • 2MeCN **68**, диоксана [(PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>12</sub>(CuO)<sub>4</sub>(NaO<sub>0.5</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)(EtOH)<sub>4</sub>] • 0.5EtOH **69** и [(PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>12</sub>(CuO)<sub>4</sub>(NaO<sub>0.5</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] • 2PhCN • 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O **70** (полученные с выходами 57%, 45%, 39% и 55% соответственно) сохраняют глобулярный тип геометрии каркаса (рисунок 84).

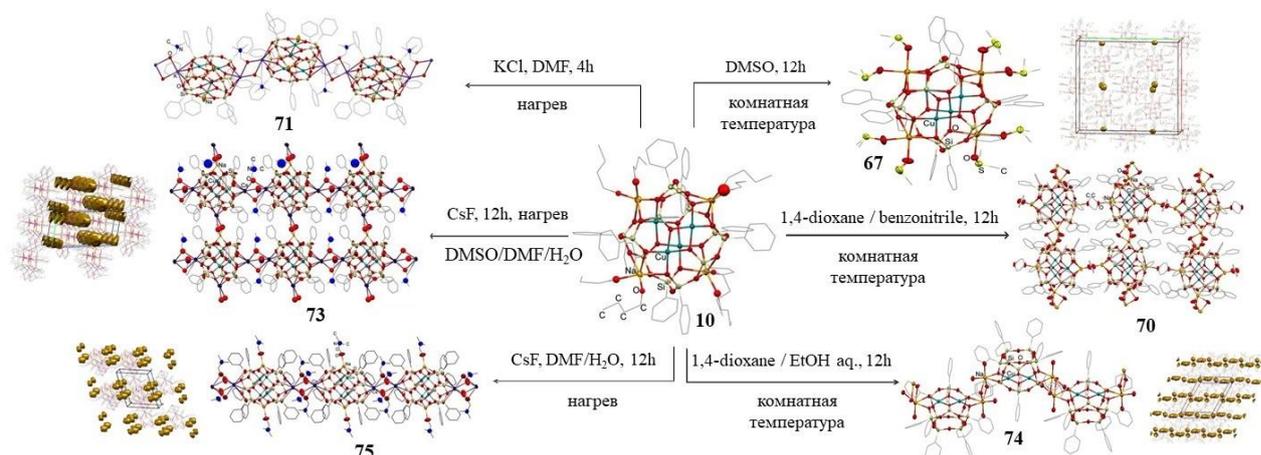


Рисунок 84. Схема синтеза комплексов **67** – **75** из  $(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4 \cdot (n\text{-BuOH})_6$  **10**.

Склонность полученных комплексов к образованию супрамолекулярных ассоциатов существенно различается. Комплекс, координированный ДМСО (**67**), не проявляет склонности к межкаркасной агрегации, в то время как комплекс с ацетонитрилом (**68**) демонстрирует образование водородсвязанных слоев посредством слабых контактов  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$  между молекулами воды и  $\text{MeCN}$  ( $r(\text{N}\cdots\text{O}) = 2.99 - 3.75 \text{ \AA}$ ) (рисунок 85).

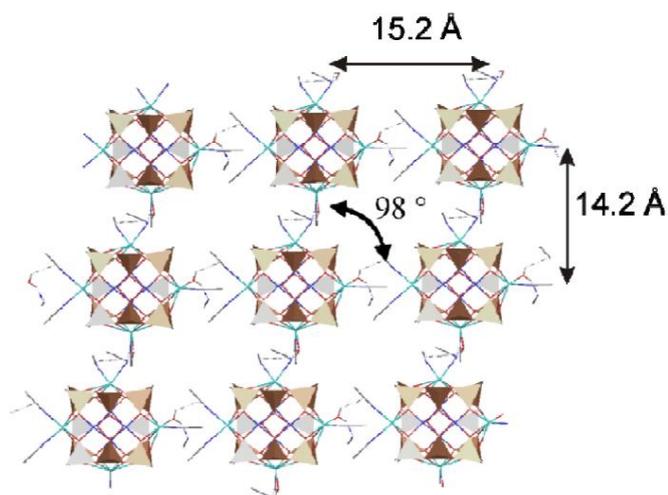


Рисунок 85. Организация молекул в кристалле  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4(\text{MeCN})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeCN}$  **68**.

В свою очередь, соединения, координированные молекулами 1,4-диоксана (**69** и **70**), демонстрируют эффективное образование координационных полимеров за счет координации соседних каркасных структур мостиковыми диоксанами. При этом отмечено, что тип супрамолекулярного образования (1D или 2D) определяется выбором дополнительного сольвата. В случае использования комбинации диоксан/этанол (**69**) образуется одномерный зигзагообразный продукт, сочетание диоксан/бензонитрил (**70**) способствует образованию двумерного сетчатого соединения (рисунок 86).

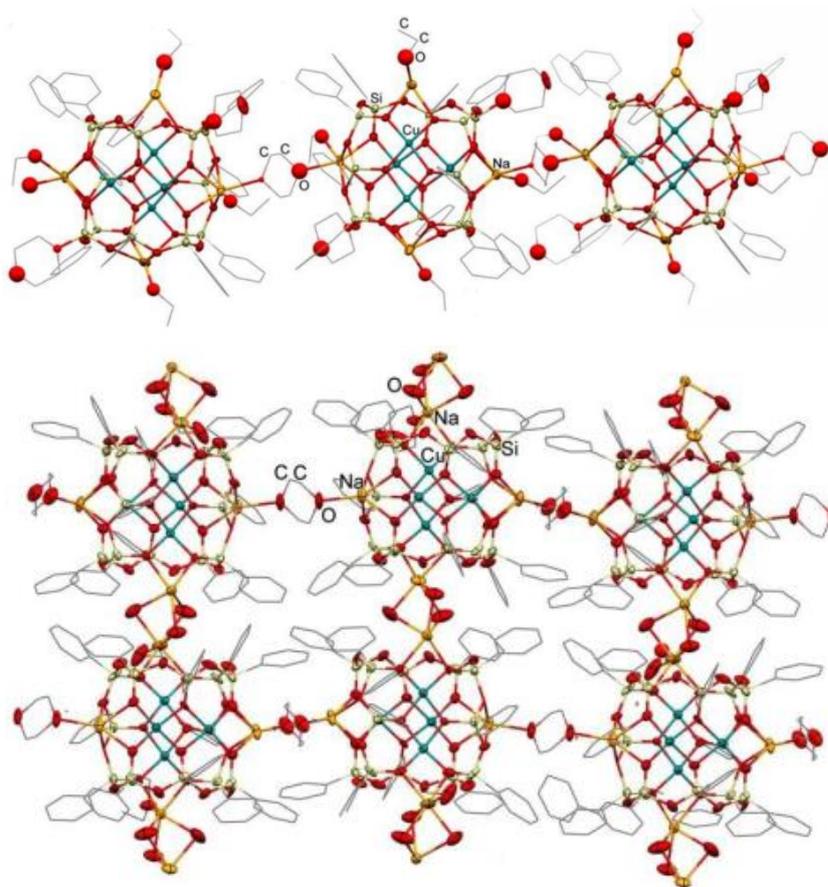


Рисунок 86. Организация молекул в кристалле  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)(\text{EtOH})_4] \cdot 0.5\text{EtOH}$  **69** (сверху) и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{PhCN} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **70** (снизу).

Из литературных данных известно, что все координационные полимеры на основе каркасных металлосилесквиоксанов образованы при участии ионов щелочных металлов [160]. С другой стороны, в большинстве случаев щелочным металлом в структуре каркасов является натрий, что далеко не всегда приводит к образованию супрамолекулярных структур. Нам было интересно исследовать поведение в аналогичных системах щелочных металлов с большим ионным радиусом (калия, цезия). Мы предположили, что больший радиус иона металла сделает его более доступным для контактов с потенциальными связывающими линкерами. Для подтверждения такого предположения были получены производные соединения **10**, с частичной заменой ионов натрия. Было показано, что натрий/калиевый продукт  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{KO}_{0.5})_2(\text{DMF})_6]$  **71** образует 1D координационный полимер, причем в связывании соседних каркасов принимают участие исключительно ионы калия (ионы натрия «не активны») (рисунок 87).

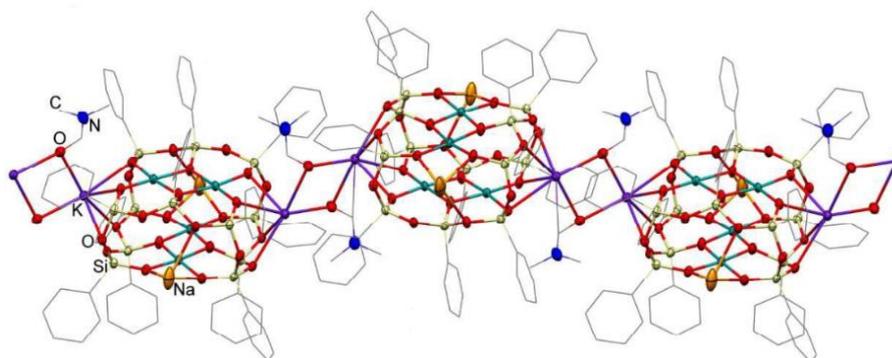


Рисунок 87. Организация молекул  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{KO}_{0.5})_2(\text{DMF})_6]$  **71** в кристалле.

Частичная замена  $\text{Na}^+$  на  $\text{Cs}^+$  позволило получить два супрамолекулярных производных с 1D  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_3(\text{CsO}_{0.5})(\text{DMF})_4]$  **72** и с 2D  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})(\text{CsO}_{0.5})_3(\text{DMF})_4(\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{DMF}$  **73** надмолекулярной структурой (рисунок 88).

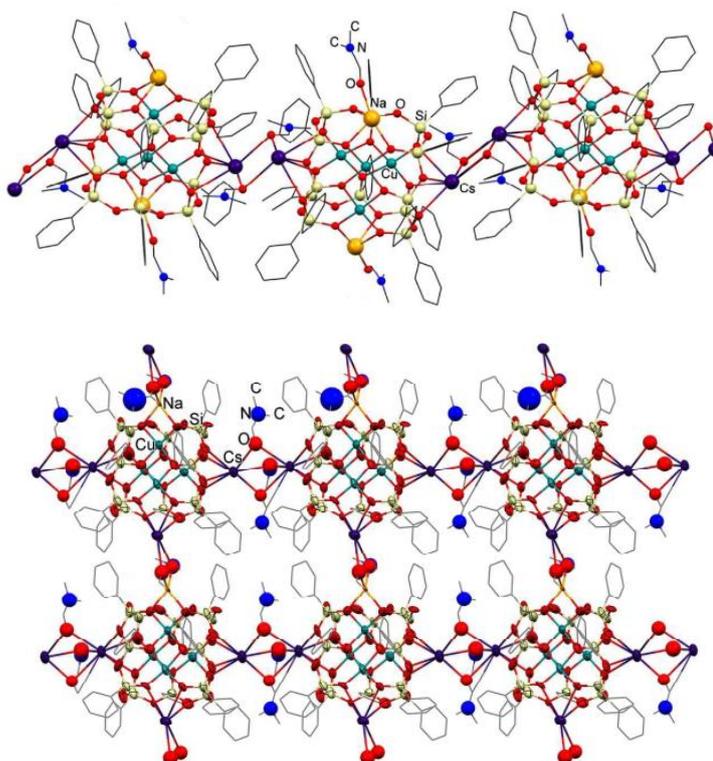


Рисунок 88. Организация молекул в кристалле  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_3(\text{CsO}_{0.5})(\text{DMF})_4]$  **72** (сверху) и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})(\text{CsO}_{0.5})_3(\text{DMF})_4(\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{DMF}$  **73** (снизу).

Соединения **71** - **73** также сохраняют глобулярную форму каркасов. Расстояния Na-O в этих комплексах варьируются от 1.774 до 2.988 Å, что сопоставимо со значениями, наблюдаемыми для **67** – **70**. Расстояния K-O и Cs-O варьируют от 2.712 до 2.939 и от 2.988 до 3.556 Å соответственно. Кроме того, ионы калия в **71** и ионы цезия в **72** – **73** обладают высокими координационными числами ( $\geq 7$ ).

### 1.2.2. Медьфенилсилсесквиоксаны со структурой каркаса в форме «Градирни»

В свою очередь в системе растворителей этанол / толуол наблюдается неожиданная структурная перестройка комплекса **10** в соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_2(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$  **74** со архитектурной топологией типа «Градирня» (рисунок 89). Этот тип структуры был впервые отмечен для комплекса **9** [44]. В отличие от **9**, продукт **74** представляет собой аквакомплекс. Таким образом, можно отметить определенную лабильность структуры металлосилсесквиоксана **10**, вероятно, связанную с формированием в структуре **74** стабильного конденсированного лиганда  $(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}$ , включающего два пятичленных и одно четырехчленное кольцо.

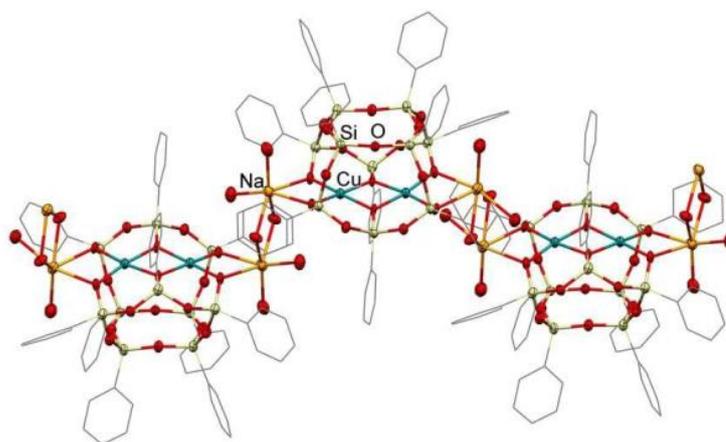


Рисунок 89. Организация молекул  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_2(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$  **74** в кристалле.

Ионы натрия соединения **74** принимают участие в формировании одномерного координационного полимера, похожего по форме на коленчатый вал (рисунок 89). При этом формируется координационный полиэдр  $\text{NaO}_6$ , образованный двумя атомами кислорода фенилсилсесквиоксана и четырьмя молекулами воды, две из которых являются мостиковыми линкерами, а две - терминальными лигандами. Наименьшее расстояние между соседними молекулами Cu-Cu составляет 12.217 Å.

Стоит упомянуть, что структурные перегруппировки металлосилсесквиоксанов достаточно подробно описаны в литературе [161], включая эффекты окисления ионов металлов [162], отрыва органической группы от атома кремния [163], а также димеризации каркасных фрагментов [164].

### 1.2.3 Медьфенилсилсесквиоксаны с призматической структурой каркаса

Исследование реакции переметаллирования глобулярного Cu,Na-фенилсилсесквиоксана **10** с введением ионов цезия (приведшего к получению соединений **71** - **73**, описанных в разделе 1.2.1.) позволило также выделить комплекс призматической формы  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{CsO}_{0.5})_2(\text{DMF})_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} **75** (рисунок 90). Как было отмечено выше (раздел 1.2.2.), случаи структурных перегруппировок в целом достаточно характерны для химии металлосилсесквиоксанов. В данном случае образование призматической формы каркаса вместо глобулярной с сохранением идентичного соотношения «ключевых» элементов  $\text{Si} : \text{Cu} = 12 : 4$  может быть связано с близкими энтальпиями образования этих каркасных форм и влиянием выбора сольватирующих растворителей на образование одной из них [165].$

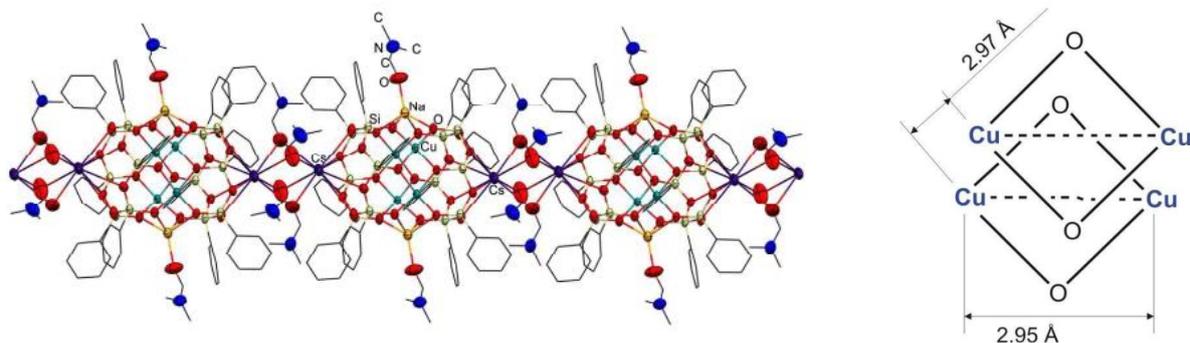


Рисунок 90. Организация молекул  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{CsO}_{0.5})_2(\text{DMF})_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} в кристалле (слева); структура металлоксидного ядра (справа).$

Металлоксидные единицы  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  соединения **75** связаны между собой атомами кислорода силсесквиоксана, а также прямыми взаимодействиями Cu-Cu, в то время как связи Cu-O между атомами соседних кластеров  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  и связь Cu-Na отсутствуют. Координационный полиэдр  $\text{NaO}_5$  имеет квадратнопирамидальную геометрию. Расстояния Na-O в комплексе варьируют от 1.774 до 2.988 Å.

По аналогии с принципом, отмеченным для цезийсодержащих комплексов **72** – **73**, каркас **75** формирует в кристалле супрамолекулярную (1D) структуру. В качестве дополнительной аналогии можно отметить следующее – соединение **71** также, как и **75**, содержит в составе каркаса 2 иона щелочного металла большого радиуса (суммарная нуклеарность комплексов  $\text{Cu}_4\text{Na}_2\text{M}_2$ , M = калий (**71**), Cs в **75**)), причем именно эти ионы участвуют в супрамолекулярном связывании каркасов (ионы натрия не активны). Таким образом, можно отметить определенную закономерность – введение в каркас уже одного иона щелочного металла с большим размером иона ( $\text{Cu}_4\text{Na}_3\text{Cs}_1$  – соединение **72**) приводит к

образованию супрамолекулярного продукта. В случае высокой концентрации таких ионов (большей, чем содержание ионов натрия, соединение **73**,  $\text{Cu}_4\text{Na}_1\text{Cs}_3$ ) вместо 1D геометрии формируется 2D координационный полимер.

Как было сказано выше (раздел 1.2.) каркасные медьфенилсилсесквиоксаны обладают тенденцией к образованию каркасов с призматической геометрией, причем наиболее часто встречаются гексаядерные соединения, отличающиеся природой сольватирующих лигандов. В ходе дополнительного исследования этого факта, мы провели ряд обменных реакций между получаемым *in situ* фенилсилоксанолятом натрия  $[(\text{PhSiO}_{1.5})(\text{NaO}_{0.5})]_n$  и хлоридом меди(II). Для определения влияния сольватирующих лигандов на процесс структурообразования были использованы различные по природе сольваты, а также их парные сочетания – EtOH/DMФА, DMФА/ТГФ, ДМСО, MeCN, PhCN/ТГФ, ТГФ. Во всех шести случаях были выделены кристаллические продукты:  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \cdot [\text{EtOH}] \cdot [\text{DMF}]$  **76**,  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \cdot [\text{DMF}] \cdot [\text{THF}]$  **77**,  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \cdot [\text{DMSO}]$  **78**,  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \cdot [\text{MeCN}]$  **79**,  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \cdot [\text{PhCN}] \cdot [\text{THF}]$  **80** и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \cdot [\text{THF}]$  **81** с выходами 44%, 64%, 53%, 40%, 15% и 50% соответственно. С помощью рентгеноструктурного исследования было установлено, что соединения **76** - **81** относятся к гексаядерному типу, что подтверждает вышеупомянутый факт стабильности таких каркасных соединений (рисунок 91).

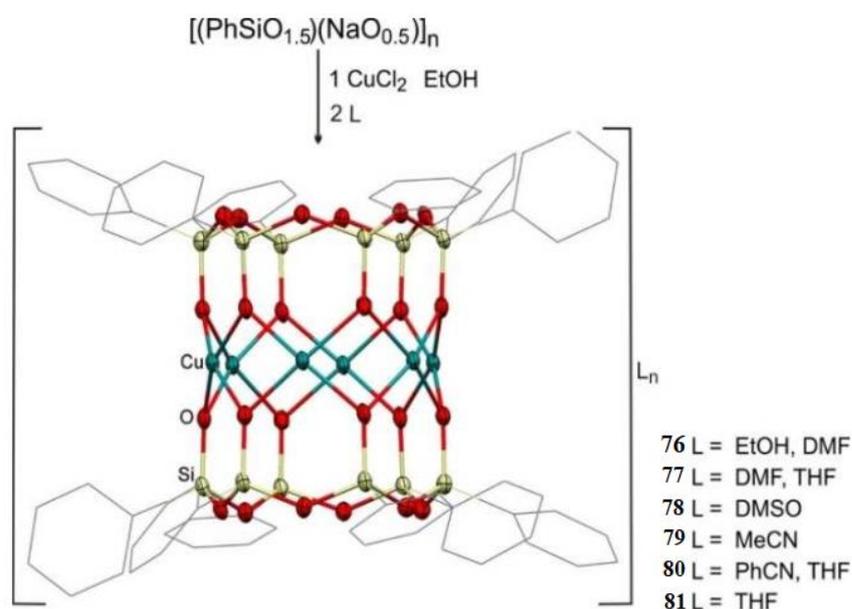


Рисунок 91. Схема синтеза соединений **76** – **81**.

Дополнительно, можно сравнить строение соединения **78** (комплекса с ДМСО) с полученным в аналогичных условиях медьметилсилсесквиоксаном **61** (девятиядерным комплексом с ДМСО, формирующимся за счет инкапсулирования молекулы ДМСО

внутренней полостью каркаса). С другой стороны, соединение **78** (и вся группа соединений **76** - **81**) не демонстрирует эффектов инкапсулирования, что благоприятствует образованию классических гексаядерных каркасов. Различие в инкапсулирующем поведении соединений **61** и **78** можно объяснить большими стерическими затруднениями (вносимыми фенилзамещенной силесквиоксановой матрицей), предотвращающими возможное инкапсулирование в формирующуюся каркасную структуру.

В свою очередь, применение пиридина в качестве сольвата для формирования каркасного продукта в той же реакции позволило изменить нуклеарность продукта. В этом случае наблюдали редкую (пентаядерную) разновидность призматического металлосилесквиоксана, комплекс  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_5(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_5]$  **82**, полученный с выходом 66% (рисунок 92). Первое сообщение о подобной структуре, полученной за счет окисления в ходе синтеза ионов Cu(I) до Cu(II), было опубликовано в недавней работе [166].

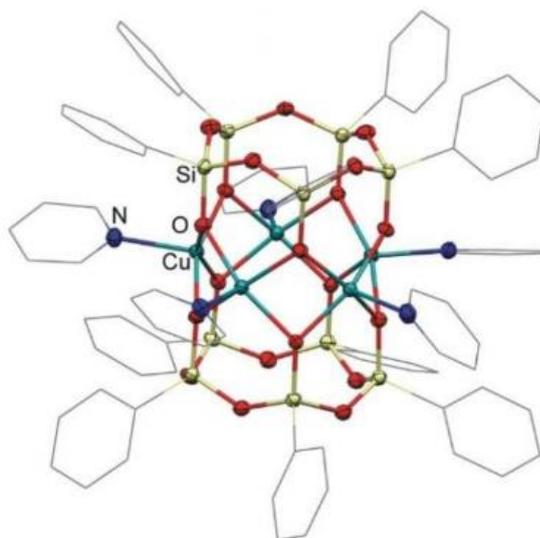


Рисунок 92. Структура комплекса  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_5(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_5]$  **82**.

Комплекса **82** содержит пятиугольный металлооксидный пояс, где каждый ион меди координирован с молекулой пиридина. Сравнение структурных особенностей комплексов **76** - **81** и **82** показывает, что именно наличие пиридина в системе является движущей силой селективного образования пентаядерного соединения, так как для угла Si-Si-Si, соответствующего правильному пятиугольнику ( $108.5^\circ$ ), молекулы пиридина, координирующие соседние ионы меди, идеально располагаются в доступном пространстве (рисунок 93). Для угла Si-Si-Si, соответствующего правильной гексагональной структуре, аналогичное расположение пиридинов уже не настолько стерически выгодно. Расстояния Cu-Cu в **82** варьируют в диапазоне  $2.81 - 2.84 \text{ \AA}$ , а угол Cu-O-Cu – в пределах  $90.8 - 92.2^\circ$ .

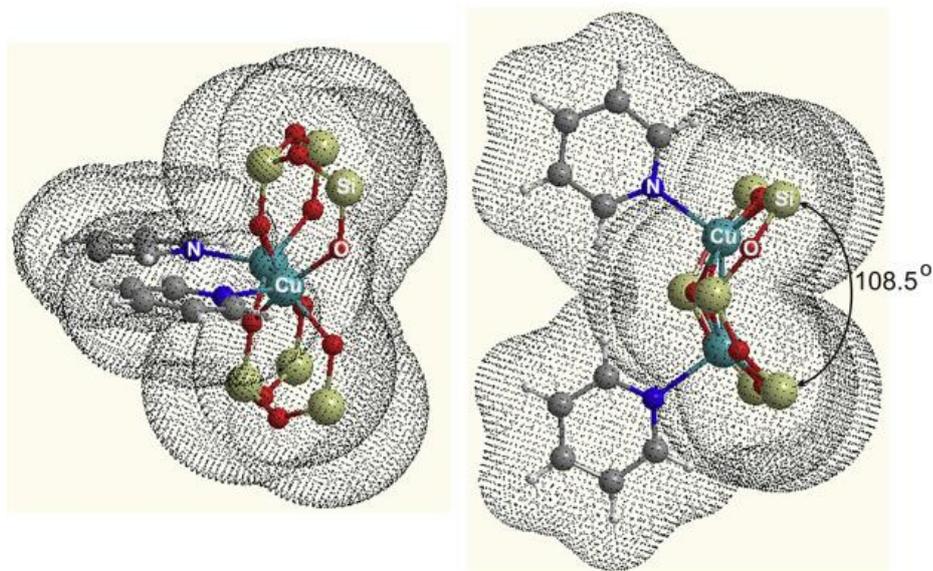


Рисунок 93. Вид спереди (слева) и вид сверху (справа) соседних ионов меди, координированных пиридинами. Вандерваальсовы радиусы и угол Si-Si-Si показаны для иллюстрации стерических особенностей комплекса **82**.

Дополнительно нам удалось обнаружить, что полученная пентаядерная геометрия достаточно стабильна и сохраняется при перекристаллизации соединения **82** из раствора ДМФА. В этом случае наблюдали образование пентаядерного комплекса  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_5(\text{DMF})_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$  **83** координированного сольватами ДМФА (рисунок 94).

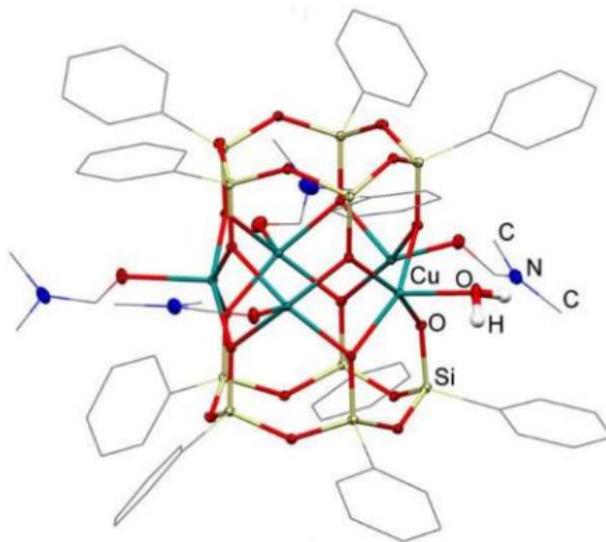


Рисунок 94. Структура комплекс  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_5(\text{DMF})_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$  **83**.

Важно сравнить этот результат с самосборкой медьфенилсилесквиоксана из фенилсилоксанолята и хлорида меди(II), приведшего к образованию классического гексаядерного соединения  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \cdot [\text{DMF}]$  **84** (рисунок 95).

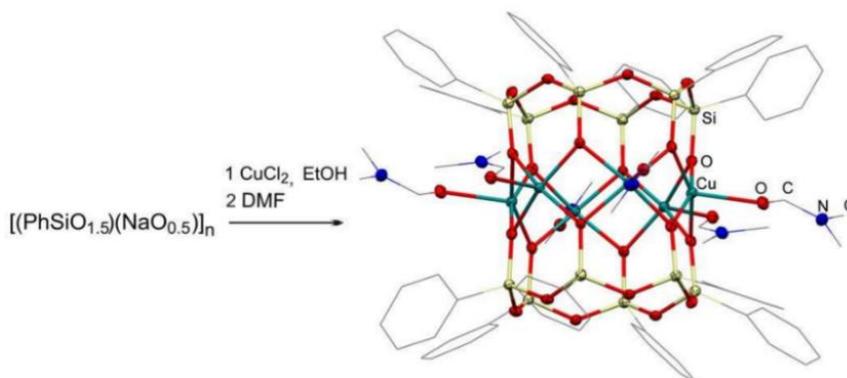


Рисунок 95. Схема синтеза комплекса  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \cdot [\text{DMF}]$  **84**.

Чтобы дополнительно подтвердить управляющую роль пиридина при синтезе каркасных металлосилесквиоксанов, мы провели взаимодействие фенилсиланолята  $[(\text{PhSiO}_{1.5})(\text{NaO}_{0.5})]_x$  и смеси хлоридов меди(II) и кобальта(II). Примечательно, что полученное соединение  $\{[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CoO})_5(\text{H}_2\text{O})_2]_2[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_5]\}$  **85** представляет собой смешанный кристалл, включающий два типа пентаядерных каркасных соединений ( $\text{Co}_5$  и  $\text{Cu}_5$ ) в соотношении 2 : 1 (рисунок 96). Средние значения длин связей в **85**  $\text{Cu-Cu} = 2.884 \text{ \AA}$ , а самое короткое расстояние  $\text{Co-Co} = 2.831 \text{ \AA}$ , что может быть объяснено присутствием гидроксильного аниона, инкапсулированного в металлосилесквиоксанный фрагмент.

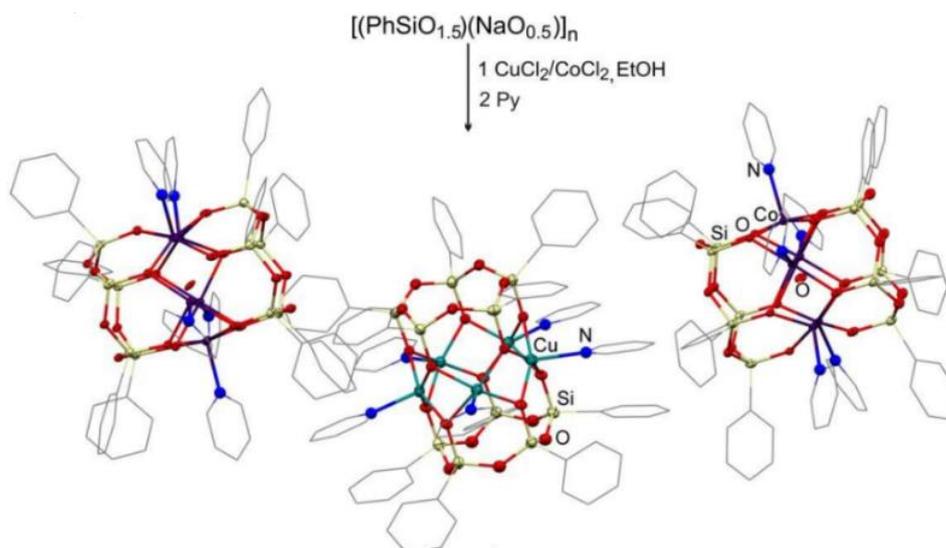
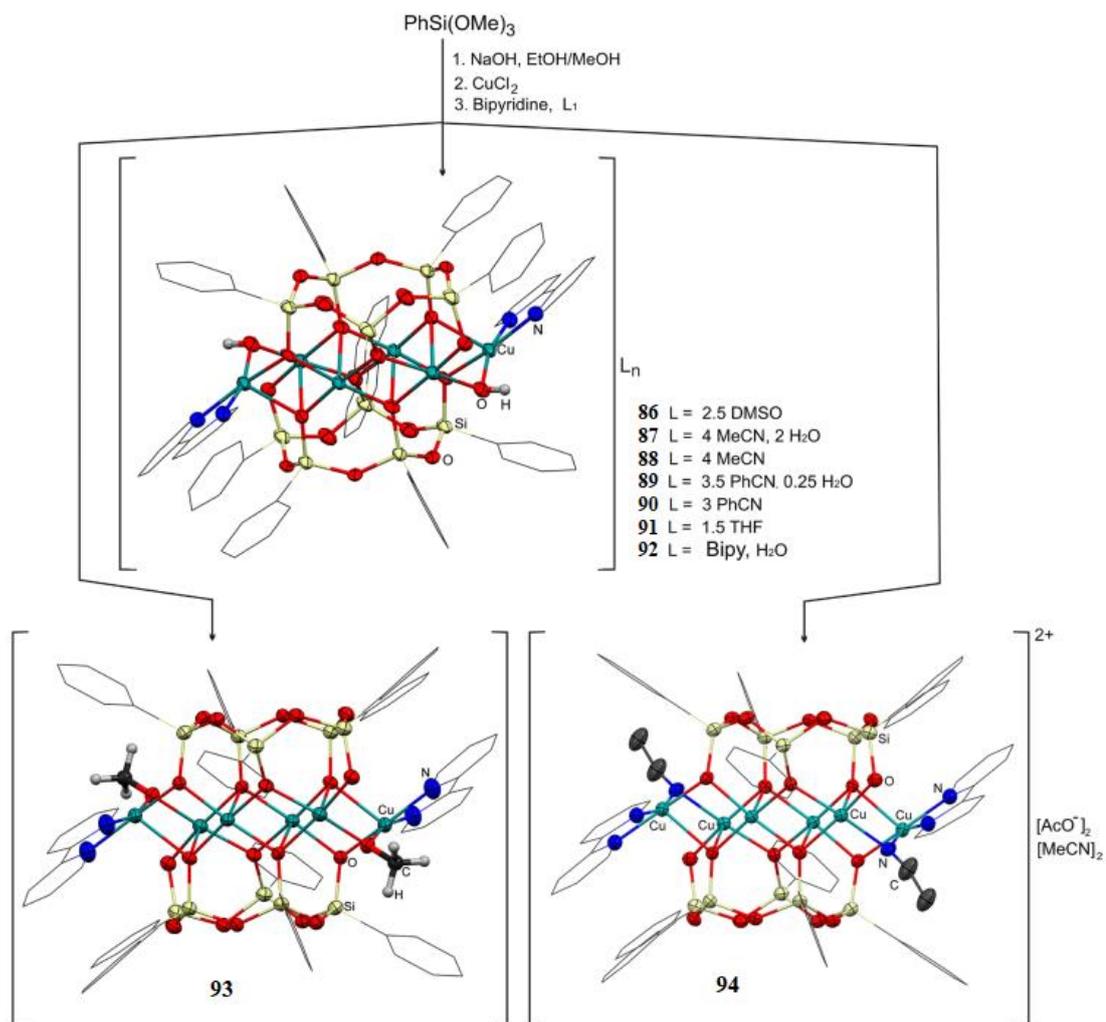


Рисунок 96. Схема синтеза соединения  $\{[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CoO})_5(\text{H}_2\text{O})_2]_2[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_5]\}$  **85**.

Таким образом очевидно, что пиридиновые N-лиганды действительно могут быть использованы для целенаправленного синтеза каркасных металлосилесквиоксанов меньшей ядерности ( $\text{M}_5$  вместо  $\text{M}_6$ ). Принимая во внимание этот факт, представляло интерес рассмотрение процессов формирования соответствующих комплексов в присутствии хелатирующих N,N-лигандов. Результаты исследования обсуждаются в следующей главе.

#### 1.2.4 Исследование реакций самосборки в присутствии хелатирующих N,N-лигандов (1,10-фенантролина, 2,2'-бипиридина, батофенантролина)

Как было сказано в разделе 1.1.2., использование различных дополнительных органических лигандов широко используется для получения новых типов каркасных металлосилесквioxанов. При этом достаточно популярным методом является пост-синтетическая функционализация полученной каркасной структуры вспомогательным лигандом, например, N,N-диметилгидроксиламином либо ацетилацетоном [167], трис(2-пиридилметил)амином [74], 2,2'-бипиридином [168]. Учитывая удобство и эффективность другого подхода – введение дополнительного органического лиганда до стадии получения каркасного металлометилсилесквioxана (раздел 1.1.2.), мы решили применить аналогичный метод синтеза для получения фенилзамещенных производных. С этой целью были исследованы реакции самосборки медьсодержащих силесквioxанов в присутствии трех типов N,N-лигандов, принадлежащих к одному семейству, но обладающих различными стерическими особенностями - 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина и 4,7-дифенил-1,10-фенантролина (батофенантролина). Было установлено, что этот процесс приводит к получению крупной группы соединений (16 примеров), обладающих рядом аналогий в строении. Продукты содержат в центральном поясе шесть атомов  $\text{Cu}^{2+}$ , а металлсодержащий слой координирован по принципу сэндвича двумя цисоидными силесквioxановыми циклами  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_5]$ , две молекулы азотного лиганда координируют противоположащие ионы меди (рисунок 97). В частности, реакцией самосборки в присутствии 2,2'-бипиридина были получены девять соединений:  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 2.5 \text{ DMSO}$  **86**,  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 2.5 \text{ MeCN} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  **87**,  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 4 \text{ MeCN}$  **88**,  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 3.5 \text{ PhCN} \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$  **89**,  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 3 \text{ PhCN}$  **90**,  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 1.5 \text{ THF}$  **91**,  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]$  **92**,  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{CH}_3\text{O}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$  **93**  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{CH}_3\text{COO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot \text{MeCN}$  **94** с выходами 61%, 40%, 20%, 10%, 14%, 48%, 12%, 27% и 25%, соответственно.

Рисунок 97. Схема синтеза соединения **86 - 94**.

Также как в случае соединений **63 - 64**, для баланса зарядов соединений **86 - 94** (двенадцать положительных зарядов от шести ионов Cu<sup>2+</sup> vs десять отрицательных зарядов от двух пентамерных силсесквиоксановых лигандов) требуется участие дополнительных носителей отрицательного заряда. В роли таких групп выступают гидроксильные (**86 - 92**), метоксидные (**93**) и ацетатные (**94**) анионы. Появление гидроксильных групп в составе продукта легко объяснимо присутствием щелочи NaOH в качестве реагента в реакционной смеси. Аналогично, источником метокси-групп является метанол (используемый как растворитель в синтезе). Однако, образование ацетатных групп в соединении **94** не так очевидно. Был предложен возможный механизм образования ацетатной группы за счет гомогенного окисления первичных спиртов в присутствии ионов меди с образованием соответствующих карбоновых кислот (рисунок 98) [169].

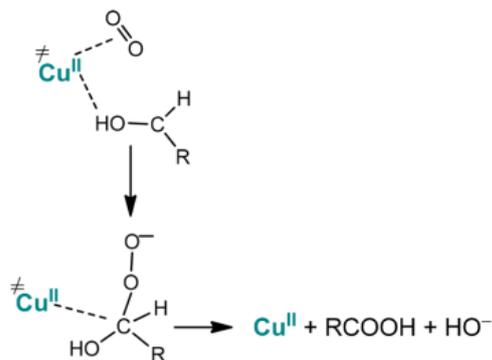


Рисунок 98. Механизм каталитического окисления первичных спиртов в присутствии ионов меди.

Также примечательной особенностью соединения **90** (содержащего сольватные молекулы бензонитрила) является реализация необычного тройного  $\pi$ - $\pi$  стэкинга за счет контактов «фенильная группа у атома кремния – бипиридил – бензонитрил» (рисунок 99). Примечательно, что присутствие дополнительного по отношению к бензонитрилу сольвата (молекул воды) в составе комплекса **89** разрушает эту координацию и стэкинговые взаимодействия не реализуются.

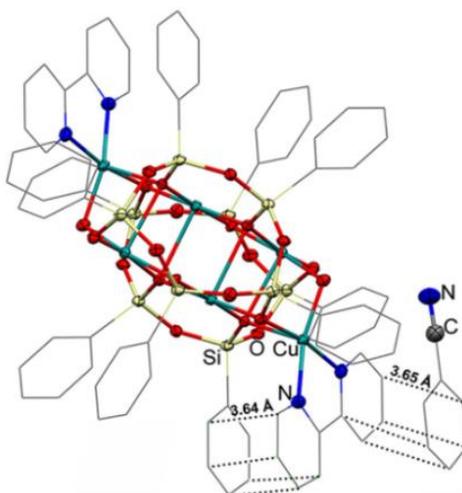


Рисунок 99. Структура комплекса  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 3 \text{ PhCN}$  **90** с тройным  $\pi$ - $\pi$ -ароматическим стэкингом.

На следующем этапе были проведены аналогичные реакции самосборки, но в присутствии другого типа N,N-лиганда – 1,10-фенантролина. Это позволило выделить четыре комплекса  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 4 \text{ DMSO}$  **95**,  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 4.75 \text{ DMSO}$  **96**,  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 4 \text{ DMF}$  **97**,  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 4 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N}$  **98** (с выходами 65%, 37%, 47%, 31% соответственно) с молекулярной архитектурой, близкой к обсуждавшийся выше для соединений **86** – **94** (рисунок 100).

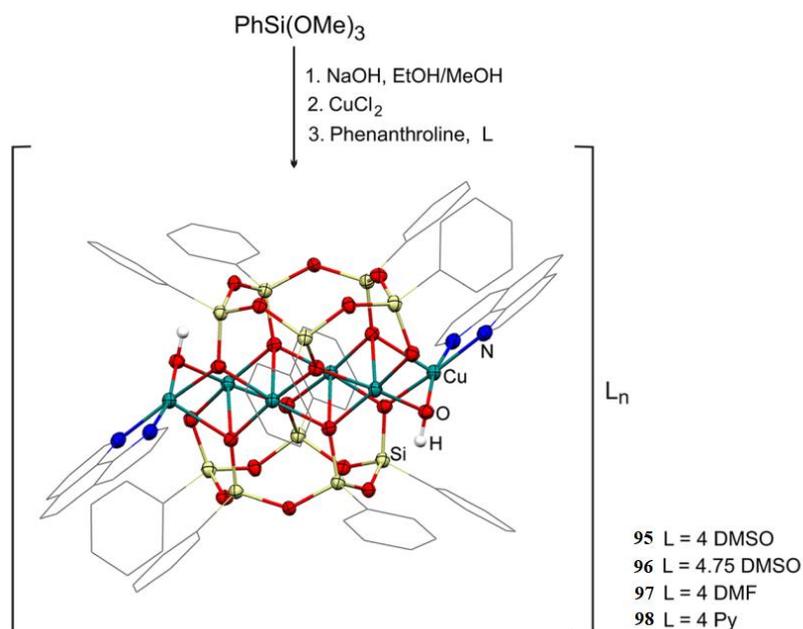


Рисунок 100. Схема синтеза соединения **95 - 98**.

Во всех четырех соединениях в качестве «зарядокомпенсирующей» группы выступают гидроксильные HO-фрагменты. Два соединения (**95** и **96**) формируют супрамолекулярную лестничную структуру за счет  $\pi$ - $\pi$  стэкинговых взаимодействий ароматических систем фенантролиновых лигандов (рисунок 101).

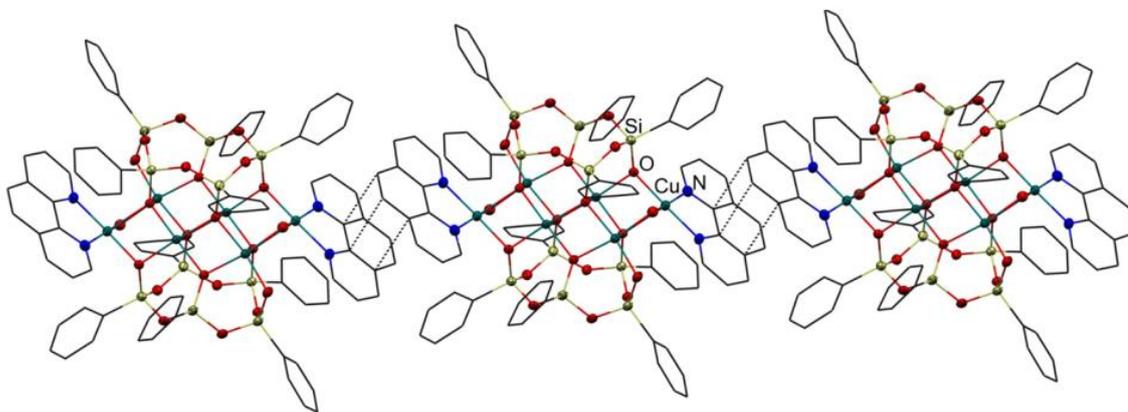


Рисунок 101. Кристаллическая упаковка соединения [(PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>10</sub>(CuO)<sub>6</sub>(HO<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] · 4.75DMSO **96**.

В случае использования третьего типа N,N-лиганда, батофенантролина, были получены соединения [(PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>10</sub>(CuO)<sub>6</sub>(HO<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] · MeCN **99**, [(PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>10</sub>(CuO)<sub>6</sub>(HO<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] · DMSO **100**, [(PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>10</sub>(CuO)<sub>6</sub>(HO<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] · C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> **101** с выходами 41%, 30% и 22% соответственно (первые примеры металлосилесквиоксанов, включающих такие лиганды). Продукты аналогичны по принципу молекулярной геометрии каркасам **86 - 98**, во всех случаях соединения включают гидроксильные группы для компенсации зарядов в комплексе (рисунок 102). Наконец,

характерная структура батофенантролина (отсутствие планарности в ароматической системе) приводит к тому, что соединения **99** – **101** не реализуют стэкинг-взаимодействий.

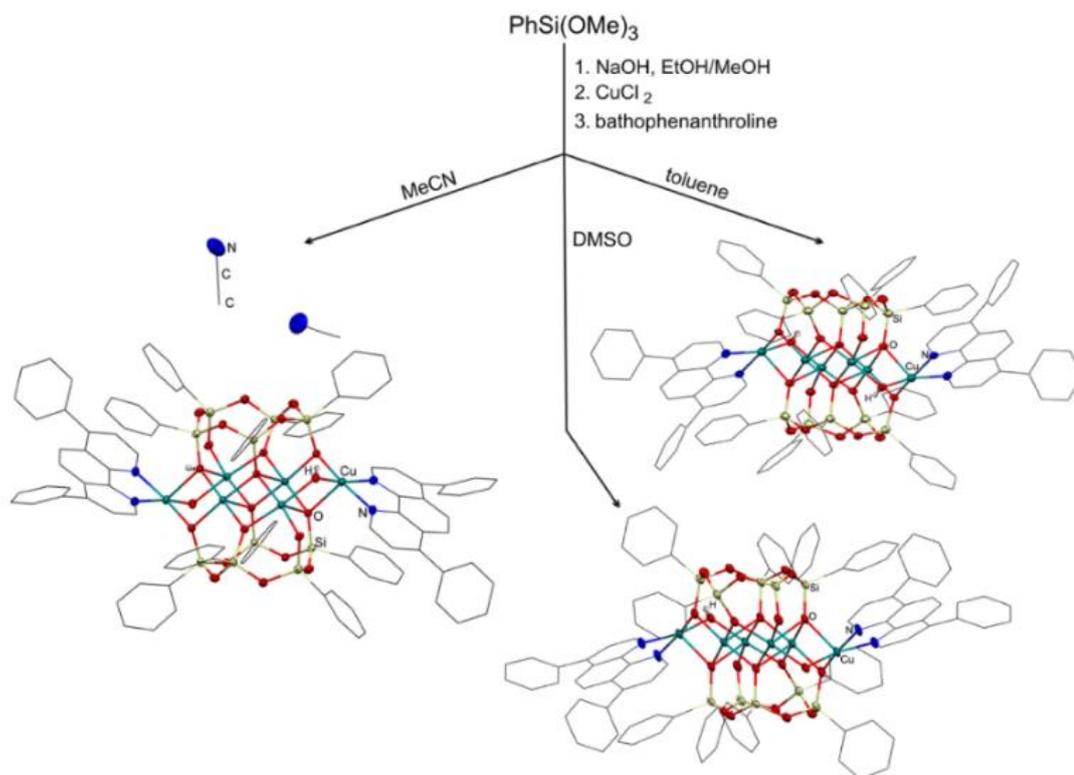


Рисунок 102. Структуры комплексов **99** - **101**.

Широкое варьирование систем растворителей и лигандов, использованных при синтезе шестнадцати вышеуказанных комплексов **86** – **101**, приводящее к одному типу продукта, безусловно указывает на высокую стабильность этой молекулярной архитектуры. Тем не менее, использование дополнительных приемов (изменение соотношения между компонентами реакции, позволяющее сохранить часть ионов натрия исходного силинолята в составе каркасного комплекса) позволило выделить новый структурный тип даже в условиях, схожих с получением соединения **91**. Соединение  $\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})(\text{O}^-)_{11}\text{Cu}_5\text{Na}(\text{bipy})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 7\text{THF}$  **102** с необычным типом архитектуры в виде «велосипедного шлема» было получено с выходом 24% (рисунок 103).

Кроме нового принципа топологии, к специфическим особенностям соединения **102** относятся следующее – ранее никогда не наблюдавшийся тип нуклеарности ( $\text{Cu}_5\text{Na}_1$ ), аномально малое количество атомов натрия в составе силиканолятного скелета по отношению к содержанию переходного металла ( $\text{Na}/\text{Cu} = 1/5$ , в то время как, например,  $\text{Na}/\text{Co} = 6/3$  [106],  $\text{Na}/\text{Ni} = 5/1$  [170],  $\text{Na}/\text{Cu} = 4/4$  [81],  $\text{Na}/\text{Fe} = 6/6$  или  $7/6$  [171]).

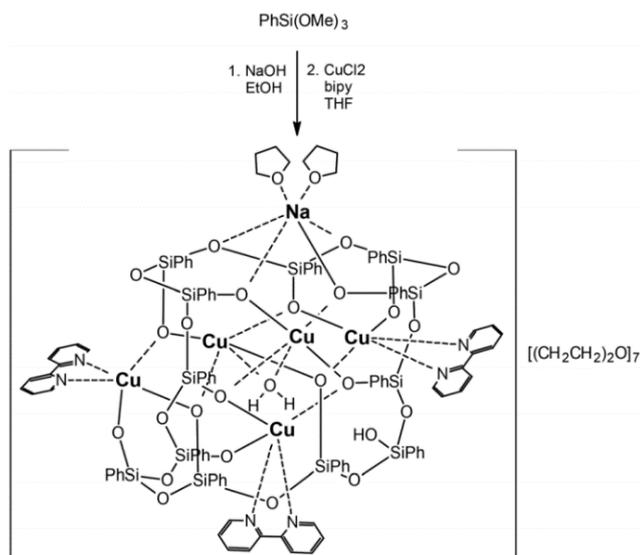


Рисунок 103. Схема синтеза комплекса Ph<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OH)(O<sup>-</sup>)<sub>11</sub>Cu<sub>5</sub>Na(bipy)<sub>3</sub> • H<sub>2</sub>O • 7THF **102**.

Стоит отметить, что одиннадцать положительных зарядов, вносимых ионами металлов (пять ионов Cu(II), один Na(I)), недостаточно для компенсации двенадцати отрицательных зарядов, привносимых циклическим Si<sub>12</sub>-лигандом. Это затруднение устранено протонированием одного из SiO- фрагментов силоксанолятного фрагмента, с образованием лиганда необычного состава Ph<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>(O)<sub>12</sub>(OH)(O<sup>-</sup>)<sub>11</sub> (рисунок 104, справа). Дополнительная стабилизация структуры происходит благодаря системе водородных связей между гидроксильными группами и инкапсулированной во внутреннюю полость комплекса молекулой воды (рисунок 104, слева).

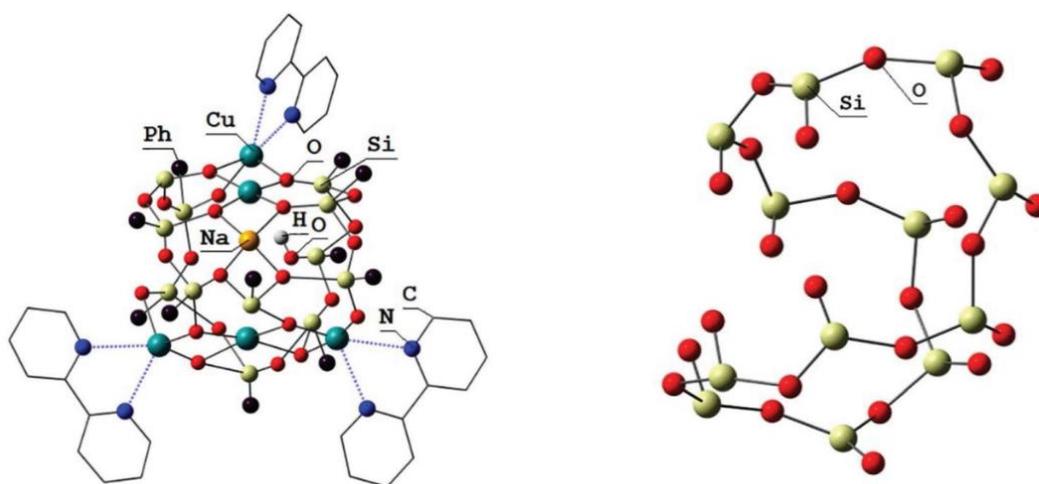


Рисунок 104. Структура комплекса Ph<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OH)(O<sup>-</sup>)<sub>11</sub>Cu<sub>5</sub>Na(bipy)<sub>3</sub> • H<sub>2</sub>O • 7THF **102** (слева) и додекасеквиоксанового лиганда (справа).

Бипиридилные лиганды соединения **102** способствуют формированию супрамолекулярной упаковки за счет  $\pi$ - $\pi$  стэкинговых взаимодействий ароматических систем азотных лигандов и фенильных групп у атомов кремния (рисунок 105). Примечательно, что в

этих взаимодействиях принимают участие только два из трех бипиридиновых лигандов комплекса **102**. Длина связи Cu-N находится в диапазоне 1.996 – 2.214 Å, в то время как длина связи Cu-O = 1.919 – 2.782 Å. Координация ионов меди с атомом кислорода инкапсулированной молекулы воды характеризуется наибольшими длинами контактов Cu-O (2.523 и 2.782 Å).

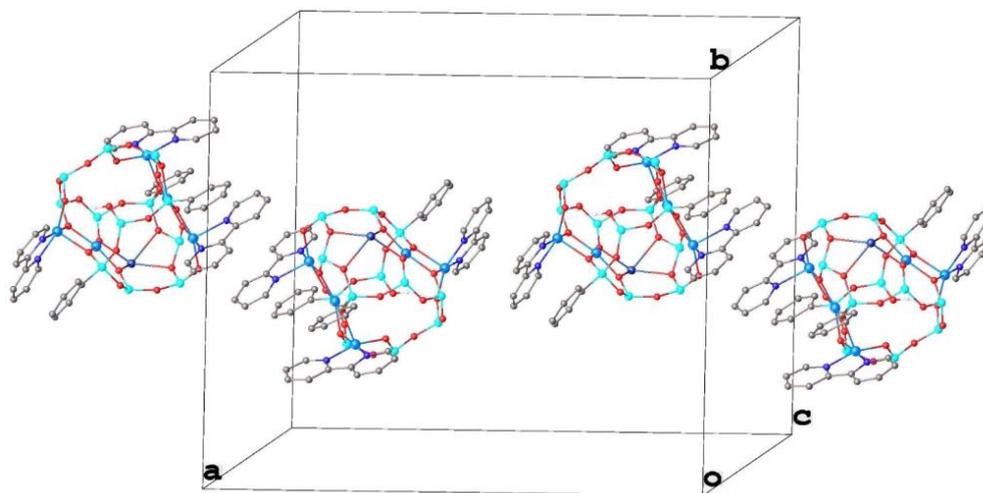


Рисунок 105. Кристаллическая упаковка соединения  $\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})(\text{O}^-)_{11}\text{Cu}_5\text{Na}(\text{bipy})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 7\text{THF}$  **102**.

Учитывая найденные перспективы использования дополнительных N,N-лигандов для конструирования медьфенилсилсесквиоксанов, было решено проанализировать применимость для этих задач бидентатных лигандов другого типа – P,P. Результаты исследований приведены в следующей главе.

### 1.2.5 Исследование реакций самосборки в присутствии хелатирующих P,P-лигандов (1,2-бис(дифенилфосфино)этана, 1,2-бис(дифенилфосфино)метана)

В этой главе представлены результаты исследования реакции самосборки медьсодержащих фенилсилсесквиоксанов в присутствии двух типов P,P-лигандов: 1,2-бис(дифенилфосфино)этана (dppe) и 1,2-бис(дифенилфосфино)метана (dppm). К началу нашей работы, металлосилсесквиоксанные комплексы, содержащие dppm лиганды, не были известны. С другой стороны, описанные ранее редкие примеры металлосилсесквиоксанных комплексов, содержащих dppe лиганды, относятся исключительно к кубановому типу [172, а-б]. Они были синтезированы введением в силсесквиоксановую матрицу заранее приготовленного комплекса металла с dppe. В своем подходе мы использовали, как и в случае азотсодержащих лигандов, синтетическую схему, при которой фосфорсодержащий лиганд вводится в реакцию «независимо» (не в составе металлокомплекса). Предполагалось,

что в этом случае координирующие способности лиганда будут оказывать большее влияние на строение формирующихся металлосилесквиоксанных каркасов.

Было найдено, что присутствие (1,2-бис(дифенилфосфино)этана в реакционной смеси при взаимодействии фенилсилолята  $[(\text{PhSiO}_{1.5})(\text{NaO}_{0.5})]_x$  и хлорида меди(II) приводит к образованию сложных комплексов с необычным перераспределением ионов меди между силесквиоксанным и фосфорсодержащим лигандами. Варьирование соотношений между реагентами позволило выделить два типа продуктов  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_8(\text{NaO}_{0.5})_4\{\text{Cu}(\text{O}_{0.5})_4\}] \cdot [\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2$  **103** (выход 42 %) и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2$  **104** (выход 46 %) (рисунок 106).

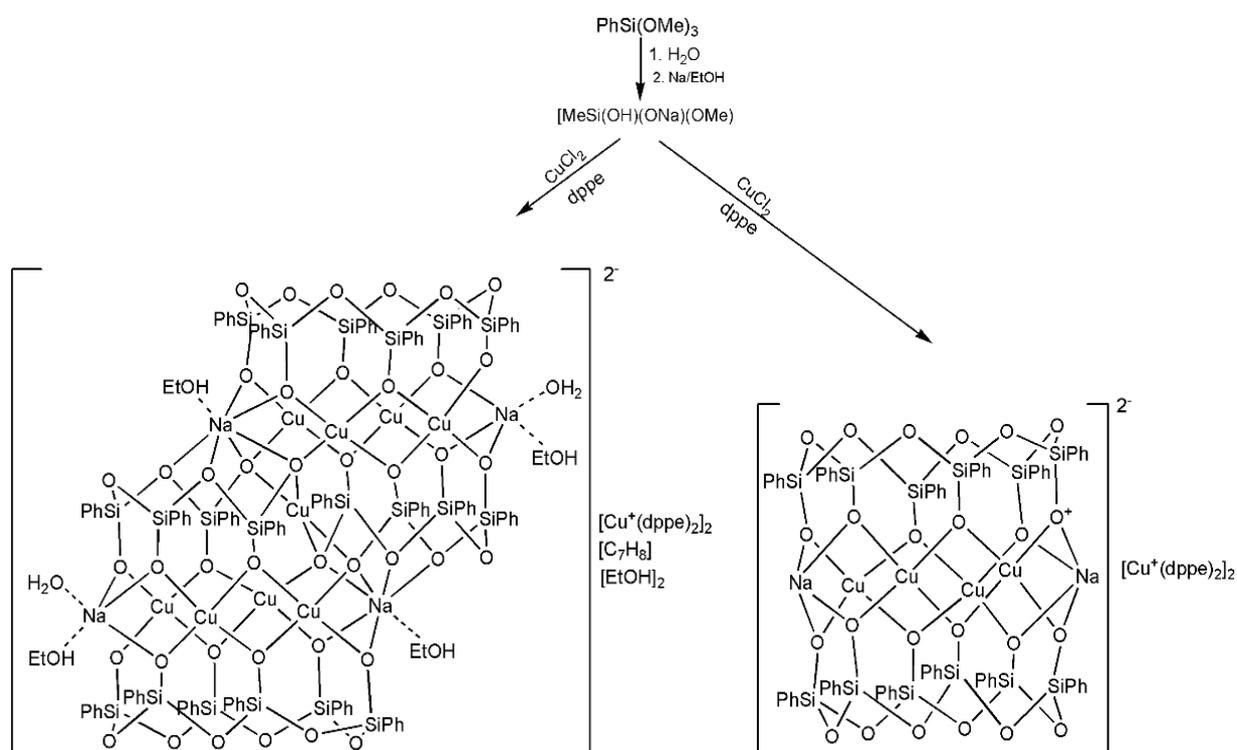


Рисунок 106. Схема синтеза комплексов  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_8(\text{NaO}_{0.5})_4\{\text{Cu}(\text{O}_{0.5})_4\}] \cdot [\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2$  **103** (слева) и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2$  **104** (справа).

Особенностью обоих комплексов является присутствие двух катионных фрагментов  $\text{Cu}^+(\text{dppe})_2$ . Таким образом, центральные каркасы (с нуклеарностью  $\text{Cu}_9\text{Na}_4$  и  $\text{Cu}_4\text{Na}_2$  для **103** и **104** соответственно) выступают в роли необычных анионов. Подобный эффект перераспределения ионов металла между лигандами разных типов ранее не отмечался в химии металлосилесквиоксанов – известные примеры использования дополнительных органических лигандов (например, трифенилфосфиноксида, [173]  $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -тетраметил-*n*-фенилендиамина, [174] триметилфосфина [175], трис[2-(диметиламино)этил]амина [74]) приводили к образованию продуктов, в которых силесквиоксанный и органический

лиганды координируют ионы металла в составе единого комплекса, без образования отдельных ионных компонент.

Структуры каркасных фрагментов в соединениях **103** и **104** существенно различаются, причем в первом случае наблюдается молекулярная геометрия, не описанная ранее среди структур металлосилесквioxанов (рисунок 107). В состав этого каркаса входят два частично разомкнутых сэндвичевых фрагмента с нуклеарностью  $\text{Cu}_4\text{Na}_2$ , соединенные центральным (девятым) ионом  $\text{Cu(II)}$ . В структуре присутствуют два типа силесквioxановых лигандов: два классических циклических  $(\text{PhSiO}_{1.5})_6$  и два ациклических  $(\text{PhSiO}_{1.5})_4$  лиганда. Последние являются весьма редким типом силесквioxанового фрагмента, описанным ранее только для структуры  $\text{Mn,Na}$ -фенилсилесквioxана [176]. Структура каркаса **99** более привычна и включает один сэндвичевый фрагмент с нуклеарностью  $\text{Cu}_4\text{Na}_2$  и два циклических  $(\text{PhSiO}_{1.5})_6$  лиганда.

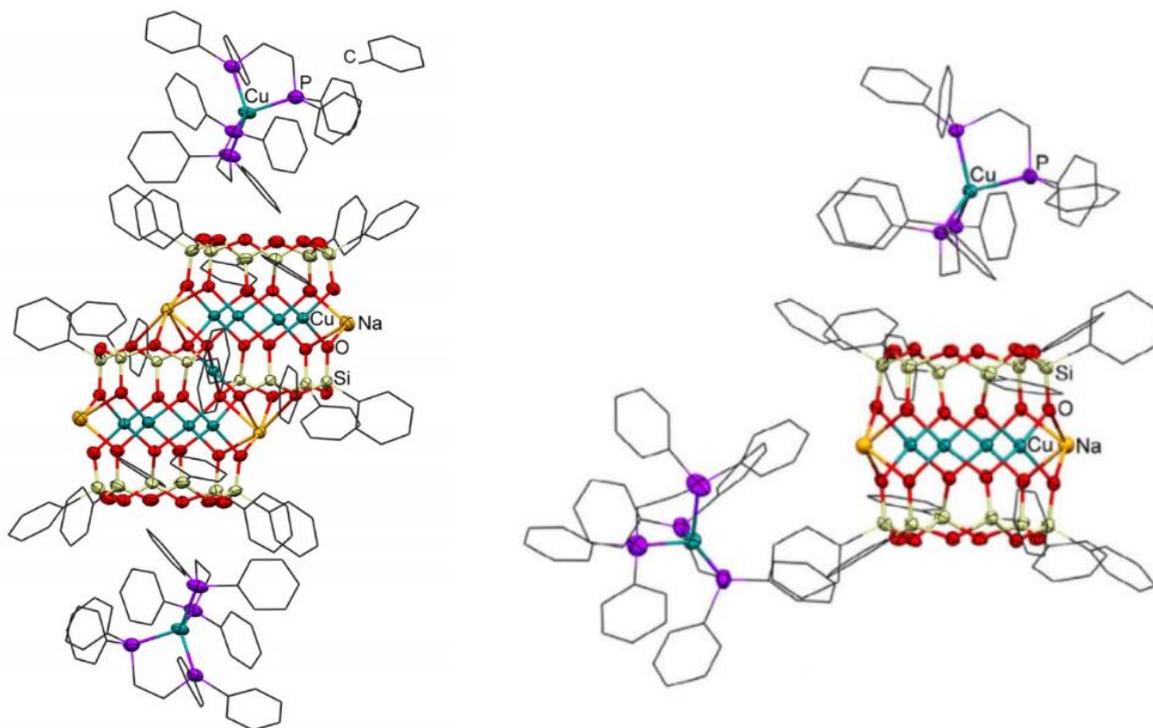


Рисунок 107. Структуры комплексов  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_8(\text{NaO}_{0.5})_4\{\text{Cu}(\text{O}_{0.5})_4\}] \cdot [\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2$  **103** (слева) и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2$  **104** (справа).

Примечательно, что использование другого Р,Р-лиганда (1,1-бис(дифенилфосфино)метана (dppm)) в аналогичной реакции приводит к формированию принципиально другой молекулярной архитектуры продукта  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_6]_2[\text{CuO}]_4[\text{NaO}_{0.5}]_4[\text{dppmO}_2]_2$  **105** с выходом 22 % (рисунок 108).

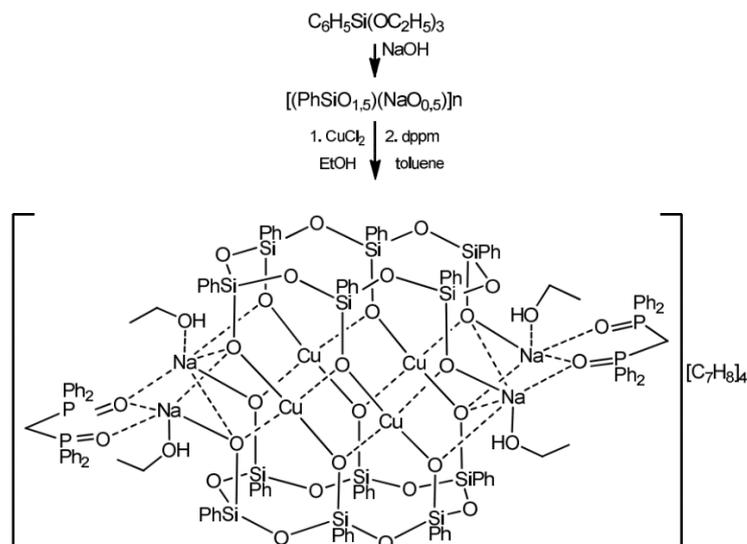


Рисунок 108. Схема синтеза комплекса  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_6]_2[\text{CuO}]_4[\text{NaO}_{0.5}]_4[\text{dppmO}_2]_2$  **105**.

В этом случае соединения **105** не образуется система ионных компонент, отмеченных для комплексов **103** и **104** (рисунок 109). Фосфорные лиганды *dppm* претерпевают *in situ* окисление до соответствующих фосфиноксидных производных. Также существенным отличием соединения **105** от комплексов **103** - **104** является координация органического лиганда не по ионам меди, а по более стерически доступным ионам натрия.

По всей вероятности, именно высокое содержание ионов натрия в этом каркасном соединении (равном содержанию ионов меди, что не отмечалось для соединений **103** - **104**) является движущей силой окисления фосфиновых фрагментов до фосфиноксидных. Таким образом, в соответствии с принципом «жестких» и «мягких» кислот и оснований Пирсона, в соединении **105** взаимодействует жесткий кислотный центр ( $\text{Na}^+$ ) с жестким основным кислородным центром. В случае соединений **103** - **104** при образовании катионных фрагментов  $\text{Cu}^I(\text{dppm})_2$  происходит взаимодействие мягкой кислоты ( $\text{Cu}^+$ ) и мягкого фосфорного основания.

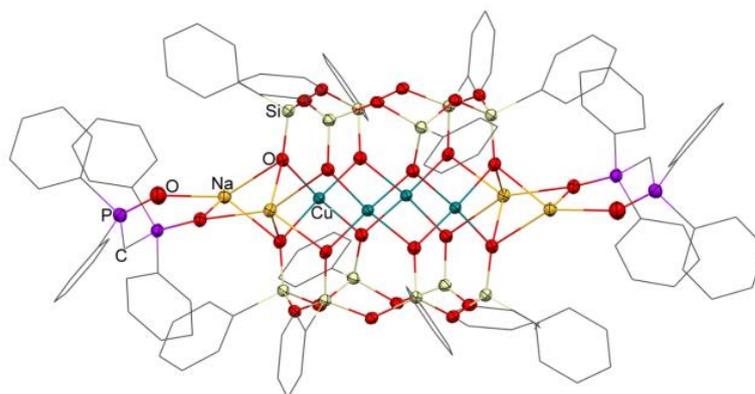


Рисунок 109. Структура комплекса  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_6]_2[\text{CuO}]_4[\text{NaO}_{0.5}]_4[\text{dppmO}_2]_2$  **105**.

В развитие исследований реакций получения комплексов меди, содержащих элементоорганические сесквиоксанные лиганды, нами также был проведен цикл работ по получению соответствующих производных, включающих германийсесквиоксанные лиганды, никогда ранее не использовавшиеся для синтеза каркасных соединений меди. Результаты этого исследования представлены в следующей главе.

### 1.2.6 Особенности синтеза и структуры Cu-содержащих металлогермсесквиоксанов

Соединения, включающие фрагменты Ge-O-M изучены достаточно подробно [177] и включают различные типы соединений: неорганические металлгерманаты [178], «гибридные» (содержащие дополнительные органические лиганды) металлгерманаты [179] и соединения, получаемые на основе сесквиоксида германия. Последняя группа соединений достаточно подробно изучена, в основе ее синтеза лежит гидротермальный синтез, впервые предложенный в 2009 г. [180]. Синтез требует жестких условий и продолжительного времени реакции (до 10 дней), при этом выделяемые соединения могут содержать ионы металлов одновременно в составе фрагментов Ge-O-M и солевых фрагментов карбоксильных кислот исходного сесквиоксида.

Наконец, недавно синтезированным (2016 г.) семейством этого класса являются металлогермсесквиоксаны, получаемые в мягких условиях *one pot* синтеза исходя из  $\text{PhGe}(\text{OMe})_3$ . К началу нашего исследования этот метод был представлен единственной работой нашей группы, посвященной Fe,Na-фенилгермсесквиоксанам [47].

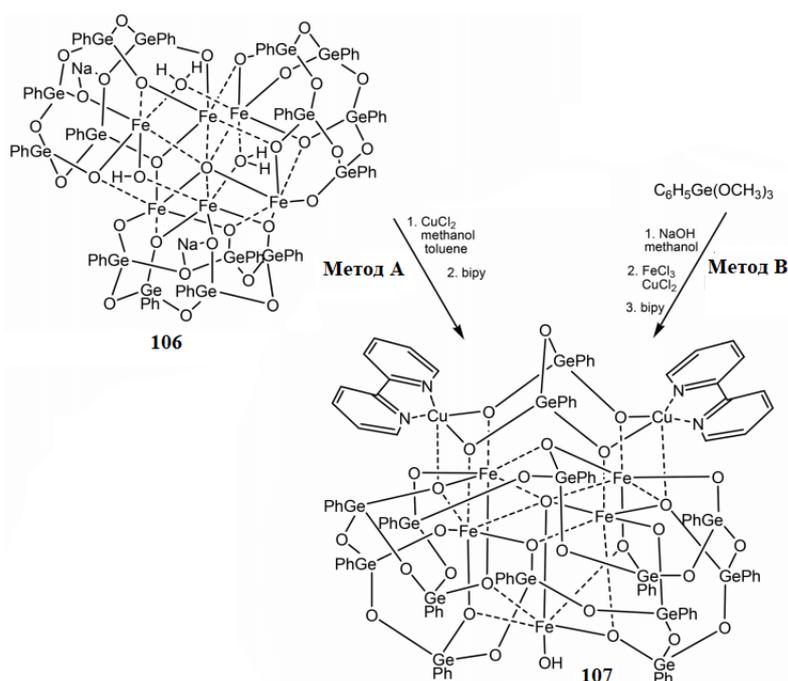


Рисунок 110. Схема синтеза комплекса  $(\text{PhGeO})_{12}(\text{PhGe}_2)\text{O}[\text{Fe}_5\text{O}_{17}(\text{OH})]\text{Cu}_2(\text{bpy})_2$  **107**.

Реакцией переметаллирования ионов натрия (по реакции с  $\text{CuCl}_2$ ) каркасного соединения  $[(\text{Ph}_5\text{Ge}_5\text{O}_{10})_3\text{Fe}_6(\text{OH})_3(\text{O})\text{Na}_2]$  **106** [47] с последующим комплексобразованием с 2,2'-бипиридином нам удалось выделить комплекс  $(\text{PhGeO})_{12}(\text{PhGe}_2\text{O})[\text{Fe}_5\text{O}_{17}(\text{OH})]\text{Cu}_2(\text{bipy})_2$  **107** с выходом 9% (рисунок 110, метод А).

Структура комплекса **107** состоит из смешанного оксокластера с нуклеарностью  $\text{Cu}_2\text{Fe}_5$ , координированного лигандами двух ранее не описанных типов: циклическим двенадцатизвенным  $\text{Ph}_{12}\text{Ge}_{12}\text{O}_{24}$  и ациклическим димерным  $\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$  (рисунок 111). Образование таких структурных фрагментов указывает на глубокую структурную перестройку – исходное соединение **106** включает только пентамерные цисоидные лиганды состава  $[(\text{Ph}_5\text{Ge}_5\text{O}_{10})$ . Кроме того, реакция получения комплекса **107** вызвала и модификацию устойчивого центрального узла  $\text{Fe}_6\text{O}_{19}$  (полианиона Линдквиста) исходного соединения, с элиминированием группы  $\text{FeO}$  и образованием оксокластера  $\text{Fe}_5\text{O}_{18}$ . Возникшая вакантная позиция занята мостиковым фрагментом  $\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ , координирующим два иона меди. Последние дополнительно связаны с двумя молекулами 2,2'-бипиридина. Столь значительные структурные изменения по сравнению с исходным соединением объясняют невысокий выход продукта **107**. Для преодоления этого затруднения был предпринят альтернативный подход, исходя из  $\text{PhGe}(\text{OMe})_3$  (рисунок 110, метод В). Исходные реагенты (фенилтриметоксигерман, 2,2'-бипиридин, хлориды меди(II) и железа(III)) были взяты в оптимальных ( $\text{Ge}_{14}:\text{Cu}_2:\text{Fe}_5:\text{N}_4$ ) соотношениях для получения целевого продукта. Это позволило получить соединение **107** с выходом 21%.

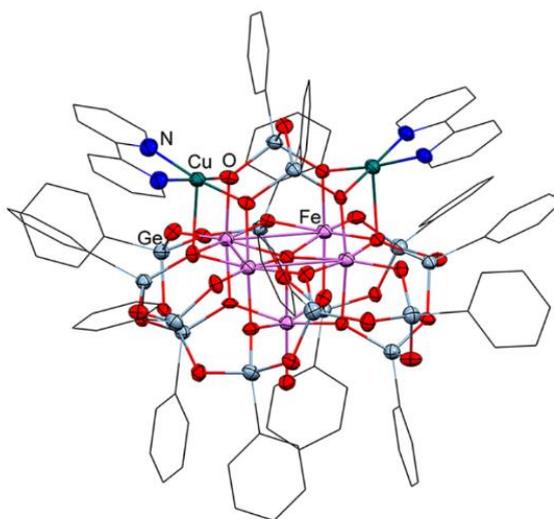


Рисунок 111. Структура комплекса  $(\text{PhGeO})_{12}(\text{PhGe}_2\text{O})[\text{Fe}_5\text{O}_{17}(\text{OH})]\text{Cu}_2(\text{bipy})_2$  **107**.

Далее в качестве альтернативного источника гермескквиоксановых фрагментов был исследован фенилтрихлорид германия  $\text{PhGeCl}_3$ , преобразованный в олигомерное соединение  $[\text{PhGeO}_{1.5}]_n$  по реакции гидролитической поликонденсации. Для дальнейшего получения

медьсодержащих комплексов мы предпринимали щелочное расщепление олигомера  $[\text{PhGeO}_{1.5}]_n$  гидроксидом натрия. Из-за низкой растворимости олигомера в условиях реакции, для получения растворимого Na-содержащего продукта был использован большой избыток щелочи (соотношение  $\text{Na/Ge} = 3/1$ ). В свою очередь, такая высокая концентрация реакционноспособных групп  $\text{PhGeO}^-\text{Na}^+$  позволила ввести большое количество ионов меди(II) (взаимодействием с  $\text{CuCl}_2$ ) в гермесквioxановую матрицу. В результате был получен высокоядерный комплекс  $[\text{Na}_4\text{Cu}_{42}(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{O}_5)_{12}(\text{OH})_{40}]$  **108** с выходом 20% (рисунок 112).

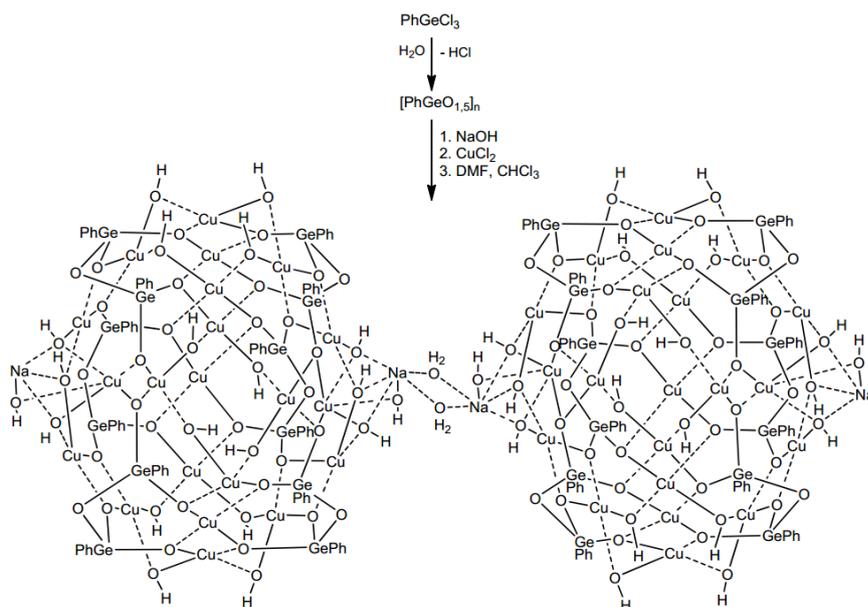


Рисунок 112. Схема синтеза комплекса  $[\text{Na}_4\text{Cu}_{42}(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{O}_5)_{12}(\text{OH})_{40}]$  **108**.

Комплекс **108** представляет собой димерную структуру, содержащую два каркасных фрагмента с необычно высокой нуклеарностью  $\text{Cu}_{21}\text{Ge}_{12}$  (рисунок 113). Связывание двух каркасных компонентов в структуре **108** реализуется за счет внешнесферных ионов натрия, координируемых кислородными центрами четырех гидроксильных групп и двух мостиковых молекул воды. В свою очередь, ионы меди координированы различными оксолигандами – гидроксильными группами, сольватирующими молекулами ДМФА и гермесквioxановыми лигандами. Все шесть германийсодержащих фрагментов в структуре **108** представляют собой мостиковые ациклические лиганды состава  $\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ . Таким образом, продукт **108** это первый пример каркасного металлгермесквioxана, не содержащего циклических Ge-лигандов.

Двадцать один ион меди каркасных фрагментов комплекса **108** образует практически планарные фрагменты (три - состава  $\text{Cu}_3\text{O}_8$  и шесть -  $\text{Cu}_2\text{O}_6$ ), в которых четырехкоординированные атомы металла реализуют плоскочетырёхугольную конфигурацию. Шесть ионов меди дополнительно координированы двумя молекулами DMF и четырьмя OH-

лигандами, в то время как тринадцать атомов меди координируют атом хлора инкапсулированной молекулы хлороформа. В результате, только два стерически экранированных иона меди сохраняют четырехкоординированную геометрию. Примечательно, что до настоящего момента примеры инкапсулирования хлороформа каркасными металосесквиоксанами не были отмечены в литературе. Вероятно, присутствие хлороформа в реакционной массе благодаря темплатному эффекту способствует сборке многоядерной архитектуры **108**.

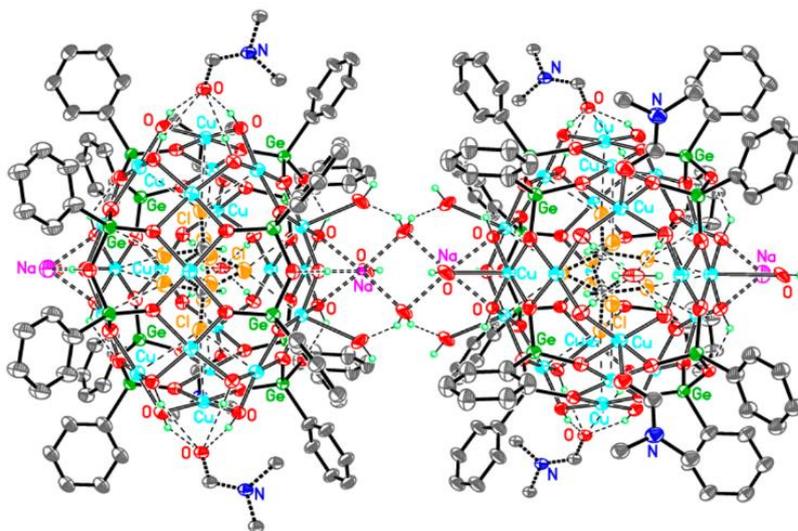


Рисунок 113. Структура комплекса  $[\text{Na}_4\text{Cu}_{42}(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{O}_5)_{12}(\text{OH})_{40}]$  **108**.

Проведение исследования реакции самосборки медьгермесеквиоксана из  $\text{PhGe}(\text{OMe})_3$  привело к получению кристаллических продуктов в условиях дополнительного комплексообразования с 1,10-фенантролином, что позволило выделить комплекс  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **109** с выходом 21% или 2,2'-бипиридином -  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 5\text{EtOH}$  **110** с выходом 39% (рисунок 114).

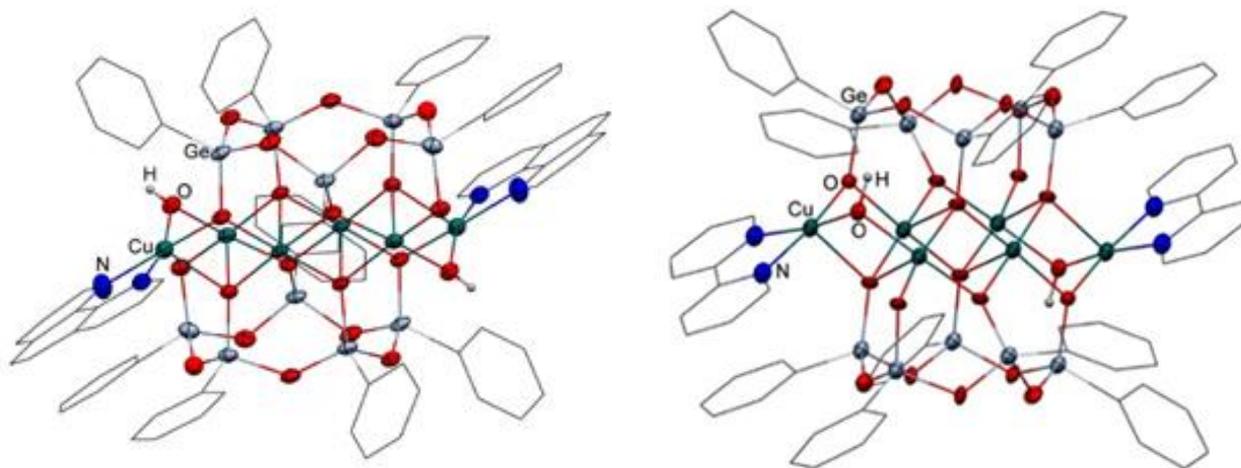


Рисунок 114. Структуры комплексов  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **109** (слева) и  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 5\text{EtOH}$  **110** (справа).

Структуры комплексов **109** – **110** практически аналогичны силсесквиоксановым комплексам **86** - **101** и включают два линейных фрагмента  $\text{Cu}_3$ , координированных тремя парами лигандов: циклическими пентамерными фенилгермесквиоксанами, бидентатными N,N-лигандами и «заряд-балансирующими» группами  $\text{HO}^-$ .

Реакция самосборки медьфенилгермесквиоксана в присутствии двух типов азотных лигандов (2,2'-бипиридина и 3,5-диметилпиразола) позволила выделить продукт  $(\text{PhGeO}_2)_{10}\text{Cu}_6(2,2\text{-bipy})_2(\text{dmpz})_2$  **111** с выходом 17% (рисунок 115).

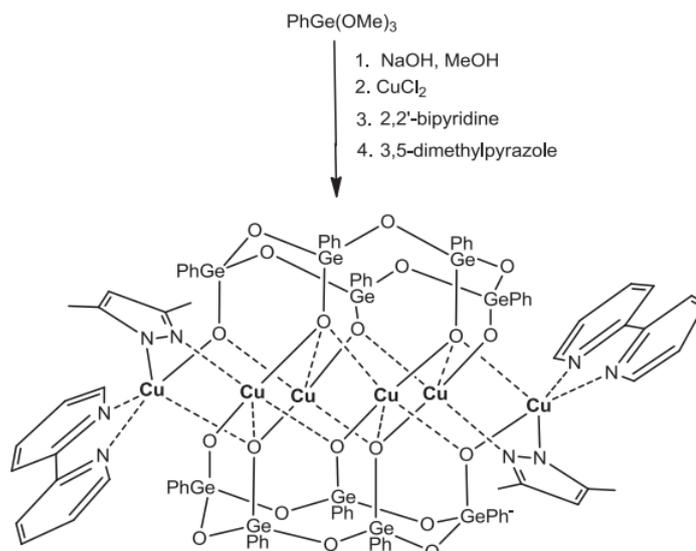


Рисунок 115. Схема синтеза комплекса  $[(\text{PhGeO}_2)_{10}\text{Cu}_6(2,2\text{-bipy})_2(\text{dmpz})_2]$  **111**.

Координация ионов меди в составе одного соединения тремя типами лигандов (циклическими гермесквиоксанами, bipy, dmpz) является особенностью продукта **111**. Два цисоидных сесквиоксановых лиганда состава  $(\text{PhGeO}_{1.5})_5$  координируют центральный слой оксида меди таким образом, что последние образуют два почти линейных ( $171.10^\circ$ ) фрагмента  $\text{Cu-Cu-Cu}$ . Часть медных центров образуют связи с двумя дополнительными N,N-лигандами: 2,2'-бипиридином и 3,5-диметилпиразолом (рисунок 116).

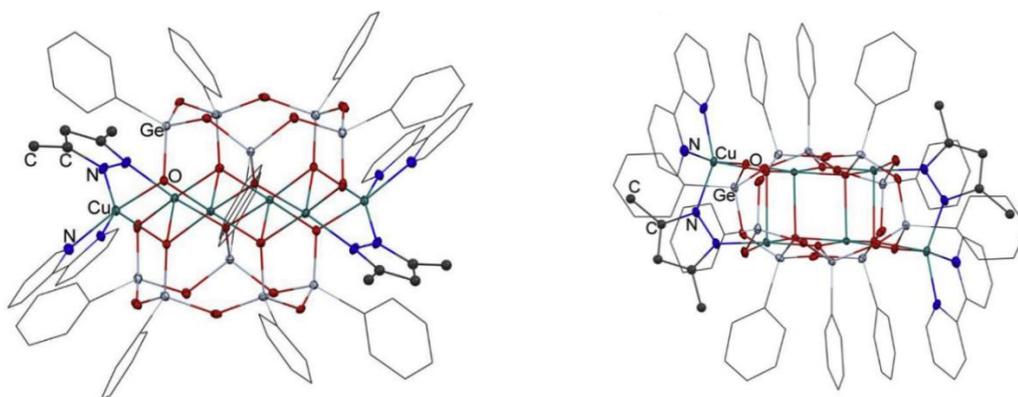


Рисунок 116. Структура комплекса  $[(\text{PhGeO}_2)_{10}\text{Cu}_6(2,2\text{-bipy})_2(\text{dmpz})_2]$  **111**: вид сбоку (слева) и вид сверху (справа).

Способы координации азотных лигандов существенно отличаются - атомы азота *biru* координируют один и тот же ион меди в каркасе, а атомы азота *dmpz* образуют связи с соседними атомами меди, подтверждая известную способность пиразолатов служить в качестве мостикового лиганда [181]. Кроме того, за счет депротонирования атомов азота пиразолатные фрагменты играют роль заряд-балансирующих групп в составе комплекса **111**.

## Глава 2. Синтез и структура Ni-содержащих сесквиоксанов

Кроме исследований синтеза и структурообразования медьсодержащих сесквиоксановых комплексов (имеющих, как было указано выше, наибольший потенциал для использования в катализе), мы были также заинтересованы в получении соединений, содержащих ионы металлов с более высокой магнитной анизотропией, чем у меди. В этой главе будут обсуждаться результаты исследования Ni(II)-комплексов.

### 2.1. Ni-содержащие силсесквиоксаны

Как было указано в разделе «Обзор литературы», для ряда никельсодержащих фенилсилсесквиоксанов (обладающих нуклеарностью от Ni<sub>2</sub> до Ni<sub>6</sub>) [112 - 120] были обнаружены эффекты замедленной релаксации намагниченности, отвечающие поведению спиновых стекол. Таким образом, дальнейшее исследование синтеза никельсилсесквиоксанов, безусловно, представляло большой интерес. Как было показано в недавних работах на примере медьметил- и медьфенилсилсесквиоксанов, в качестве подхода к каркасным комплексам высокой ядерности (Cu<sub>7</sub> и Cu<sub>11</sub>) могут быть использованы реакции с участием мостиковых лигандов – 4,4'-бипиридина и пиразина [182], либо терефталевой и 2,6-нафталиндикарбоновой кислот [183].

По аналогии с этими результатами, была проведена реакция между Ni,Na-фенилсилсесквиоксаном и 4',4''''-(1,4-фенилен)бис(2,2':6',2''-терпиридина (рисунок 117) – соединения, способного выступать в качестве линкера при образовании супрамолекулярных композиций [184, а-б].

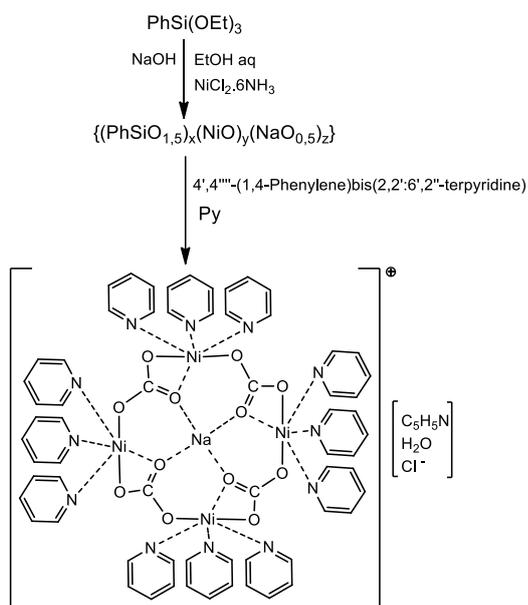


Рисунок 117. Схема синтеза комплекса  $[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8\text{Na}] \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$  112.

После проведения синтеза и кристаллизации фильтрата из раствора пиридина с выходом 26% был выделен неожиданный продукт глубокой структурной перестройки – комплекс  $[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8\text{Na}] \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$  **112** (рисунок 118). Появление карбонатных фрагментов в этом соединении не может быть объяснено формальной логикой синтеза. По всей вероятности, их образование произошло при контакте ионов натрия с атмосферным  $\text{CO}_2$  (синтез и кристаллизация были проведены без использования инертной среды). Схожий результат был отмечен в работе [124] – появление инкапсулированной в каркасную структуру Ni(II)-фенилсилсесквиоксана молекулы карбоната натрия. Можно предположить, что формирование комплекса **112** проходит через стадию обменной реакции карбоната натрия с ионами никеля.

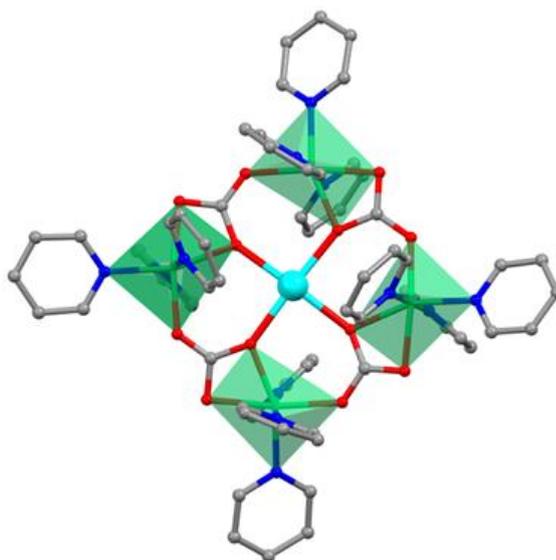


Рисунок 118. Структура комплекса  $[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8\text{Na}] \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$  **112**.

Другой неожиданной особенностью продукта **112** является полное элиминирование силсесквиоксановой компоненты. Однако, стоит отметить, что существуют многочисленные публикации, описывающие структурные перегруппировки в ходе синтеза металлосилсесквиоксанов, в том числе окислительные эффекты [185, а-б], появление металлоксидных структурных фрагментов [184] и полное элиминирование ионов металла из силсесквиоксановой матрицы [186]. Соответственно, образование соединения **112** можно расценивать как вариацию последнего из вышеуказанных процессов, сопровождающегося спонтанной фиксацией атмосферного  $\text{CO}_2$ .

В структурном отношении комплекс **112** представляет собой пример архитектуры Ni(II) с плоско-квадратным расположением ядра  $[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)_4\text{Na}]^+$ , где четыре иона Ni(II) координированы концевыми молекулами пиридина и соединены карбонатными линкерами. Ион натрия расположен в центре этого фрагмента (рисунок 119). Координационное

искаженное октаэдрическое окружение каждого иона никеля одинаково и реализуется при участии трех атомов кислорода карбонатных мостиков и трех атомов азота концевых пиридиновых лигандов. Положительный заряд ядра  $[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)_4\text{Na}]^+$  уравнивает анион  $\text{Cl}^-$ , расположенный под плоскостью молекулы. Укороченные внутримолекулярные расстояния Ni-Ni в квадратном фрагменте находятся в диапазоне 5.200 – 5.266 Å. Центральный ион  $\text{Na}^+$  обладает плоскочватратной геометрией с расстояниями Na-O в диапазоне 2.195 – 2.227 Å и углами O-Na-O в диапазоне 88.17 – 91.60 °. Длины связей Ni-O находятся в диапазоне 2.031 – 2.102 Å, а Ni-N = 2.099 – 2.142 Å. Два угла N-Ni-N различны и находятся в диапазоне 88.25 – 89.80 °. Такой же принцип отмечен для углов O-Ni-O, величины которых варьируют между 62.84 – 63.42 °, 107.31 – 110.69 ° и 170.32 – 173.56 °.

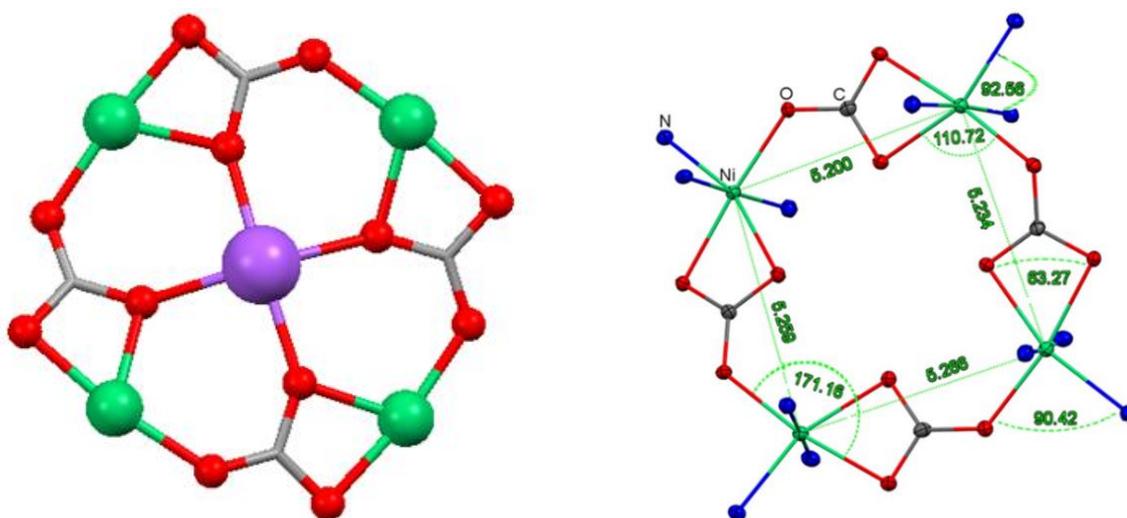


Рисунок 119. Геометрия сайта Ni (II)  $[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8\text{Na}] \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$  **112** (слева); фрагмент  $\text{Ni}_4$  с выбранными углами и расстояниями (центральный атом Na для ясности опущен) (справа).

Для кристаллической упаковки соединения **107** (рисунок 120) характерно наиболее короткое межмолекулярное расстояние Ni-Ni равное 7.893 Å, а также наличие водородных связей между одним атомом кислорода карбонатного лиганда, молекулой кристаллизованной воды и атомом хлора.

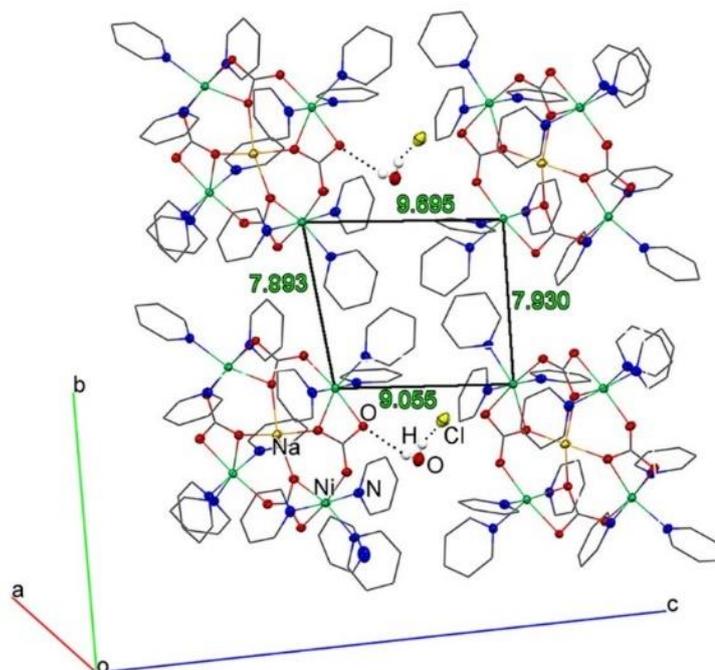


Рисунок 120. Организация молекул в кристалле Ni (II)  $[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8\text{Na}] \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$  **112**.

## 2.2. Ni-содержащие гермесквиоксаны

К началу нашего исследования примеры никельсодержащих гермесквиоксанов в литературе отсутствовали. При проведении реакции самосборки между  $\text{PhGe}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{NaOH}$  и  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  с выходом 30% был получен первый пример такого соединения, комплекс состава  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{NiO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2] \cdot 9\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  **113** (рисунок 121).

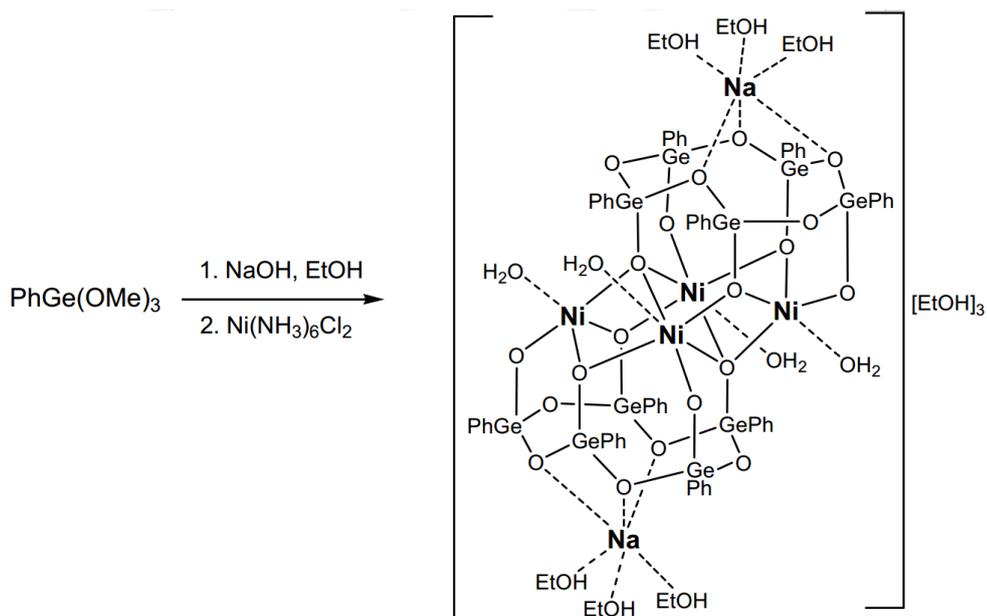


Рисунок 121. Схема синтеза комплекса  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{NiO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2] \cdot 9\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  **113**.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов **113** показало, что продукт представляет собой гексаядерный ( $\text{Ni}_4\text{Na}_2$ ) каркас, представляющий собой новый тип молекулярной архитектуры для металлокомплексов с гермесквioxановыми лигандами. Также примечательно, что такой тип нуклеарности никогда не встречался среди никельсодержащих силесквioxанов, что подчеркивает индивидуальность химии металлогермесквioxанов.

Структура каркаса комплекса **113** представляет собой скошенный сэндвич с двумя цисоидными гермесквioxановыми  $(\text{PhGeO}_{1.5})_5$  лигандами, координирующими металлосодержащий пояс  $\{\text{NiO}\}_4$  (рисунок 122). Примечательно, что аналогичные пентамерные лиганды были отмечены в структуре Fe,Na-фенилгермесквioxана [47], при этом структура этого соединения принципиально отлична от соединения **113**. В частности, два апикальных иона натрия координированы гермесквioxановыми циклами.

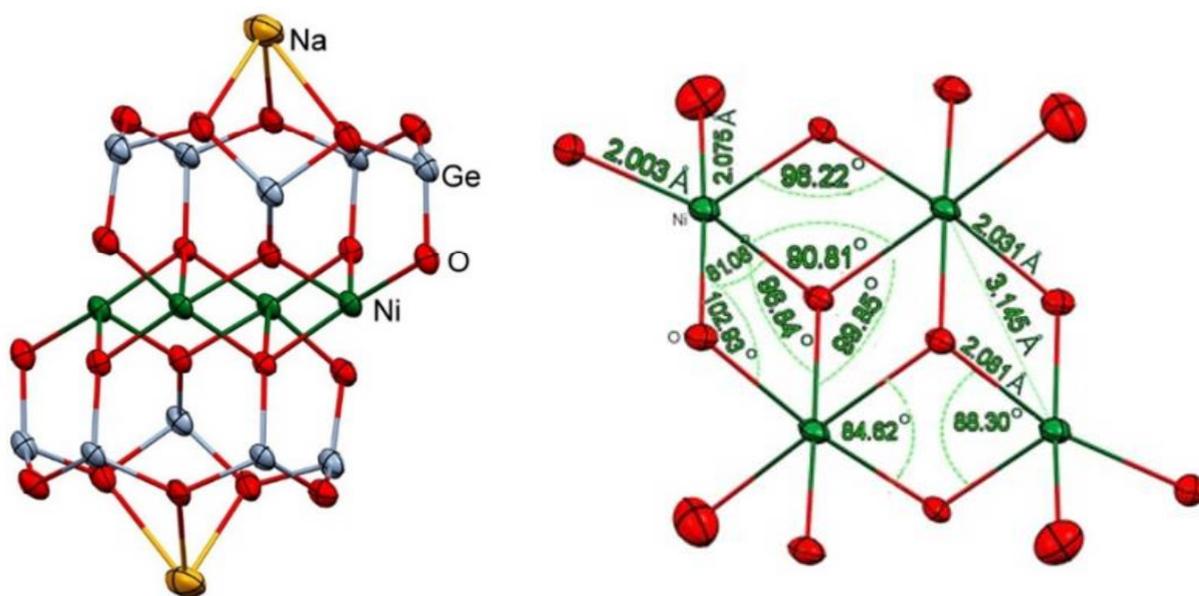


Рисунок 122. Структура комплекса  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{NiO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2] \cdot 9\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  **113**.

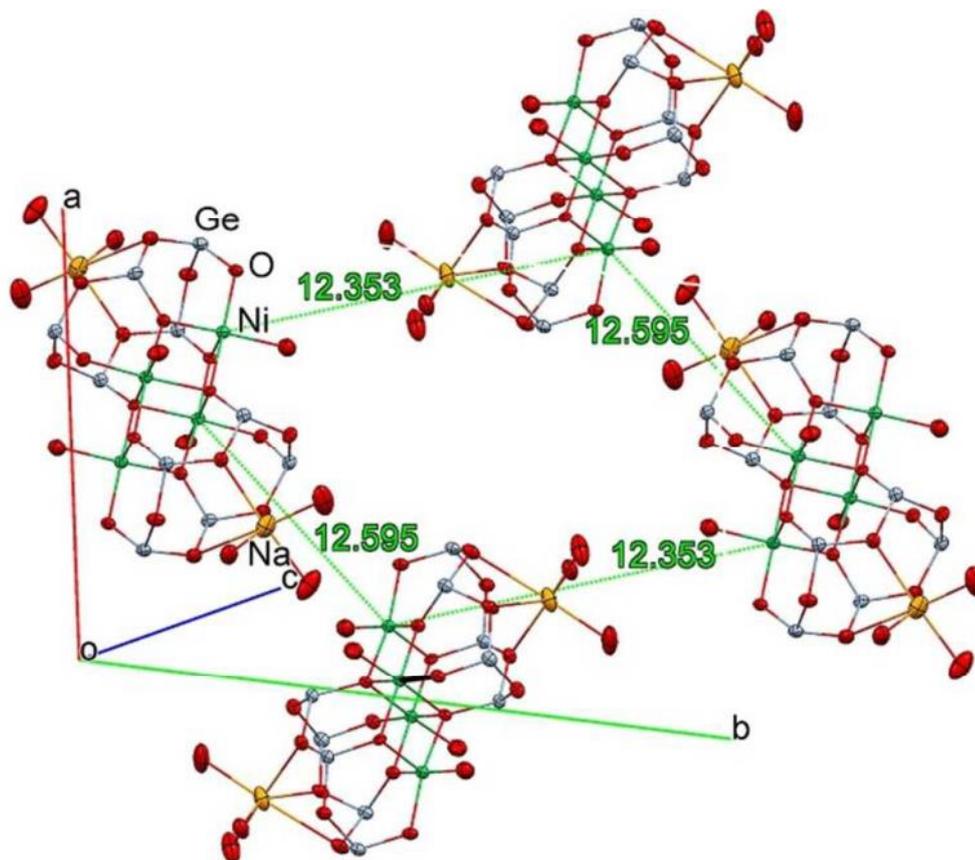
Интересно, что четыре иона  $\text{Ni(II)}$  имеют различный тип координационного обрамления: два из них имеют искаженную октаэдрическую геометрию, а два других пентакоординированы и принимают квадратно-пирамидальную геометрию. Внутримолекулярные расстояния  $\text{Ni-O}$  находятся в диапазоне 1.990 – 2.161 Å. Все углы  $\text{Ni-O-Ni}$  отличаются друг от друга (диапазон величин составляет 90.8 – 102.9°).

Примечательно, что ключевые геометрические параметры соединения **113** и двух референтных никельсилесквioxановых комплексов существенно различаются (таблица 10).

Таблица 10. Сравнение структурных параметров многоядерных комплексов Ni (II).

	Ni-Ni, Å	Ni-O-(Ni), Å	∠Ni-O-Ni
Ge <sub>10</sub> Ni <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	3.021 – 3.145 3.279; 5.223	1.990 – 2.160	90.8 – 102.9
Si <sub>12</sub> Ni <sub>4</sub> Na <sub>8</sub> [47]	3.143 – 3.147 3.161; 5.439	2.049 – 2.130	96.2 – 99.1
Si <sub>12</sub> Ni <sub>4</sub> Na <sub>4</sub> K <sub>2</sub> [47]	3.156 – 3.183 3.162; 5.454	2.059 – 2.135	95.9 – 100.2

Каркасные молекулы **113** хорошо изолированы в кристаллической упаковке, не образуя водородных связей друг с другом (рисунок 123). Наименьшее межмолекулярное расстояние Ni-Ni составляет 12.35 Å.

Рисунок 123. Организация молекул в кристалле [(PhGeO<sub>1.5</sub>)<sub>10</sub>(NiO)<sub>4</sub>(NaO<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>] · 9EtOH · 4H<sub>2</sub>O **113**.

### Глава 3. Синтез и структура лантанидсодержащих силсесквиоксанов

Как было отмечено в многочисленных предыдущих работах, исследования лантанидсодержащих комплексов обладают исключительной важностью, в частности, из-за проявления такими объектами свойств одномолекулярных магнитов [187, а-б] и люминесцентных свойств [188]. Однако примеры соответствующих работ для семейства лантанидсилсесквиоксанов, как обсуждалось в разделе «Обзор литературы», остаются большой редкостью. Нами был предложен синтетический подход к каркасным силсесквиоксанам, содержащим ионы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Схема синтеза представляет собой двухстадийную реакцию - образование *in situ* фенилсилоксанолята  $[\text{PhSi}(\text{O})\text{ONa}]_x$  с последующим обменным взаимодействием с нитратами лантаноидов и солями аммония  $\text{Et}_4\text{NCl}$  или фосфония  $\text{Ph}_4\text{PCl}$  (рисунок 124). Были выделены следующие соединения:  $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{EuO}_{1.5})_4(\text{O})(\text{NO}_{2.5})_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2] \cdot 4\text{MeCN}$  **114**,  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{EuO}_{1.5})_4(\text{O})(\text{NO}_{2.5})_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2]$  **115**,  $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{TbO}_{1.5})_4(\text{O})(\text{NO}_{2.5})_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2] \cdot \text{MeCN}$  **116** и  $(\text{Ph}_4\text{P})_4[(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{TbO}_{1.5})_4(\text{O})_2(\text{NO}_{2.5})_8] \cdot 10\text{MeCN}$  **117** с выходами 42%, 16%, 43% и 20%, соответственно.

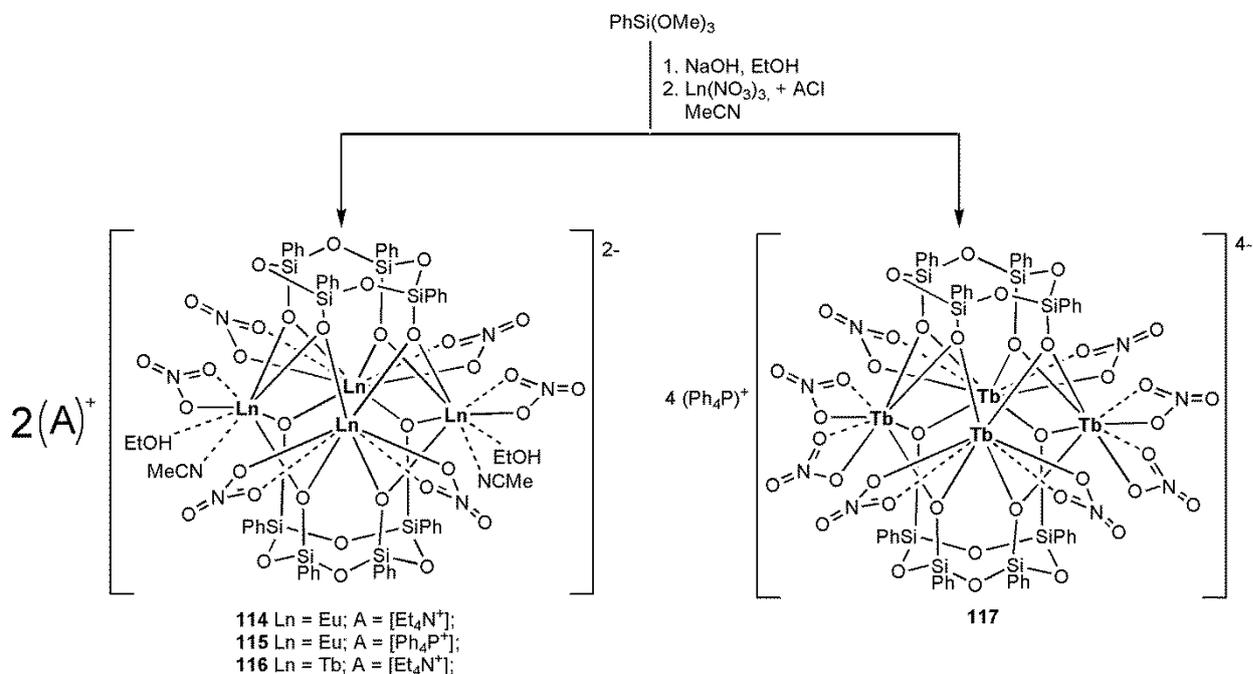


Рисунок 124. Схема синтеза комплексов **114** - **117**.

Все четыре продукта имеют схожую молекулярную топологию (не отмечавшуюся для ранее опубликованных лантанидсодержащих силсесквиоксанов), но обладают рядом структурных особенностей. Так, соединение **114** формирует призматический каркас,

образованный четырехъядерным поясом  $(EuO_2)_4$ , который расположен между двумя циклическими тетрамерными фенилсилоксанолатными фрагментами (рисунок 125, слева). Лиганды такого типа являются весьма редкими компонентами каркасных металлосилесквиоксанов, ранее отмеченными только для  $Ti_4$ - [189] и  $Co_8$ -структур [109].

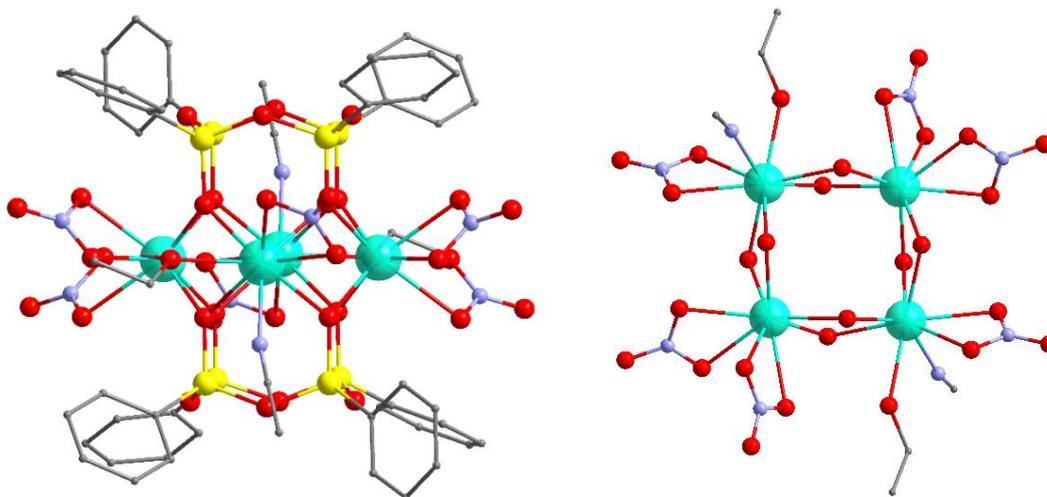


Рисунок 125. Структура комплекса  $(Et_4N)_2[(PhSiO_{1.5})_8(EuO_{1.5})_4(O)(NO_{2.5})_6(EtOH)_2(MeCN)_2] \cdot 4MeCN$  **114** (слева), структура  $(EuO_2)_4$  ядра (справа).

Ионы  $Eu^{3+}$  в структуре **114** объединены в искаженно квадратный фрагмент парами мостиковых атомов кислорода. Ионы европия относятся к двум типам координационного окружения, при этом оба типа восьмикоординированы. Два атома европия дополнительно координированы четырьмя атомами кислорода двух нитратных лигандов, а другие атомы европия координированы двумя атомами кислорода одного нитрата, одного этанола и одного ацетонитрила (рисунок 125, справа). Расстояния  $Eu-O$  находятся в диапазоне 2.341 – 2.357 Å, а  $Eu-N = 2.572$  Å. Углы  $O-Eu-O$  в квадратном фрагменте равны 81.02 и 119.77 °. Геометрия обоих типов ионов европия представляет собой искаженную квадратную антипризму. Внутримолекулярные расстояния  $Eu^{3+}-Eu^{3+}$  равны 3.744 и 3.791 Å.

Таблица 11. Структурные характеристики соединений **115** – **117**.

№	Расстояние Ln-O, Å	Расстояние Ln-N, Å	Угол O-Ln-O, °	Межмолекулярное расстояние Ln – Ln, Å
<b>115</b>	2.341 – 2.379	2.577	70.91, 107.40	7.918
<b>116</b>	2.312 – 2.348	2.542	71.04, 107.53	7.997
<b>117</b>	2.295 – 2.347	2.535	71.49, 106.47°	12.211

Кристаллическая упаковка **114** характеризуется одинаковым расположением каркасных фрагментов, в то время как расположение катионов отличается (рисунок 126). Самое короткое межмолекулярное расстояние Eu-Eu = 7.954 Å.

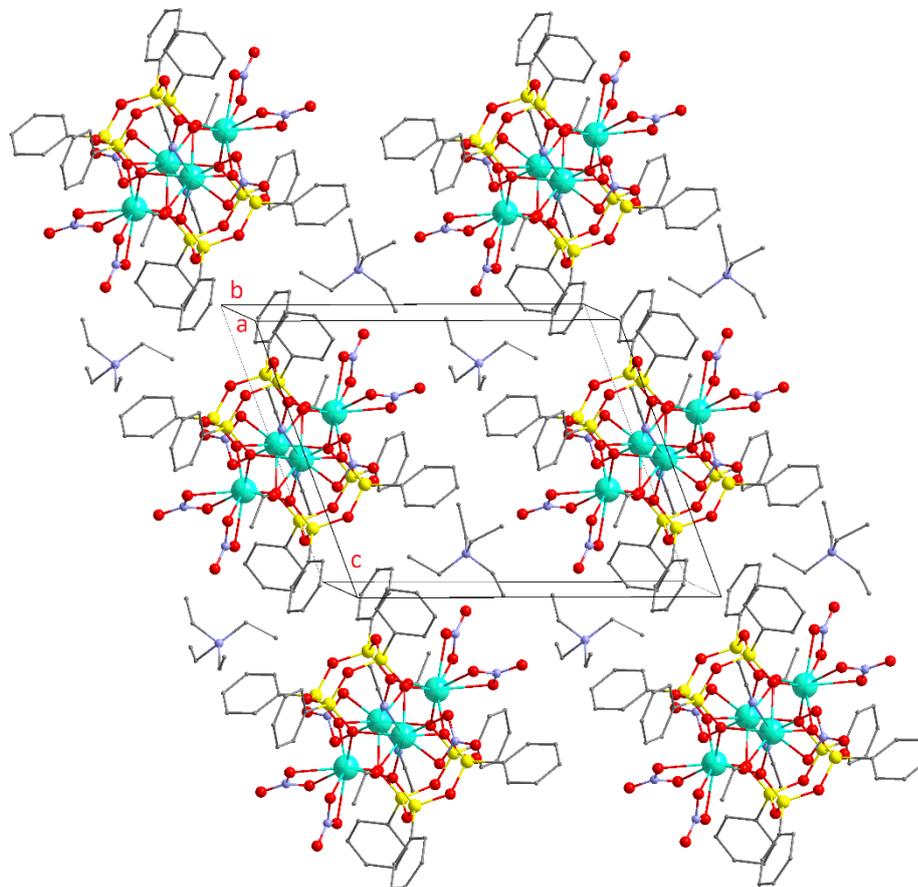


Рисунок 126. Организация молекул  $(Et_4N)_2[(PhSiO_{1.5})_8(EuO_{1.5})_4(O)(NO_{2.5})_6(EtOH)_2(MeCN)_2] \cdot 4MeCN$  **114** в кристалле.

Соединения **115** и **116** имеют схожие с **108** структуры и принцип упаковки в кристаллической фазе, соответствующие расстояния и углы показаны в таблице 11. Примечательно, что самое короткое межмолекулярное расстояние Tb-Tb в соединении **117** составляет 12.211 Å, что намного больше, чем у **115** – **116**. Наиболее вероятно, что это связано с присутствием сразу четырёх катионных фрагментов  $Ph_4P^+$  в структуре **117**, приводящих к лучшей изоляции каркасов при кристаллической упаковке (рисунок 127, слева). Также, в отличие от **115** – **116**, все четыре иона тербия **117** координированы четырьмя мостиковыми атомами кислорода и четырьмя атомами кислорода двух нитратов (рисунок 127, справа).

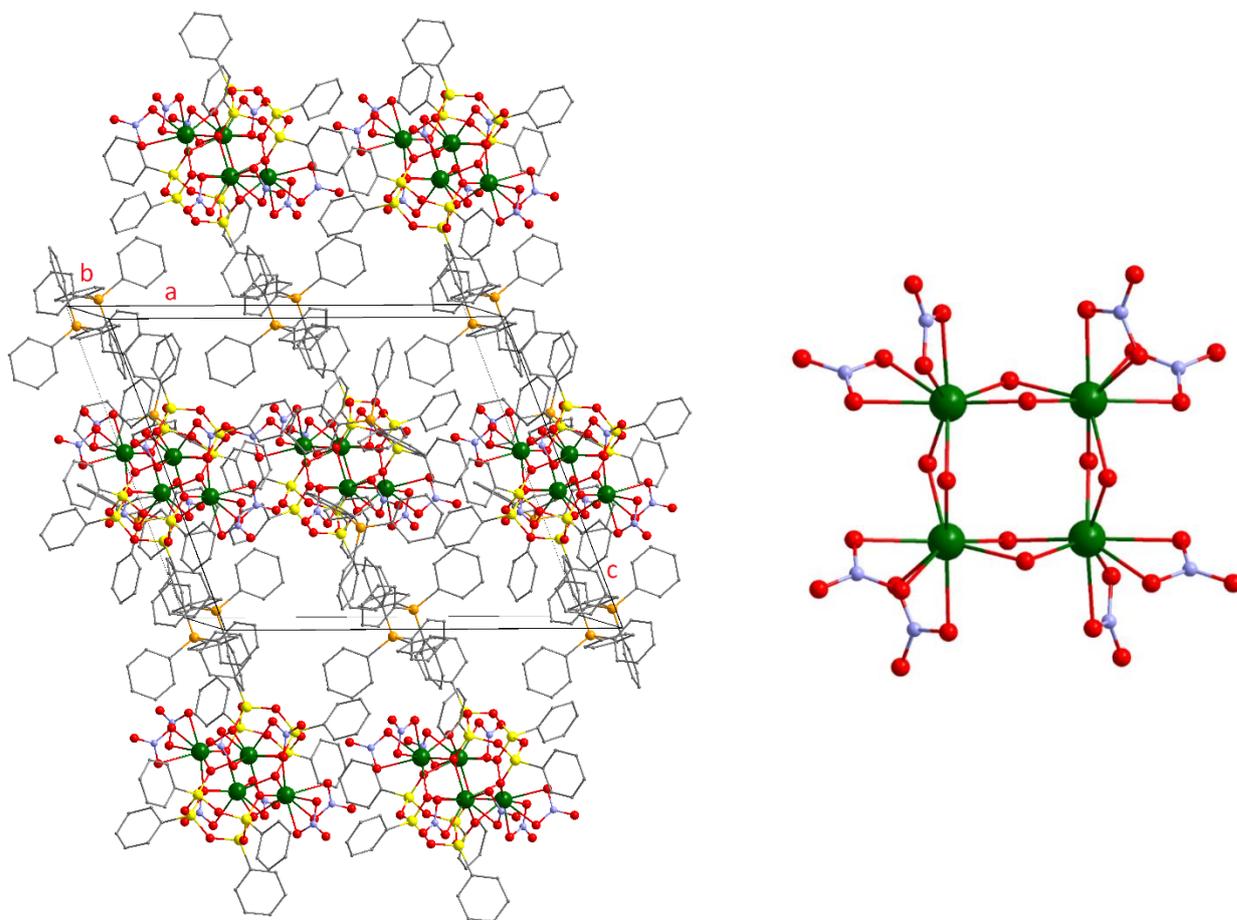


Рисунок 127. Структура кристаллической решётки комплекса  $(\text{Ph}_4\text{P})_4[(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{TbO}_{1.5})_4(\text{O})_2(\text{NO}_{2.5})_8] \cdot 10\text{MeCN}$  **117** (слева), структура  $(\text{TbO}_2)_4$  ядра (справа).

## Глава 4. Исследование каталитических свойств Cu-, Cu/Fe-сил- и гермесквioxанов в окислительных реакциях

### 4.1. Окислительное амидирование

Как было отмечено в разделе «Обзор литературы», дизайн катализаторов на основе недорогостоящих металлов, в частности, железа и меди, привлекает большое внимание различных исследовательских групп. Также ранее было показано, что использование сесквиоксанных производных этих металлов весьма эффективно для проведения гомогенного амидирования - в ряде случаев медьсесквиоксаны сохраняют высокую активность до очень низких загрузок (до 100 ppm по меди), а железосесквиоксаны – до 500 ppm по железу. В развитие этого направления соединения **86**, **95**, **102 – 104**, **107 – 108**, **110** были протестированы в реакции окислительного амидирования (рисунок 128, таблица 12).

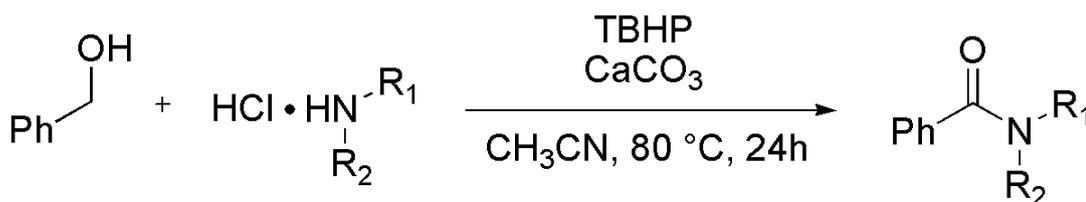
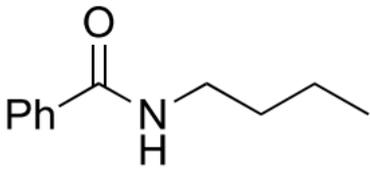
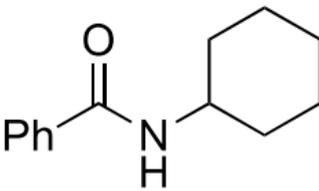
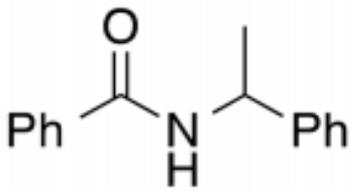
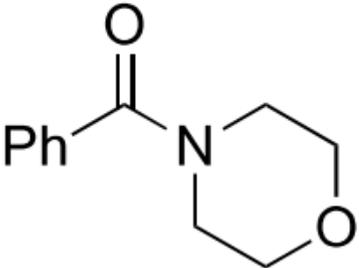
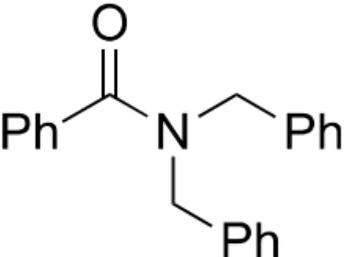


Рисунок 128. Схема синтеза амидов реакцией окислительного амидирования бензилового спирта

Особенно привлекательным было исследование каталитических свойств соединения **107**, содержащего в структуре одновременно ионы меди(II) и железа(III). Ряд аминов (в виде аммонийных солей) вводились в реакцию с бензиловым спиртом в присутствии каталитических количеств комплекса **107**. Для проведения реакции также использовались: дополнительное основание (высокоочищенный 99.995% карбонат кальция) и третбутилгидропероксид (окислитель). Оптимизация процесса показала, что катализатор **107** демонстрирует высокие выходы и эффективность вплоть до загрузки 0.4% мол. Разница в активности с ранее исследованными медь- и железосилсесквиоксанами может быть связана с влиянием гермесквioxановой матрицы в соединении **107** (германий может рассматриваться как дополнительный металл в составе катализатора). Так, вторичный ( $\pm$ )-N-( $\alpha$ -метилбензил)бензамид был получен с очень высоким выходом 93%. Использование циклогексиламина и н-бутиламина позволило получить соответствующие амиды с выходом 84 - 85%. Было найдено, что реакция также эффективна для вторичных аминов, соответствующие амиды (N-бензоилморфолин и N,N-добензилбензамид) были выделены с выходами 82% и 71%, соответственно. Более того, достигнутые значения числа оборотов (TON) и частоты оборотов (TOF) катализатора - 232 и 9.7 ч<sup>-1</sup>, соответственно, также указывают на высокую эффективность катализатора **107**.

Таблица 12. Результаты исследования каталитической эффективности комплексов **86**, **95**, **102** – **104**, **107** – **108**, **110** в реакции окислительного амидирования.

Амид	Катализатор	Выход, %	TON / TOF
	<b>86</b> . 0.01 мол. %	67	6700 / 279
	<b>95</b> . 0.01 мол. %	68	6800 / 378
	<b>102</b> . 0.4 мол. %	70	175 / 7.3
	<b>103</b> . 0.01 мол. %	76	7600 / 317 ч <sup>-1</sup>
	<b>104</b> . 0.01 мол. %	77	7700 / 321 ч <sup>-1</sup>
	<b>107</b> . 0.4 мол. %	84	210 / 8.8 ч <sup>-1</sup>
	<b>108</b> . 0.04 мол. %	88	2200 / 92 ч <sup>-1</sup>
	<b>86</b> . 0.01 мол. %	78	7800 / 325
	<b>95</b> . 0.01 мол. %	70	7000 / 389
	<b>102</b> . 0.4 мол. %	88	220 / 9.2
	<b>103</b> . 0.01 мол. %	74	7400 / 308 ч <sup>-1</sup>
	<b>104</b> . 0.01 мол. %	68	6800 / 283 ч <sup>-1</sup>
	<b>107</b> . 0.4 мол. %	85	213 / 8.9 ч <sup>-1</sup>
	<b>108</b> . 0.04 мол. %	85	2125 / 89 ч <sup>-1</sup>
	<b>86</b> . 0.01 мол. %	75	7500 / 313
	<b>95</b> . 0.01 мол. %	84	8400 / 467
	<b>102</b> . 0.4 мол. %	83	208 / 8.6
	<b>103</b> . 0.01 мол. %	82	8200 / 342 ч <sup>-1</sup>
	<b>104</b> . 0.01 мол. %	83	8300 / 346 ч <sup>-1</sup>
	<b>107</b> . 0.4 мол. %	93	232 / 9.7 ч <sup>-1</sup>
	<b>110</b> . 0.2 мол. %	87	218 / 9.1 ч <sup>-1</sup>
	<b>86</b> . 0.01 мол. %	59	5900 / 246
	<b>95</b> . 0.01 мол. %	61	6100 / 339
	<b>103</b> . 0.01 мол. %	64	6400 / 267 ч <sup>-1</sup>
	<b>104</b> . 0.01 мол. %	86	6800 / 283 ч <sup>-1</sup>
	<b>107</b> . 0.4 мол. %	82	205 / 8.5 ч <sup>-1</sup>
	<b>108</b> . 0.04 мол. %	71	1775 / 74 ч <sup>-1</sup>
	<b>110</b> . 0.2 мол. %	72	180 / 7.5 ч <sup>-1</sup>
	<b>86</b> . 0.01 мол. %	86	8600 / 358
	<b>95</b> . 0.01 мол. %	86	8600 / 478
	<b>102</b> . 0.4 мол. %	68	170 / 7.1
	<b>103</b> . 0.01 мол. %	77	7700 / 321 ч <sup>-1</sup>
	<b>104</b> . 0.01 мол. %	84	8400 / 350 ч <sup>-1</sup>
	<b>107</b> . 0.4 мол. %	71	178 / 7.4 ч <sup>-1</sup>
	<b>108</b> . 0.04 мол. %	86	2150 / 90 ч <sup>-1</sup>
<b>110</b> . 0.2 мол. %	79	198 / 8.2 ч <sup>-1</sup>	

Тестирование в аналогичных условиях катализаторов **86** и **95** выявило, что небольшие различия в их структуре (присутствие 1,10-фенантролиновых либо 2,2'-бипиридиновых азотных лигандов) практически не сказывается на их каталитической активности в окислительном амидировании. Вторичные и третичные амиды были получены с выходами в диапазоне 59 – 86%. Было найдено, что возможно использование катализаторов **86** и **95** при низких загрузках (100 ppm Cu), что не снижает выходы целевых амидов. Рассчитанные значения числа оборотов (TON) и частоты оборотов (TOF) достигли до 8600 и 478 ч<sup>-1</sup>, соответственно.

При загрузке катализатора **102**, равной 0.4 мольных %, были получены вторичные амиды (исходя из  $\alpha$ -метилбензиламина и циклогексиламина) с выходами 83 и 88% соответственно. В случае третичных аминов, были выделены N-бутилбензамид и N-дибензилбензамид с хорошими выходами 70% и 68% соответственно. Также были рассчитаны значения TON и TOF (220 и 9.2 ч<sup>-1</sup>, соответственно).

При низкой загрузке катализаторов **103** и **104** (100 ppm Cu) были получены различные амиды с хорошими выходами (64 – 84%), при этом отмечено, что первичные амины вступают в реакцию легче вторичных. Оба комплекса демонстрируют высокую каталитическую активность (были получены отличные значения TON и TOF, до 8400 и 350 ч<sup>-1</sup> соответственно).

Было показано, что при загрузке по металлу катализатора **108**, равной 0.04 % мольн., гидрохлоридные соли  $\alpha$ -метилбензиламина и циклогексиламина могут быть эффективно преобразованы в соответствующие амиды с выходом 85% и 88%, соответственно. Третичные амиды N-морфолинамид и N,N-дибензилбензамид были выделены с выходом 71% и 86% соответственно. Были рассчитаны значения TON и TOF (достигающие 2200 и 92 ч<sup>-1</sup>).

В случае тестирования комплекса **110**, реакции окислительного амидирования проводили в условиях низкой загрузки катализатора по меди - 0.2 % мольн. Вторичные амиды, получаемые исходя из соответствующих гидрохлоридных солей (*n*-бутила, циклогексила и ( $\pm$ )- $\alpha$ -метилбензиламина), были выделены с выходами в диапазоне 79 – 88%. Образование третичных амидов оказалось несколько менее эффективным (4-бензоилморфолин и N,N-дибензилбензамид были получены с выходом 72 и 79% соответственно). Значения TON и TOF для этого катализатора достигают 220 и 9.2 ч<sup>-1</sup>, соответственно.

Полученные результаты значительно превосходят опубликованные значения для окислительного амидирования с использованием референтного катализатора CuO (значения TON и TOF не превышали 44 и 11 ч<sup>-1</sup>, соответственно [39]).

В качестве промежуточного вывода к разделу каталитической активности металлосесквиоксидов в реакции окислительного амидирования можно свидетельствовать об определенной взаимосвязи структуры и свойств. Наиболее высокий выход амида (более

90%) был достигнут при использовании гетерометаллического ( $\text{Cu}_2\text{Fe}_5$ ) комплекса **107**. Это наблюдение находится в полном соответствии с популярным принципом получения наиболее активных гомогенных катализаторов кооперативного действия (сочетание различных металлов посредством кислородных мостиков, «assembling heterometals through oxygen») [190]. Таким образом, несмотря на значительные трудности синтеза подобных объектов, получение гетерометаллических сесквиоксановых комплексов наиболее перспективно для развития тематики катализируемого окислительного амидирования.

#### 4.2. Окислительная С-Н функционализация

Как было отмечено в разделе «Обзор литературы», окисление углеводов, спиртов и других С-Н соединений пероксидами в присутствии комплексов металлов представляет собой важную область современного металлокомплексного катализа [191, а-б]. В частности, учитывая присутствие ионов меди в активных центрах различных окисляющих ферментов, [192, а-в] было разработано большое разнообразие биоинспирированных медьсодержащих каталитических систем для окисления С-Н связей пероксидами [193, а-д].

Учитывая это, а также ранее полученные результаты высокой активности Fe- и Cu-сесквиоксанов мы были заинтересованы в тестировании медь- и железосодержащих каркасных комплексов, полученных в ходе диссертационного исследования, в качестве катализаторов реакций окислительной функционализации углеводов.

В качестве модельного субстрата реакции окисления насыщенных углеводов был выбран циклогексан (0.46 М). Окисление проводилось водным пероксидом водорода в присутствии катализатора в среде  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Концентрации продуктов измеряли с помощью газовой хроматографии после восстановления образца реакции твердым  $\text{PPh}_3$  [194]. Эффективность катализаторов сравнивалась с литературными данными, где в сопоставимых условиях проведения реакции окисления циклогексана пероксидом водорода в присутствии  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  были получены продукты окисления с выходом 3.5% [195].

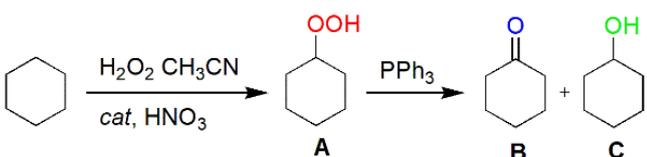
Было показано, что использование комплексов **61**, **82**, **107** - **108** в качестве катализаторов реакции окисления циклогексана не приводит к образованию необходимого продукта в отсутствие кислотного сокатализатора  $\text{HNO}_3$  (таблица 13). Эффективность катализа каркасными металлосесквиоксанами увеличивается при использовании добавок кислоты (0.05 М). Таким образом, можно предположить, что кислота расщепляет часть связей между сесквиоксановыми лигандами и ионами меди и/или железа, облегчая доступ субстрата к каталитическим центрам. Наиболее вероятно, что первой стадией такого катализа в присутствии кислотного сокатализатора является определенная структурная

модификация каркасного металлосесквиоксана и, таким образом, он играет роль прекатализатора.

Окисление циклогексана при действии  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% водный, 2М) в присутствии комплекса **61** приводит к общему выходу продуктов окисления 20% через пять часов протекания реакции. Значение TON достигает 184 (соотношение кетон : спирт = 0.084 : 0.0008). Окисление циклогексана 70% водной пероксидом водорода в присутствии **82** позволяет получить циклогексилгидропероксид с выходом 18% после часа реакции.

Окисление циклогексана при действии  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% водный, 2М) в присутствии комплекса **107** приводит к общему выходу продуктов окисления 28% через два часа реакции при 40 °С (TON = 182). При меньшей нагрузке комплекса **108** ( $2.5 \times 10^{-4}\text{M}$ ) в присутствии азотной кислоты были получены продукты окисления циклогексана с выходом 22 % после одного часа протекания реакции (TON = 400).

Таблица 13. Эффективность катализаторов **61**, **82**, **105**, **107** - **108** в реакции окисления циклогексана действием  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии кислоты.

		
Прекатализатор, концентрация	Температура, °С	(TON, выход)
<b>61</b> $5 \times 10^{-4}\text{M}$	50	20%, <b>B</b> : <b>C</b> = 0.084 : 0.008 TON = 184, после 5 часов
<b>82</b> $5 \times 10^{-4}\text{M}$	60	18%, после 1 часа
<b>105</b> $5 \times 10^{-4}\text{M}$	50	26%, после 2 часов TON = 240
<b>107</b> $5 \times 10^{-4}\text{M}$	40	28%, после 2 часов TON = 260
<b>108</b> $2.5 \times 10^{-4}\text{M}$	40	22%, после 1 часа TON = 400

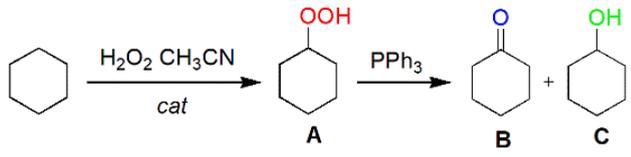
Комплексы **102**, **104** и **109** также были протестированы в катализе реакции окисления циклогексана пероксидом водорода в отсутствие кислоты (таблица 14). Было показано, что

катализ комплексом **102** приводит к образованию продуктов окисления с общим выходом 20% через два часа. TON реакции составил 190.

Окисление циклогексана в присутствии катализатора **104** привело к получению циклогексанола (0.039 M) и циклогексанона (0.015 M) со значением TON = 108. Стоит отметить, что присутствие  $\text{HNO}_3$  (0.05 M) привело к резкому снижению выхода продукта (0.004 и 0.00027 M циклогексанола и циклогексанона соответственно).

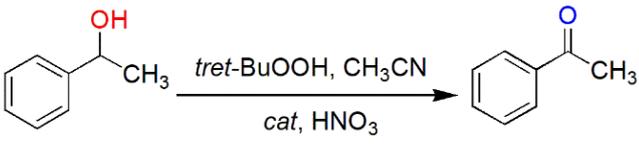
Комплекс **109** показал хорошие каталитическую активность в реакции окисления циклогексана водным раствором пероксида водорода при комнатной температуре с получением продуктов реакции с выходом 29% после двух часов протекания процесса.

Таблица 14. Эффективность катализаторов **102**, **104** и **109** в реакции окисления циклогексана  $\text{H}_2\text{O}_2$  в отсутствии кислоты.

		
Прекатализатор, концентрация	Температура, °C	(TON, выход)
<b>102</b> $5 \times 10^{-4}\text{M}$	50	20%, после 2 часов TON = 190
<b>104</b> $5 \times 10^{-4}\text{M}$	60	5.9%, B : C = 0.039 : 0.015 TON = 108, после 1 часа
<b>109</b> $5 \times 10^{-4}\text{M}$	20	29%, после 2 часов

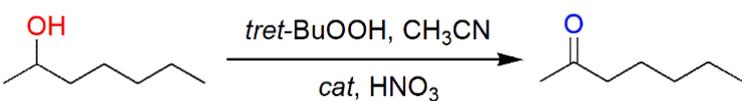
Другим направлением оценки каталитических свойств Cu- и Fe-содержащих комплексов **61**, **82**, **95**, **102**, **104**, **107**, **110** было проведение реакций окисления спиртов до кетонов с помощью ТВНР и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (таблица 15). В качестве модельной была выбрана реакция окисления 1-фенилэтанола с помощью ТВНР (70% водн.) в ацетонитриле в присутствии азотной кислоты (0.05 M). Лучший результат продемонстрировал комплекс **107** - выход продукта составил 100% после 5 часов протекания реакции. В случае комплекса **110** реакция проводилась в присутствии уксусной кислоты (0.05 M).

Таблица 15. Результаты каталитических исследований комплексов **61**, **82**, **102**, **104** - **105**, **107**, **110** в реакции окисления 1-фенилэтанола с помощью ТВНР.

					
Прекализатор, концентрация	C(спирт), М	C(кислота), М	T, °C	(TON, выход)	
<b>61</b> $5 \times 10^{-4}$ М	0.33	1.17	50	96% после 5 часов	
<b>82</b> $5 \times 10^{-4}$ М	0.4	1.2	60	94% после 4 часов	
<b>102</b> $5 \times 10^{-4}$ М	0.33	1.2	50	94%, после 14 часов TON = 600	
<b>104</b> $5 \times 10^{-4}$ М	0.5	1.2	60	94 % после 10 часов	
<b>105</b> $5 \times 10^{-4}$ М	0.5	1.5	50	76% после 10 часов	
<b>107</b> $5 \times 10^{-4}$ М	0.5	1.5	50	100 % после 5 часов	
<b>110</b> $5 \times 10^{-4}$ М	0.16	1.2	50	98 % после 9 часов	

Реакция окисления 2-гептанола в присутствии азотной кислоты привела к образованию 2-гептанона (в присутствии **82** - с выходом 50%, в присутствии **107** - с выходом 43%) (таблица 16).

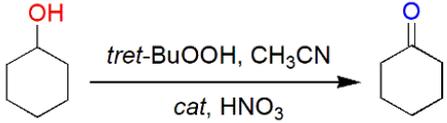
Таблица 16. Результаты каталитических исследований комплексов **82**, **107** в реакции окисления 2-гептанола с помощью ТВНР.

			
Прекализатор, концентрация	Температура, °C		(TON, выход)
<b>82</b> $5 \times 10^{-4}$ М	60		50% после 4 часов
<b>107</b> $5 \times 10^{-4}$ М	50		43%

Другой модельной реакцией было окисление циклогексанола *трет*-бутилгидропероксидом (70% водн., 1.2 М) в ацетонитриле с образованием циклогексанона (таблица 17). В качестве сравнения были использованы следующие данные: окисление циклогексанола при помощи ТВНР, катализируемое комплексом Cu,  $[\text{Cu}_2(\text{L-кONO}')_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})(\text{DMF})_2]$  и  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-L-}1\text{кONO}':2\text{кO})_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{DMF}$  приводящее к циклогексанону с выходом 55% [196]. Наилучшие результаты среди

металлосесквиоксанов продемонстрировал комплекс **104**, образуя циклогексанон с выходом 72% через пять часов (TON = 550).

Таблица 17. Результаты каталитических исследований комплексов **61**, **95**, **103** - **105**, **107** в реакции окисления циклогексанона с помощью ТВНР.

				
Прекализатор, концентрация	$C_M, M$	$T, ^\circ C$	(TON, выход)	
<b>61</b>	$5 \times 10^{-4} M$	0.38	50	77% после 24 часа
<b>95</b>	$5 \times 10^{-4} M$	0.4	60	83% после 16 часов
<b>103</b>	$5 \times 10^{-4} M$	0.38	60	70 % после 3 часов.
<b>104</b>	$5 \times 10^{-4} M$	0.38	60	72% после 5 часов, TON = 550
<b>105</b>	$5 \times 10^{-4} M$	0.46	50	76% после 10 часов
<b>107</b>	$5 \times 10^{-4} M$	0.38	50	60 % после 2 часов

Окисление бензола с помощью  $H_2O_2$  (50%, 3 M), катализируемое соединением **86** ( $5 \times 10^{-4} M$ ), в присутствии  $HNO_3$  (0.05 M) при 60 °C приводит к образованию фенола с выходом 15% через 2 часа реакции. Эффективность комплекса **95** оказалась похожей и приводит к образованию фенола (0.41 M) с выходом 14% через 2 ч и продукта переокисления (*n*-хинона, 0.008 M) (рисунок 129).

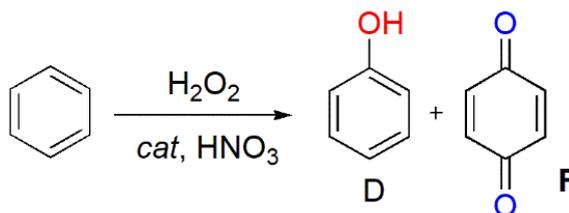


Рисунок 129. Схема синтеза фенола реакцией окисления бензола с помощью  $H_2O_2$ .

Для установления природы окисляющих частиц, были изучены параметры селективности протекания процесса на реакциях окисления линейных (*n*-гептан, таблица 18), разветвленных и циклических (метилциклогексан) насыщенных углеводородов пероксидом водорода. Полученные результаты указывают, что реакция протекает с промежуточным образованием гидроксильных радикалов, которые атакуют C-H-связи субстрата [197, а-б].

Таблица 18. Данные изучения региоселективности в реакции окисления *n*-гептана, катализируемого комплексами **61**, **82**, **86**, **95**, **102**, **107** – **108**, **110**.

	Cat.	Время (мин)	C(1):C(2):C(3):C(4)
	<b>61</b>	60	1.0 : 6.0 : 6.5 : 6.0
	<b>82</b>	60	1.0 : 4.1 : 4.4 : 4.5
	<b>86</b>	60	1.0 : 5.2 : 5.2 : 4.7
	<b>95</b>	60	1.0 : 5.3 : 5.6 : 5.0
	<b>102</b>	60	1.0 : 5.5 : 5.0 : 4.5
	<b>107</b>	60	1.0 : 6.5 : 6.7 : 7.0
	<b>108</b>	60	1.0 : 7.4 : 7.2 : 7.9
	<b>110</b>	60	1.0 : 6.3 : 6.3 : 5.6

Окисление *цис*-1,2-диметилциклогексана в присутствии различных металлесесквиоксанных катализаторов привело к получению третичных спиртов с взаимной конфигурацией метильных групп (*транс* / *цис*) с соотношением от 0.7 (**61**) до 0.9 (**102**). Параметры селективности окисления метилциклогексана, катализируемое **105**, составляют 1 : 2 : 3 = 1.0 : 5.4 : 15.0, а для **110** комплекса 1 : 2 : 3 = 1.0 : 5.4 : 16.0.

Параметры региоселективности для комплекса **85** изучались на реакции окисления метилциклогексана под действием ТВНР. Структуры возможных продуктов окисления (13 соединений) приведены на рисунок 130.

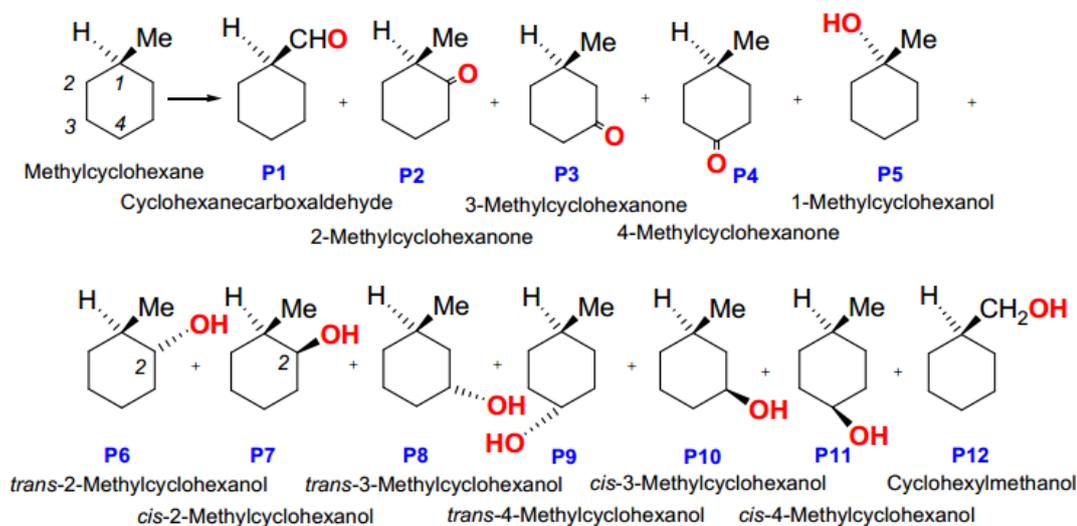
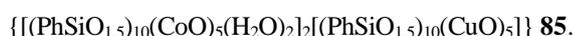


Рисунок 130. Продукты окисления метилциклогексана  $\text{H}_2\text{O}_2$ , катализируемое комплексом



В таблице 19 представлены выходы продуктов при различных продолжительностях реакции до и после добавления  $\text{PPh}_3$ . Полученные закономерности указывают на то, что окисление  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит с участием гидроксильных радикалов.

Таблица 19. Окисление метилциклогексана  $\text{H}_2\text{O}_2$ , катализируемое комплексом  $\{[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CoO})_5(\text{H}_2\text{O})_2]_2[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_5]\}$  **85**.

№	Время, мин	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	Сумма
1.	10 до $\text{PPh}_3$	0.05	0.04	0.02	0.05	0.009	0.03	0.007	0.004	0.02	0.002	0.23
2.	10 после $\text{PPh}_3$	0.01	0.01	0.01	0.31	0.18	0.30	0.22	0.12	0.28	0.14	1.58
3.	20 до $\text{PPh}_3$	0.07	0.07	0.04	0.04	0.01	0.03	0.02	0.01	0.04	0.02	0.80
4.	20 после $\text{PPh}_3$	0.02	0.02	0.01	0.42	0.23	0.39	0.29	0.15	0.38	0.20	2.11
5.	60 до $\text{PPh}_3$	0.15	0.14	0.06	0.08	0.03	0.09	0.10	0.04	0.16	0.08	0.93
6.	60 после $\text{PPh}_3$	0.04	0.06	0.03	1.10	0.60	1.30	0.75	0.40	0.92	0.46	5.66
7.	120 до $\text{PPh}_3$	0.20	0.20	0.08	0.12	0.04	0.12	0.17	0.80	0.35	0.19	1.55
8.	120 после $\text{PPh}_3$	0.10	0.10	0.05	1.70	0.86	1.40	1.17	0.65	1.50	0.75	7.83
9.	180 до $\text{PPh}_3$	0.14	0.19	0.07	1.90	0.86	1.38	1.22	0.60	1.54	0.74	8.64

На основе полученных результатов был предложен механизм реакции (рисунок 131). Параметры селективности окисления алканов позволили сделать вывод о том, что пероксиды  $\text{H}_2\text{O}_2$  и *трет*-BuOOH под действием металосесквиоксидов образуют радикальные частицы  $\text{HO}\cdot$  и *трет*-BuO $\cdot$ , которые атакуют связи C-H субстрата.

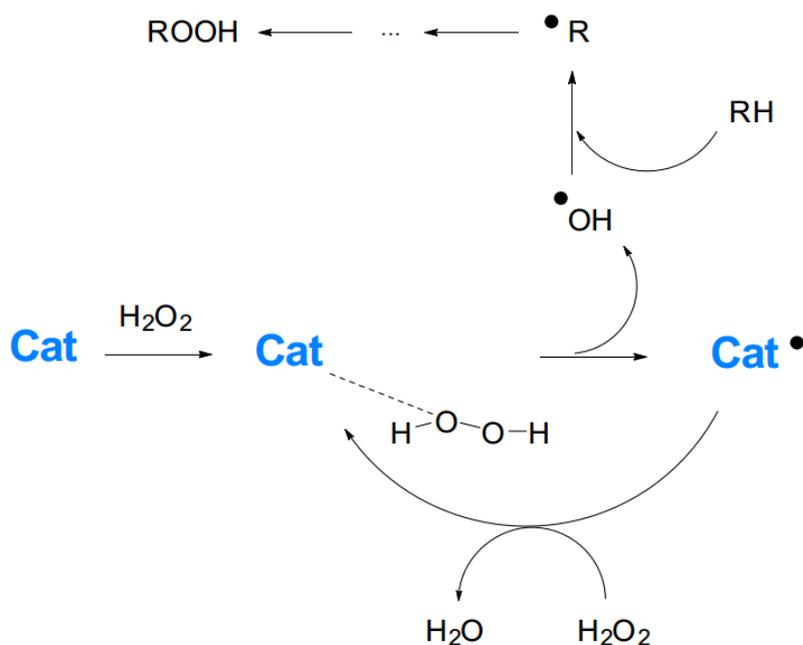


Рисунок 131. Предполагаемый механизм каталитического окисления насыщенных углеводородов пероксидами в присутствии катализатора.

В качестве промежуточного вывода промежуточного вывода к разделу каталитической активности металлосесквиоксана в реакции окислительной С-Н функционализации можно свидетельствовать об определенной взаимосвязи структуры и свойств. Примечательна конкуренция реакции окисления пероксидом водорода растворителя (ацетонитрила) и субстрата (циклогексана) при катализе комплексом **111**. Известное из ряда предыдущих работ констант скоростей этих реакций находится в диапазоне 0.006 - 0.01 [198, а-в]. Значение, полученное в окислении, катализируемом комплексом **111**, составляет 0.033, что указывает на необычно высокий вклад реакции окисления растворителя. Возникшее противоречие может быть объяснено необычным протеканием каталитической реакции – преимущественно не в растворе, а в полости катализатора. Концентрация гидроксильных радикалов (и, соответственно, активность окисления) наиболее высока в области контакта пероксида водорода с медными центрами. Небольшие, линейные и полярные молекулы ацетонитрила должны иметь преимущество перед более объемными (и неполярными) молекулами циклогексана именно при подходе к активным центрам в полости катализатора. Сохранение подобной структурной особенности каркасного катализатора (даже в условиях гомогенного процесса) наиболее вероятно связано с присутствием в структуре соединения **111** связывающих (мостиковых) пиразолатных фрагментов, обеспечивающих дополнительную стабилизацию прекатализатора в растворе и предохраняющих более полное «раскрытие» каркаса в ходе катализируемой реакции. Таким образом, использование подобных связывающих линкеров особенно перспективно для дизайна металлосесквиоксанных комплексов, ориентированных на использование в катализе окислительной С-Н функционализации малых молекул.

## Глава 5. Исследования магнитных свойств Cu-, Ni-, Tb-сил и гермескквиоксанов

В этой главе представлены исследования ряда объектов, полученных в ходе выполнения настоящего диссертационного исследования, в том числе первый пример проявления каркасными металлогермескквиоксанами свойств спиновых стекол.

Были исследованы магнитные свойства ряда Cu(II)-содержащих фенилсилескквиоксанов (1D координационных полимеров с линейной цепью  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})(\text{CsO}_{0.5})_3(\text{DMF})_4(\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{DMF}$  **73** или зигзагообразной цепью  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_2(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$  **74**, и 2D координационных полимеров  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{PhCN} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **70** и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{CsO}_{0.5})_2(\text{DMF})_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  **75** (рисунок 132). В случае **73** при комнатной температуре величина  $\chi T$  ( $0.81 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) находится в близком соответствии с ожидаемым значением  $0.83 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  для двух невзаимодействующих ионов меди ( $S = 1/2$ ,  $g = 2,1$ ). При понижении температуры наблюдалось уменьшение значения  $\chi T$ , что указывает на антиферромагнитные взаимодействия между ионами меди. При температурах ниже 30 К,  $\chi T$  почти равен нулю, что указывает на синглетное диамагнитное основное состояние с  $S = 0$ . Используя уравнение Блинн-Бауэрса [199] и учитывая дополнительное межмолекулярное взаимодействие между биядерными единицами, было оценено значение обменного взаимодействия между носителями спина:  $J_{\text{Cu-Cu}} = -189.8 \pm 0.6 \text{ см}^{-1}$ ,  $g = 2.08 \pm 0.02$ , межмолекулярное взаимодействие  $zJ' = -24 \pm 9 \text{ см}^{-1}$ .

В случае координационных силескквиоксановых полимеров, включающих центральные фрагменты  $\text{Cu}_4$  в составе каркасов (**70**, **73** и **74**), значения  $\chi T$  при 300 К равны  $1.58 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $1.49 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $1.74 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ , соответственно. Эти значения близки к величине  $1.65 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  (соответствующей четырем независимым ионам меди  $S = 1/2$ ,  $g = 2,1$ ). Во всех случаях  $\chi T$  уменьшается при понижении температуры в связи с возникновением антиферромагнитных взаимодействий между ионами металлов. Значения обменных взаимодействий для соединений **70** и **73** были определены при использовании модели двухъядерного комплекса меди с межмолекулярными взаимодействиями. Для соединения **70** были получены параметры:  $J_{\text{Cu-Cu}} = -181 \pm 2 \text{ см}^{-1}$  и  $zJ' = -83 \pm 4 \text{ см}^{-1}$ , для **73**:  $J_{\text{Cu-Cu}} = -187 \pm 2 \text{ см}^{-1}$  и  $g = 2.073 \pm 0.007$  (таблица 20).

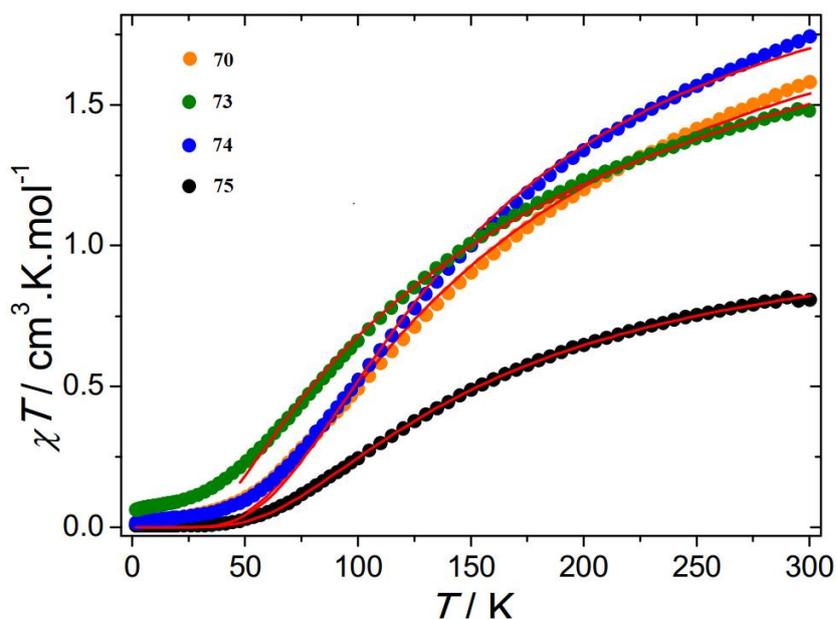


Рисунок 132. Зависимость  $\chi T - T$ , измеренная при 1000 Э для соединений **70**, **73**, **74**, **75**.

Для соединения **75** значение  $\chi T$  не равно нулю при низких температурах, что указывает на присутствие не связанных атомов металлов. Аппроксимация данных была выполнена путем учета мольной доли несвязанных ионов  $\rho$  в уравнении Блيني-Бауэrsa, что позволило получить следующие параметры:  $J_{Cu-Cu} = -126 \pm 2 \text{ см}^{-1}$  и  $g = 1.63 \pm 0.05$  и  $\rho = 0.0017 \pm 0.0002$ . В последнем случае относительно низкое значение гиромагнитного фактора свидетельствует о наличии димер-димерных взаимодействий. Для дальнейшего подтверждения этого предположения, была выполнена аппроксимация зависимости восприимчивости от температуры в диапазоне 50 - 300 К при учете межмолекулярных взаимодействий. Это позволило получить следующие параметры:  $J_{Cu-Cu} = -128 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ ,  $g = 2.14 \pm 0.02$  и  $zJ' = -181 \pm 12 \text{ см}^{-1}$ , подтверждающие наличие сильных межмолекулярных взаимодействий в системе.

Таблица 20. Структурные характеристики соединений **70**, **75**, **73**.

Соединение	Угол Cu-O-Cu (°)	Среднее значение Cu-O-Cu (°)	$J_{Cu-Cu}$ (см <sup>-1</sup> )
<b>70</b>	98.86 - 102.40	100.66	-181
<b>75</b>	96.53 - 98.46	97.78	-126
<b>73</b>	98.27 - 101.90	100.33	-187

Различия в силе обменных взаимодействий для трех соединений **70**, **75** и **73** могут быть объяснены корреляцией с учетом величины угла Cu-O-Cu. Для соединений **70** и **73** полученные значения  $J_{Cu-Cu}$  хорошо соотносятся с полученными для других соединений, имеющих угол Cu-O-Cu, близкий к 100 ° [200]. В отличие от этого, значения обменных

взаимодействий для соединения **75** соответствуют другим биядерным каркасам с углами Cu–O–Cu в диапазоне от 98.51 до 98.80 ° [201].

Магнитные свойства никельсодержащего комплекса  $[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8\text{Na}] \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$  **112** были изучены в статическом и динамическом режимах. При комнатной температуре измеренное значение  $\chi T = 3.86 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что достаточно хорошо согласуется со значением  $4.00 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ , ожидаемым для четырех не взаимодействующих октаэдрических ионов  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S = 1$ ,  $g = 2.00$ ). Зависимость  $\chi T$  от температуры показывает увеличение значения намагниченности при понижении температуры до максимального значения  $\chi T = 12.56 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  при 8 К, что свидетельствует о наличии доминирующих ферромагнитных взаимодействий между носителями спина (рисунок 133). Полученные значения превышают ожидаемые ( $\chi T = 10.00 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) для ферромагнитного связывания четырех ионов  $\text{Ni}^{2+}$  с  $S = 4$ .

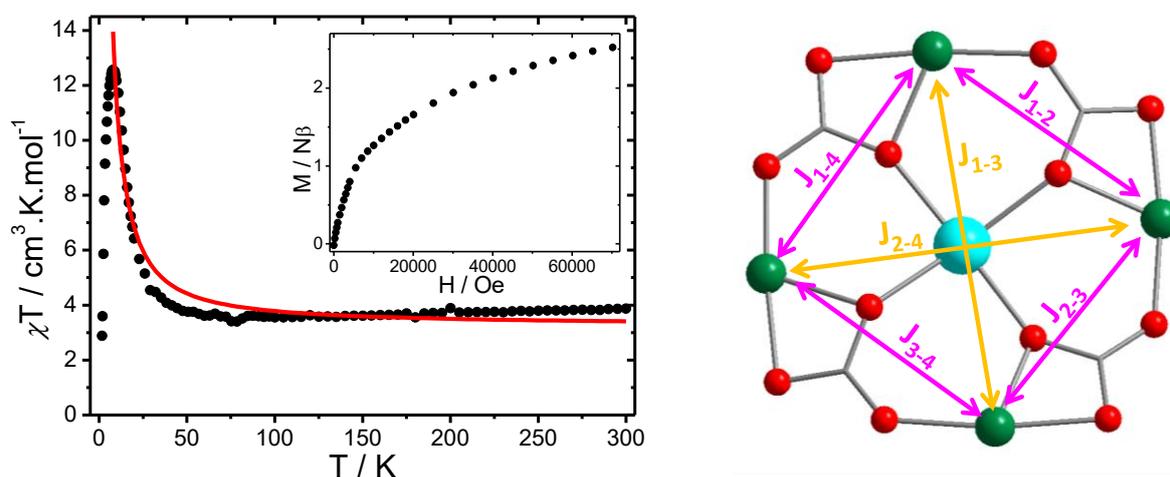


Рисунок 133. Зависимость  $\chi T - T$  при магнитном поле 1000 Э для **112**; на вставке: полевая зависимость намагниченности при 1.8 К для (слева); ядро **112** и рассматриваемые обменные взаимодействия (справа).

При охлаждении ниже 8 К наблюдается резкое уменьшение  $\chi T$ , которое можно объяснить наличием межмолекулярных взаимодействий и / или расщеплением в нулевом поле. Зависимость намагниченности от поля при 1.8 К показывает значение  $2.52 N\beta$  при поле 70 кЭ без признаков насыщения, что указывает на наличие анизотропии магнитного поля. С целью оценки силы обменных взаимодействий было использовано программное обеспечение 30 РН1 для моделирования тепловой зависимости  $\chi T$  без низкотемпературной области. Были рассмотрены два различных обменных взаимодействия: между соседними ( $J_{adj}$ ) и противоположащими ( $J_{opp}$ ) ионами  $\text{Ni}^{2+}$ . Кроме того, был учтен межмолекулярный обмен  $zJ'$ . Аппроксимация данных приводит к следующим значениям:  $J_{adj} = 2.4 \pm 0.3 \text{ см}^{-1}$ ;  $J_{opp} = 2.4 \pm 0.6 \text{ см}^{-1}$ ,  $g = 1.8000 \pm 0.0008$  ( $g$ -фактор слишком мал для  $\text{Ni}^{2+}$ ) и  $zJ' = 0.117 \pm 0.003 \text{ см}^{-1}$ .

Чтобы исследовать возникновение магнитного упорядочения, было проведено исследование релаксации намагниченности при охлаждении и нагревании образца в постоянном магнитном поле (ZeroField Cooled, ZFC) и нагревании (Field-Cooled, FC). Кривая ZFC для **92** имеет пик с максимумом при  $T_{max} = 3.8$  К, тогда как кривая FC демонстрирует непрерывный рост (рисунок 134, слева). Расхождение кривых ZFC / FC, характеризуется температурой необратимости  $T_{irr}$ , которая для комплекса **92** наблюдается примерно при 5 К. Эта магнитная необратимость дополнительно подтверждается появлением петли гистерезиса при 1.8 К с коэрцитивным полем 900 Э (рисунок 134, справа). Это, наиболее вероятно, указывает на наличие ближнего магнитного упорядочения. Последнее может возникать из-за медленной релаксации намагниченности различной природы: (а) процесс блокировки изолированных или слабо взаимодействующих магнитных молекул, обычно называемый суперпарамагнитным или SMM-поведением, или (б) коллективный переход индуцированных магнитных молекул со сравнительно сильными дипольными взаимодействиями, связанным со спиновой фрустрацией, известным как поведение спинового стекла.

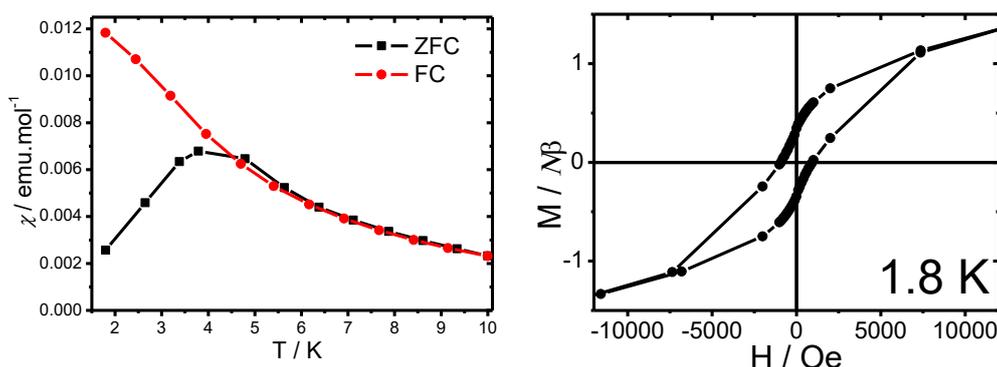


Рисунок 134. Кривые FC / ZFC измеренные для приложенного магнитного поля 100 Э для **112** (слева); петля гистерезиса, измеренная при 1.8 К (справа).

Чтобы исследовать динамику релаксации были проведены исследования зависимости намагниченности от изменения значения переменного тока (АС исследование). АС температурная зависимость синфазной ( $\chi'$ ) и противофазной ( $\chi''$ ) составляющих восприимчивости была измерена в поле с нулевым постоянным током (рисунок 135). Оба максимума  $\chi'$  и  $\chi''$  смещаются в сторону более высокой температуры при увеличении частоты от 1 до 1500 Гц.

Для определения типа поведения (SMM или спинового стекла) был вычислен параметр Мидоша  $\varphi$  ( $\varphi = (T_{max} - T_{min}) / (T_{max} \times \log v_{max} - \log v_{min})$ ), который описывает амплитуду сдвига противофазных пиков с изменением частоты. Для **112** этот параметр равен 0.08, что ниже

значений, наблюдаемых для классических суперпарамагнетиков ( $\varphi$  выше 0.1), и, таким образом, указывает на наличие свойств спинового стекла.

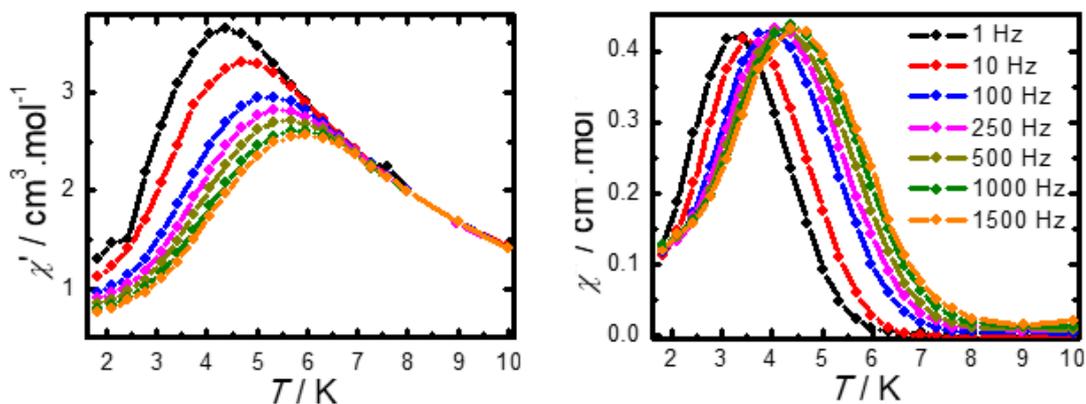


Рисунок 135. Температурная зависимость синфазной ( $\chi'$ ) и противофазной ( $\chi''$ ) восприимчивостей для **112** при нулевом постоянном поле.

Также были изучены магнитные свойства никельсодержащего гермесквиоксана  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{NiO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2] \cdot 9\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  **113**. При комнатной температуре значение  $\chi T$  равно  $4.49 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , что хорошо согласуется со значением  $4.41 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , соответствующего четырем не взаимодействующим октаэдрическим ионам  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S = 1$ ;  $g = 2.1$ ). При понижении температуры значение  $\chi T$  для **113** уменьшается, достигая минимума при 35 К, а затем резко увеличивается до  $6.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  при 11 К (рисунок 136 слева). Полученное значение заметно ниже значения  $11.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ожидаемого в случае ферромагнитных взаимодействий между четырьмя ионами  $\text{Ni}^{2+}$   $S = 4$  ( $g = 2.1$ ). Следовательно, наблюдаемый минимум указывает на наличие как антиферромагнитных, так и ферромагнитных взаимодействий, которые конкурируют между собой. Это подтверждается значением намагниченности при 1.8 К в поле 7 Тл (рисунок 136, справа).

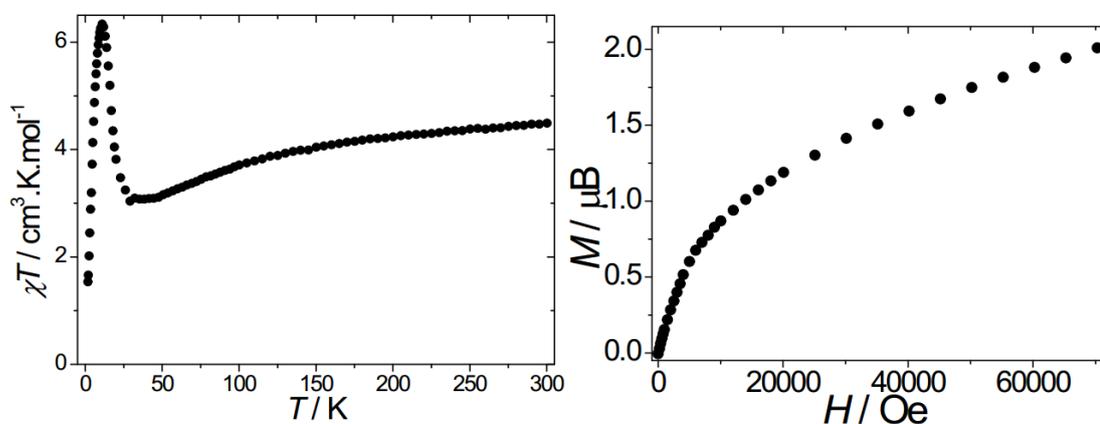


Рисунок 136. Зависимость  $\chi T$  от температуры **113** в поле постоянного тока 1000 Э (слева); зависимость намагниченности от поля при 1.8 К (справа).

При 1.8 К для комплекса **113** (при значении коэрцитивного поля 580 Э) наблюдается появление петли гистерезиса (рисунок 137, слева), свидетельствующего о медленной релаксации намагниченности. Это дополнительно подтверждается кривыми намагниченности при охлаждении (ZeroField Cooled, ZFC) и нагревании (Field-Cooled, FC) полученными в магнитном поле 100 Э (рисунок 137, справа)

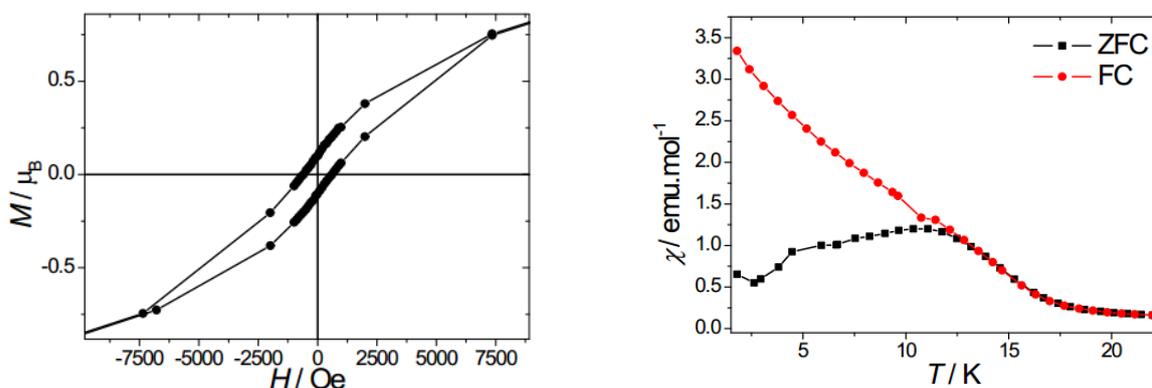


Рисунок 137. Петля гистерезиса для **113** при 1.8 К (слева); Кривые ZFC / FC, полученные при 100 Э (справа).

Динамика замедленной релаксации была исследована в режиме переменного тока (AC). В поле с нулевым постоянным током наблюдалась четкая частотная зависимость как синфазной ( $\chi'$ ), так и антифазной ( $\chi''$ ) восприимчивостей (рисунок 138 слева). Примечательно, что оба максимума сдвигаются к более высоким температурам при увеличении частоты, что свидетельствует о наличии двух разных релаксационных процессов: низко- (LT) и высокотемпературного (HT).

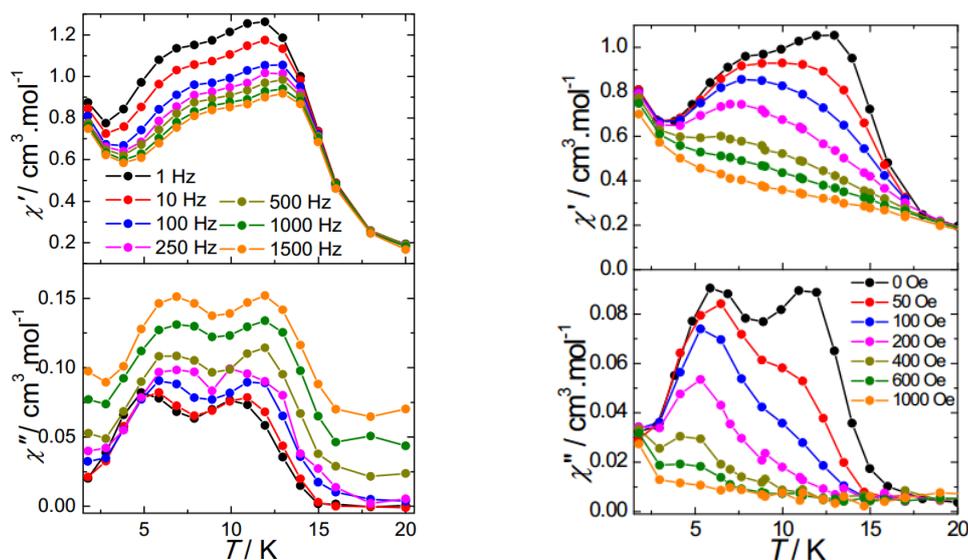


Рисунок 138. Зависимость синфазной и синфазной восприимчивостей от температуры для **113** в поле с нулевым постоянным током (слева); зависимость синфазной и синфазной восприимчивостей от температуры, измеренная при различных магнитных полях постоянного тока (справа).

Для каждой релаксации было выполнено моделирование зависимости времени релаксации от температуры с использованием закона Аррениуса,  $\tau = \tau_0 \exp(U_{eff} / k_B T)$ , где  $U_{eff}$  - средний энергетический барьер для обращения намагниченности,  $k_B$  - постоянная Больцмана. После аппроксимации были получены следующие значения  $U_{eff} = 97 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tau_0 = 5.8 \times 10^{-13} \text{ с}$  и  $U_{eff} = 328 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tau_0 = 5.8 \times 10^{-13} \text{ с}$ , для LT и HT релаксаций соответственно. Наблюдаемая медленная релаксация свидетельствует о наличии у комплекса **113** свойств спинового стекла.

Измерение релаксации намагниченности при временном охлаждении **113** продемонстрировало «эффект памяти» (ZeroField Cooled, ZFC). При понижении температуры с 11 до 7 К, значение намагниченности скачкообразно меняется до постоянного значения, при возвращении к 11 К динамика релаксации возвращается к начальной отметке. Этот факт доказывает распределение времен релаксации, отражающее наличие свойства спинового стекла (рисунок 139).

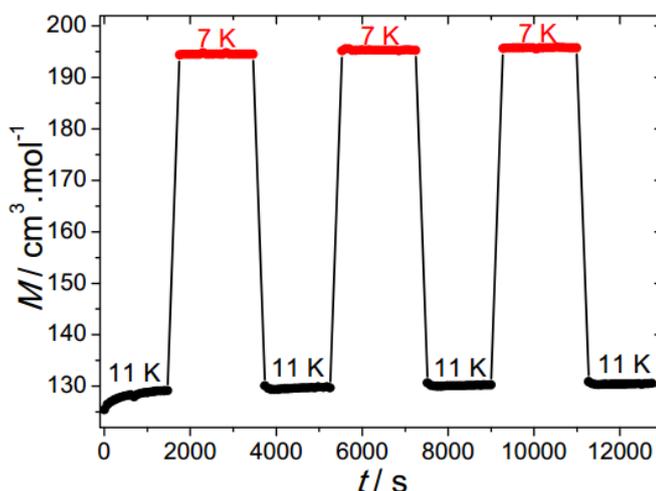


Рисунок 139. Кривая релаксации ZFC для **113** с временным охлаждением, измеренная при 11 и 7 К с в магнитном поле 100 Э.

Появление эффекта замедленной динамики намагниченности **113** является достаточно сложным, и на магнитное поведение этого соединения влияют несколько параметров: (а) в оксо-кубановом ядре  $\{\text{NiO}\}_4$  присутствуют многочисленные пути магнитного обмена, (б) все углы Ni-O-Ni различны и находятся в диапазоне между 90.8 и 102.9 °. Хорошо известно, что переход от ферро- к антиферромагнитным взаимодействиям в системах с мостиковыми атомами кислорода происходит при углах, превышающих 99 ° [202]. Это может объяснить наличие и конкуренцию между ферро- и антиферромагнитными обменными взаимодействиями внутри тетраэдерного центра, приводящими к наблюдаемой спиновой фрустрации; (в) различная геометрия никелевых центров в оксо-кубановом ядре и особенно присутствие сильно анизотропных пента-координированных ионов никеля; (г) две

ориентации молекул в кристаллической упаковке, которые должны вызывать разные ориентации суммарного спина каждой молекулы. Отметим также, что, даже если межмолекулярные расстояния достаточно велики (более 12 Å) и молекулы **113** хорошо изолированы друг от друга в кристаллической упаковке, влияние слабых дипольных взаимодействий на магнитный режим также нельзя исключать.

Также были исследованы магнитные свойства Tb<sup>3+</sup>-содержащих (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[(PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>8</sub>(TbO<sub>1.5</sub>)<sub>4</sub>(O)(NO<sub>2.5</sub>)<sub>6</sub>(EtOH)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] • MeCN **116** и (Ph<sub>4</sub>P)<sub>4</sub>[(PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>8</sub>(TbO<sub>1.5</sub>)<sub>4</sub>(O)<sub>2</sub>(NO<sub>2.5</sub>)<sub>8</sub>] • 10MeCN **117**. Температурная зависимость магнитной восприимчивости, выполненная в режиме постоянного тока, была получена при приложенном магнитном поле 1000 Э. Значения  $\chi T$  при комнатной температуре равны 46.10 см<sup>3</sup>·К·моль<sup>-1</sup> и 44.10 см<sup>3</sup>·К·моль<sup>-1</sup> для **116** и **117**, что несколько ниже теоретического значения 47.28 см<sup>3</sup>·К·моль<sup>-1</sup>, ожидаемого для четырех ионов Tb<sup>3+</sup> с использованием приближения свободных ионов (<sup>7</sup>F<sub>6</sub>,  $S = 3$ ,  $L = 3$ ,  $g = 3/2$ ,  $\chi T = 11.82$  см<sup>3</sup>·К·моль<sup>-1</sup>) [203]. При понижении температуры, соединения демонстрируют типичное снижение  $\chi T$ , вызванное термической депопуляцией штарковских подуровней и / или наличием антиферромагнитных взаимодействий между центрами Tb<sup>3+</sup> (рисунок 140). Полевые зависимости намагниченности, выполненные при 1.8 К, демонстрируют S-образную кривую для **116**, свидетельствующую о спин флип эффекте, связанном с поведением структурно различных ионов Tb<sup>3+</sup> в приложенном магнитном поле [204]. В то же для **117** в области слабых полей наблюдается линейное возрастание намагниченности от поля.

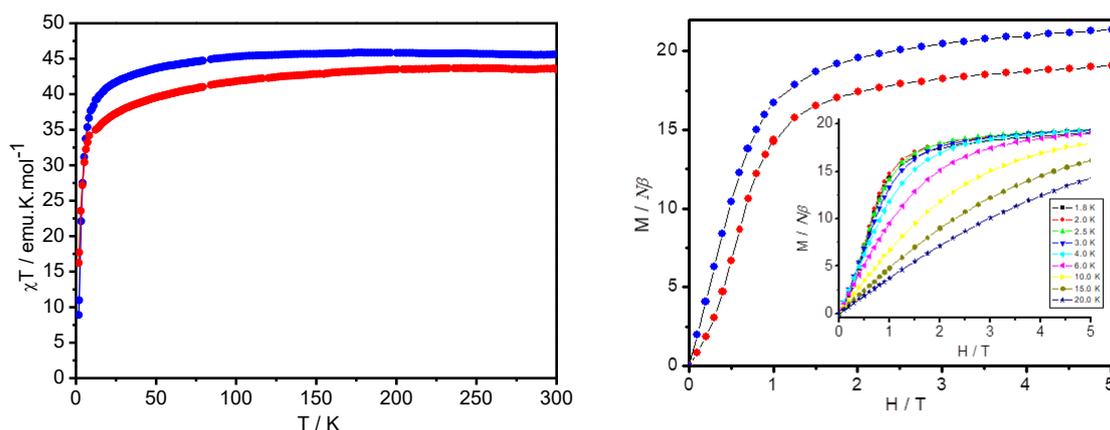


Рисунок 140. Зависимость  $\chi T - T$  под полем постоянного тока 1000 Э для **116** (синий) и **117** (красный) (слева); зависимость намагниченности от поля при 1.8 К для **116** (синий) и **117** (красный) (справа).

Фазовая диаграмма  $H$  vs  $T$  для **116**, построенная на значениях максимумов зависимостей  $dM/dH$ , полученных при различных температурах, позволила разграничить область спин кантинга от ориентированно парамагнитной области. Также были проведены

динамические магнитные измерения **116**, проводимые в режиме переменного тока (АС). В поле с нулевым постоянным током синфазная составляющая магнитной восприимчивости ( $\chi'$ ) показывает частотно-независимый пик при 3.32 К, в то время как синфазная восприимчивость ( $\chi''$ ) почти равна нулю и показывает небольшое увеличение при 1.8 К (рисунок 141).

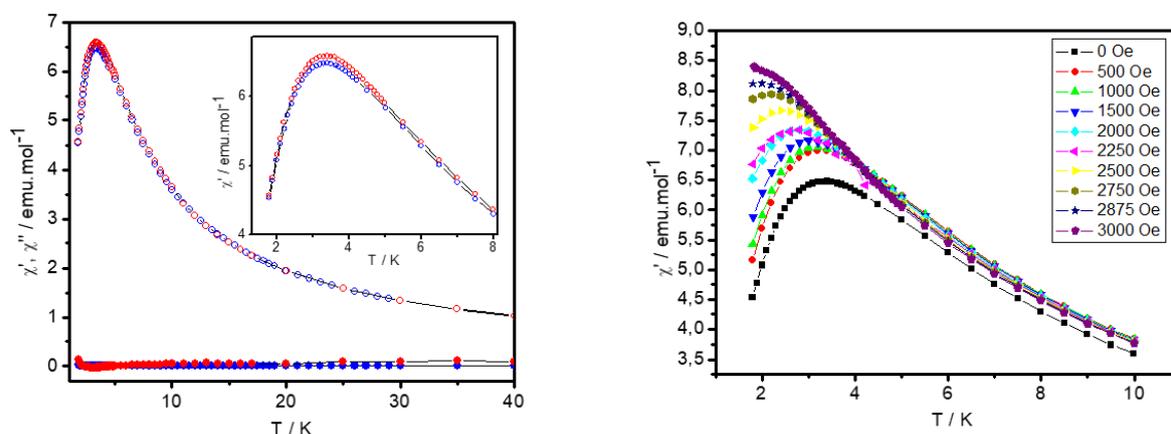


Рисунок 141. Зависимость  $\chi'$  и  $\chi''$  компонент ас-восприимчивости **116** при 500 (красный) и 1500 Гц (синий) для нулевого постоянного тока (слева); Температурная зависимость  $\chi'$  компоненты ас-восприимчивости, выполненная с различным приложенным магнитным полем при 500 Гц для **117** (справа).

Разница в магнитном поведении между **116** и **117** может быть связана с: (а) наличием двух ионов Tb с различным координационным окружением в **117**, что может генерировать различную ориентацию осей анизотропии и объяснять спин кантинг в слабом поле, и (б) более сильным межмолекулярным взаимодействием в **116** за счет более близких межмолекулярных расстояний Tb-Tb = 7.954 Å по сравнению с 12.211 Å в **117**, где каркасы более изолированы в кристаллической упаковке.

В качестве промежуточного вывода к разделу исследования магнитного поведения каркасных металлесесквиоксанов можно заключить следующее. Весьма перспективным для дальнейших исследований выглядит обнаружение сильных межмолекулярных взаимодействий для каркасного медьфенилсилсесквиоксана **75**, образующего структуру координационного полимера. Таким образом, при переходе к координационным полимерам на основе сесквиоксановых каркасов, содержащих ионы металлов с более высокой анизотропией ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ln}^{\text{III}}$ ) возможно получение перспективных магнитных надмолекулярных систем, определенных аналогов интенсивно изучающихся в настоящее время SCMs (Single Chain Magnets, молекулярных магнетиков с линейно-цепочечной структурой) [205].

## Глава 6. Исследования фотолюминесцентных свойств Tb-, Eu- силсесквиоксанов

Исследование фотолюминесцентных свойств соединений, изучавшихся в представленной диссертации, было возможно по двум направлениям: (а) фотолюминесценция, обусловленная природой органического лиганда, и (б) фотолюминесценция, обусловленная природой ионов металлов. В рамках первого направления были изучены металлосесквиоксаны, включающие органические лиганды, для комплексов которых характерно проявление фотолюминесцентных свойств – 2,2'-бипиридина [206], 1,10- фенантролина [207], батофенантролина (4,7-дифенил-1,10-фенантролина [208]). Было показано, что все (Cu(II-содержащие) сесквиоксанные комплексы, полученные в ходе синтетических исследований и включающие вышеуказанные N,N-лиганды **86** - **102**, не проявляют фотолюминесцентных свойств. Второе направление (связанное с исследованием сесквиоксанных комплексов лантаноидов) было рассмотрено в разделе «Обзор литературы», где отмечалось, что фотолюминесцентные свойства лантанидсилсесквиоксанов никогда не изучались для структурно охарактеризованных объектов. Таким образом, исследование соединений

$$(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{EuO}_{1.5})_4(\text{O})(\text{NO}_{2.5})_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2] \cdot 4\text{MeCN} \quad \mathbf{114},$$

$$(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{EuO}_{1.5})_4(\text{O})(\text{NO}_{2.5})_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2] \quad \mathbf{115},$$

$$(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{TbO}_{1.5})_4(\text{O})(\text{NO}_{2.5})_6(\text{EtOH})_2(\text{MeCN})_2] \cdot \text{MeCN} \quad \mathbf{116} \text{ и}$$

$$(\text{Ph}_4\text{P})_4[(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{TbO}_{1.5})_4(\text{O})_2(\text{NO}_{2.5})_8] \cdot 10\text{MeCN} \quad \mathbf{117}$$

позволяла впервые сопоставить фотолюминесцентное поведение и структурные особенности каркасных лантанидсесквиоксанов. Фотолюминесценция соединения **114** – **117** была исследована в твердом состоянии при 77 К. Для всех образцов возбуждение в УФ или синей областях приводит к характерной эмиссии лантаноида,  $\text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Tb}^{3+}$ . Спектры излучения **114** и **115**, выполненные при 77К, демонстрируют интра- $f_6$  линии  $\text{Eu}^{3+}$ , приписанные переходам  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$  (рисунок 142). Очень слабый переход  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , наблюдаемый при 579 нм, подтверждает низкую симметрию координационного окружения ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , в то время как симметричная форма этой полосы указывает на относительно небольшие различия в длинах связи Eu-O и величинах углов при двух ионах европия в соответствии с кристаллической структурой.

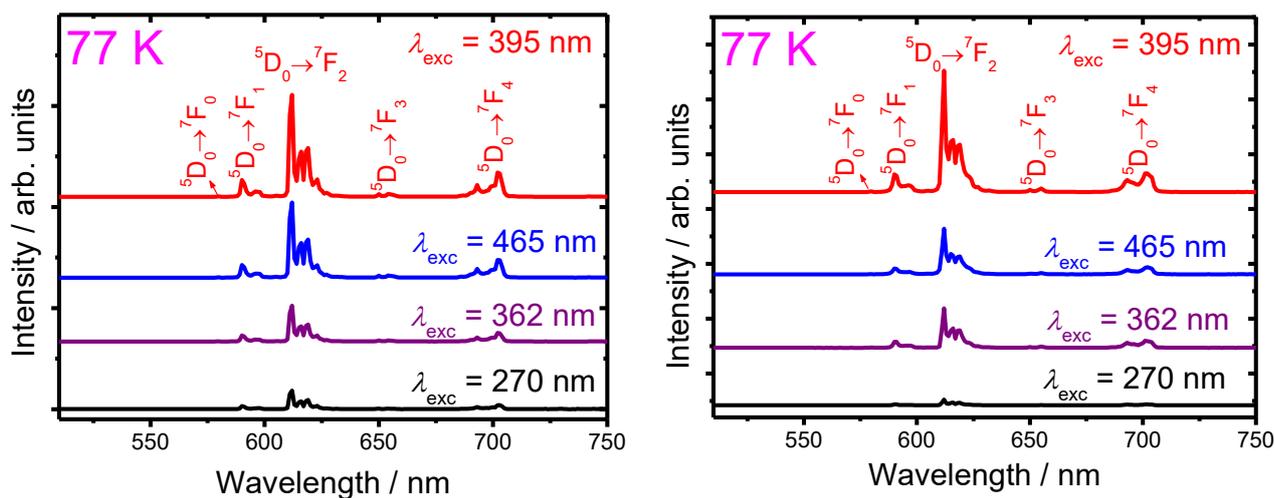


Рисунок 142. Низкотемпературные спектры излучения **114** (слева) и **115** (справа) при разных длинах волн.

Существование более трех линий для перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  также согласуется с искаженной квадратно-антипризматической геометрией двух ионов европия. Как и ожидалось для соединений с низкой симметрией атомов европия, переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  доминирует в спектрах излучения и отвечает за красное излучение соединений. Несколько различающееся координационное окружение двух ионов  $\text{Eu}^{3+}$  также отражается в расщеплении электронных переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  [209, а - б]. Характерная люминесценция  $\text{Tb}^{3+}$  наблюдалась в спектрах излучения **116** и **117**, зарегистрированных при 77 К, при этом пики излучения были отнесены к интра- $4f_8$ :  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6-0}$  переходам (рисунок 143). Наиболее интенсивное излучение для двух комплексов отмечено при 543 нм, что соответствует переходу  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ .

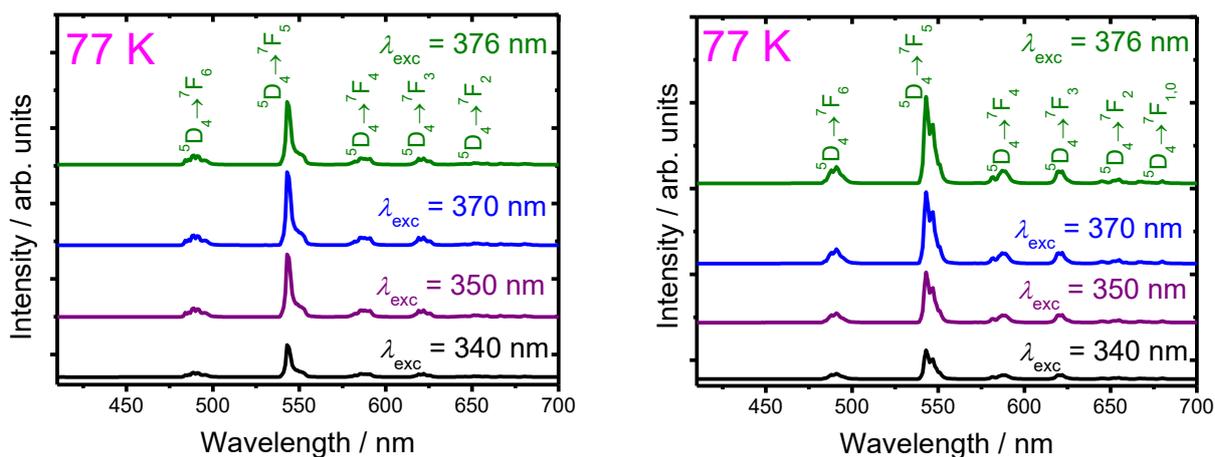


Рисунок 143. Низкотемпературные спектры излучения **116** (слева) и **117** (справа) при разных длинах волн.

На рисунке 144 приведены спектры возбуждения **114** и **115** для перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (при 77 К). Они демонстрируют серию прямых линий, которые можно отнести к интра- $4f_6$ :  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{4-0}$ ,  ${}^5L_{8-6}$ ,  ${}^5G_{6-2}$ ,  ${}^5F_3$ ,  ${}^6F_1$ ,  ${}^6H_5$ ,  ${}^6K_6$  переходам [210]. Спектры возбуждения соединений **116** и

**117** для перехода  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ , демонстрируют серию резких линий  $Tb^{3+}$ , соответствующих интра- $f$ :  ${}^7F_6$  и  ${}^5G_{4-6}$ ,  ${}^5L_{9-10}$ ,  ${}^5D_{1-3}$ ,  ${}^5H_7$  переходам [211]. Следовательно, отсутствие широких полос, связанных с лигандом в спектрах возбуждения всех соединений, ясно указывает на механизм прямой сенсбилизации ионов лантаноидов через  $f-f$ -переходы, а не на передачу энергии с участием лигандов. Таким образом, хотя силесквиоксановые лиганды и координированные молекулы нитратов и сольватов не действуют как сенсбилизаторы, они также не гасят эмиссию  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ .

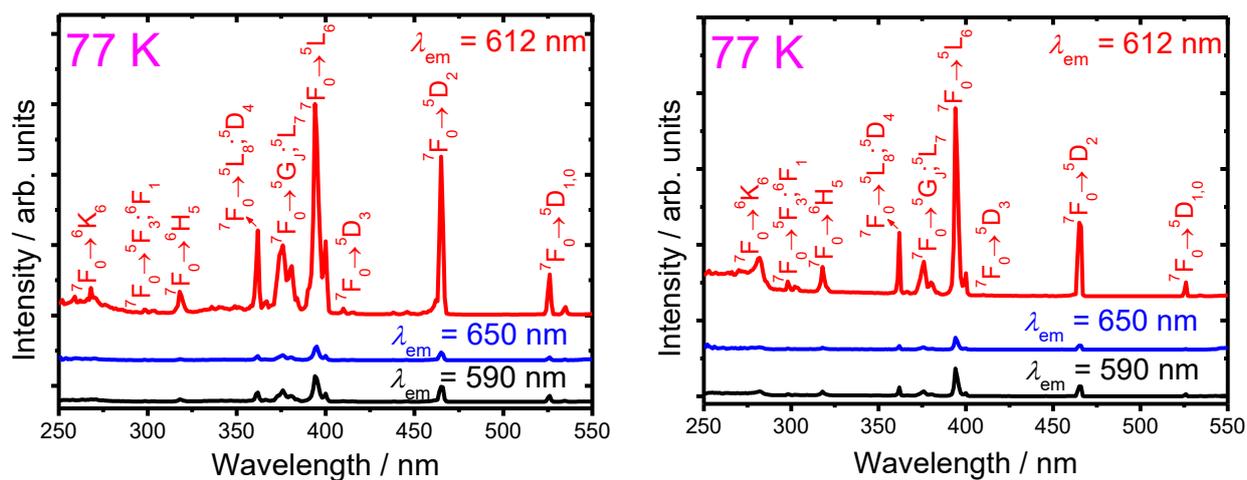


Рисунок 144. Низкотемпературные спектры возбуждения **114** (слева) и **115** (справа) при разных длинах волн.

Зависимости затухания эмиссии в твердом состоянии **114** - **117** исследовались при 295 К для перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (**114** и **115**) и для перехода  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  (**116** и **117**). Зависимости позволили определить времена жизни люминесценции. Они равны  $0.777 \pm 0.003$  и  $0.692 \pm 0.010$  мс для **114**, **115** и  $1.742 \pm 0.012$  и  $1.81 \pm 0.010$  мс для **116** и **117** соответственно, что соответствует характерным значениям для комплексов европия и тербия (рисунок 145) [212].

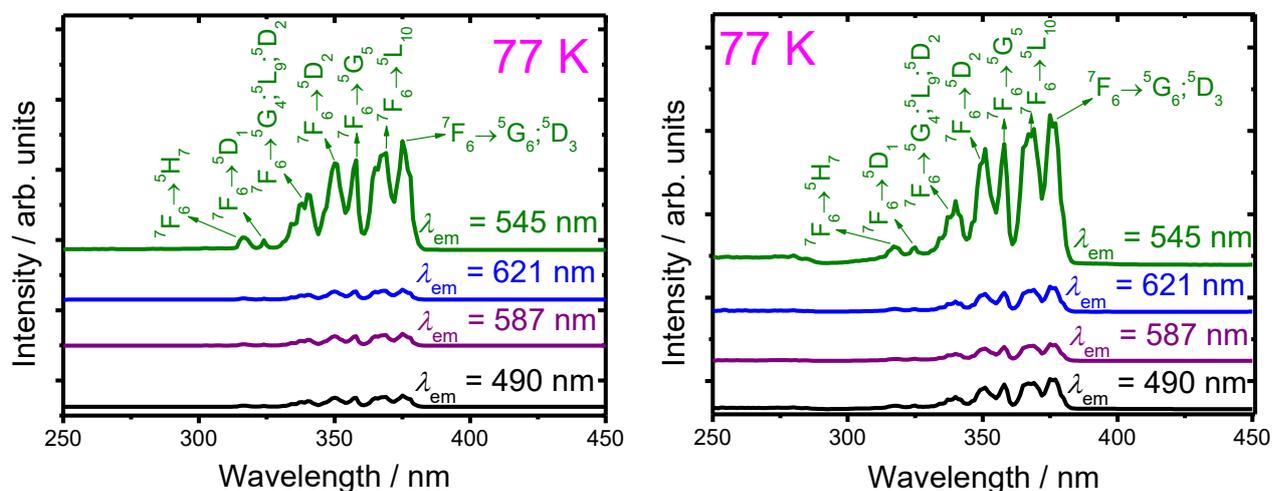


Рисунок 145. Низкотемпературные спектры возбуждения **116** (слева) и **117** (справа) при разных длинах волн.

Ключевым наблюдением, которое можно сделать на основании результатов этого раздела, является следующее. Доказано, что использование сесквиоксанных лигандов не приводит к тушению люминесценции лантаноидных ионов (несмотря на подобные эффекты, описанные для воды [213] и неорганических *O*-координирующих солей (нитритов, хроматов [214], которые можно рассматривать как определенные модели *O*-координирующих силсесквиоксанов). Таким образом, открываются широкие перспективы для дизайна лантаноидсодержащих систем, обладающих нетривиальными свойствами. Среди основных направлений развития – получение люминесцентных термометров (вследствие возможности получения биметаллических сесквиоксанных систем) и контрастных агентов для медицинской компьютерной томографии (вследствие известной высокой биосовместимости кремнийорганических веществ, а также возможности получения водорастворимых лантанидсесквиоксанных комплексов). Кроме того, высокая термостабильность сесквиоксанных лигандов является благоприятным фактором при создании лантанидсодержащих полифункциональных материалов, в том числе супрамолекулярных лантанидсесквиоксанных структур.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан подход к направленному синтезу Cu(II)-содержащих сил- и гермесквioxанов за счет их комплексообразования с различными (O,S-, N-, N,N-, P,P-) лигандами. Получен и структурно (РСИ) охарактеризован 51 комплекс, каркасные фрагменты которых содержат от 2 до 21 иона меди.

2. Определены закономерности получения структур 1D и 2D координационных полимеров на основе Cu<sub>2</sub>- и Cu<sub>4</sub>-фенилсилесквioxанов за счёт использования мостиковых лигандов и щелочных металлов с большим размером ионного радиуса (K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>). По данным магнитных измерений установлено, что ионы меди в этих соединениях демонстрируют антиферромагнитное упорядочение.

3. Показана высокая каталитическая активность ряда медьсодержащих (Cu<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>, Cu<sub>5</sub>, Cu<sub>6</sub>, Cu<sub>11</sub>, Cu<sub>42</sub>) сил- и гермесквioxановых комплексов в окислительном амидировании бензилового спирта. Установлено, что первичные амины в этой реакции активнее вторичных. Обнаружено, что амидирование эффективно при низких загрузках катализаторов (до 100 ppm Cu).

4. Показана высокая каталитическая активность ряда медьсодержащих (Cu<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>, Cu<sub>4</sub>, Cu<sub>5</sub>, Cu<sub>6</sub>, Cu<sub>9</sub>, Cu<sub>11</sub>, Cu<sub>42</sub>) сил- и гермесквioxановых комплексов в окислительной функционализации углеводородов. Установлено, что окисление эффективно для различных субстратов (алканов, аренов, спиртов). Показано влияние со-катализатора и пероксида на выходы продуктов окисления. Предложен механизм реакции окисления.

5. Впервые получены Ni<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>-фенилгермесквioxан и Ni<sub>4</sub>-пиридин-карбонатный комплекс являющийся продуктом структурной перегруппировки при получении Ni(II)-фенилсилесквioxана. Их строение установлено РСИ. По данным магнитных измерений установлено, что оба соединения демонстрируют замедленную динамику намагниченности (эффект спинового стекла).

6. Впервые получены тетраядерные европий- и тербий-содержащие силесквioxаны. Их строение установлено РСИ. Соединения демонстрируют люминесценцию, характерную для ионов Eu<sup>3+</sup> или Tb<sup>3+</sup>, при низкой и комнатной температурах. Исследования магнитных свойств аммонийного комплекса тербия выявили наличие спин-флип перехода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции (если не отмечено отдельно) проводили без использования инертной атмосферы. Все растворители очищались дистилляцией согласно стандартным методикам. Фенилтриэтоксисилан, фенилтриметоксисилан, фенилтриметоксигерман и фенилтрихлоргерман (Acros Organics) использовали без дополнительной очистки.

Синтез полимера  $[\text{PhGeO}_{1.5}]_n$ . Раствор  $\text{PhGeCl}_3$  (2 г, 7.89 ммоль) в 40 мл толуола по каплям добавляли по каплям (при комнатной температуре, в течение 1 часа) в химический стакан с магнитной мешалкой, заполненный 60 мл смеси н-бутанол / вода = 2/1. Полученную смесь оставляли при перемешивании на 12 часов, затем отделяли органическую фазу с продуктом гидролиза. Смесь промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и сушили в вакууме. Элементный анализ  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{GeO}_{1.5}]_n$ , %: С, 41.48; Н 2.90; Ge, 41.81. Найдено (высушен в вакууме), %: С 41.39; Н 3.01; Ge 41.78. Выход 1.23 г (91%).

### Методы исследования и аппаратура

**Элементный анализ** выполнен в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН.

**Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия** выполнена в лаборатории электронной и аналитической микроскопии, университета Монпелье (Франция) с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200, соединенного с анализатором Oxford INCA.

**ИК-спектры** регистрировали на спектрометрах Nicolet 6700 FTIR, FTIR Shimadzu IR Prestige-21 или PerkinElmer Spectrum Two FT-IR Spectrometer для образцов в виде таблетки в KBr в диапазоне  $4000 - 600 \text{ см}^{-1}$ . Для всех металлометилсилесквioxанов **61 – 66** был установлен набор сигналов:  $1378 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta\text{Me-Si}$ ),  $950 - 1050 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{Si-O}$ ,  $\nu\text{Si-O-Si}$ ),  $900 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{Si-O}$  во фрагменте Si-O-M). Для всех металлофенилсилесквioxанов **67 – 105, 112 – 117** был установлен набор сигналов:  $1120 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{Ph-Si}$ ),  $940 - 1100 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{Si-O}$ ,  $\nu\text{Si-O-Si}$ ),  $900 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{Si-O}$  во фрагменте Si-O-M),  $730 - 670 \text{ см}^{-1}$  ( $\sigma\text{C-H}$  монозамещенного ароматического фрагмента). Для металлофенилгерманосесквioxанов **107 – 111** был получен следующий набор схожих сигналов в спектре:  $3465 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{O-H}$ ),  $846 - 827 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{Ge-O-Ge}$ ),  $794 - 756 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{Ge-O-Fe}$ ),  $732 - 722 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{Fe-O-Fe}$ ),  $694 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{Fe-O-Fe}$ ),  $668 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{Ge-C-Ph}$ ),  $563 - 509 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta\text{Fe-O-Fe}$ ),  $456 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta\text{Ge-O-Ge}$ ).

**Рентгеноструктурные исследования.** Соединения **61, 62, 64, 66, 73, 74, 76, 78, 79, 84 – 86, 89, 91 – 94, 96, 97, 100, 101, 105, 107, 108, 110** и **111** изучены на канале «Белок» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация), соединения **63, 68, 69, 71, 72, 75, 95, 102, 103** и **109** изучены на дифрактометре Bruker APEX

DUO (ИНЭОС, Москва, Российская Федерация), соединения **65, 67, 70, 77, 80 – 83, 87, 88, 90, 98, 99, 104, 112** и **113** – на дифрактометре Bruker Smart APEX II (ИНЭОС, Москва, Российская Федерация), соединения **114 – 117** – на дифрактометре Bruker D8 VENTURE Университета Монпелье (Монпелье, Франция). Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по  $F^2$  в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в модели “наездника” с фиксированными параметрами изотропного смещения [ $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$  для  $\text{CH}_3$ -групп и  $1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$  для других групп]. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [215]. Данные о строении всех изученных соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных. Основные кристаллографические данные и параметры экспериментов приведены в Таблицах 21-31.

**ЯМР спектры**  $^1\text{H}$  получены на спектрометре Bruker Avance 400 МГц. Химические сдвиги указаны в ppm и отнесены к пику растворителя ( $\text{CDCl}_3$  при 7.26 ppm). Данные представлены в виде s = синглет, d = дублет, t = триплет, q = квадруплет, qt = квинтет, m = мультиплет. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометре Bruker Avance III HD 100 МГц. Химические сдвиги указаны в ppm и отнесены к пику растворителя ( $\text{CDCl}_3$  при 77.16 ppm).

**Газовая хроматография.** Продукты, полученные окислением ненасыщенных углеводородов или спиртов, были проанализированы с помощью прибора ЛХМ-80-6, колонки 2 м с 5% Carbowax 1500 на 0.25 - 0.315 мм Inerton AW -HMDS; газ-носитель аргон.

**Проведение каталитических экспериментов. Окислительное амидирование.** Гидрохлорид амина (0.5 ммоль),  $\text{CaCO}_3$  (25.0 мг, 0.25 ммоль),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (1 мл), навески катализаторов **86, 95, 102 – 104, 107 – 108, 110** (таблица 12), бензиловый спирт (105 мкл, 1.0 ммоль) и ТВНР (5.5 М в нонане, 225 мкл, 1.25 ммоль) последовательно добавляли в пробирку с септой. Смесь перемешивали при  $80^\circ\text{C}$  в течение 2 ч и к смеси повторно добавляли ТВНР (5.5 М в нонане, 225 мкл, 1.25 ммоль). Через 22 ч при  $80^\circ\text{C}$  смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли 1 н.  $\text{HCl}$  и  $\text{EtOAc}$ . Смесь дважды экстрагировали  $\text{AcOEt}$ , объединенные органические фазы промывали насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$  и рассолом и концентрировали при пониженном давлении. Для удаления избытка бензинового спирта добавляли 80 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и упаривали при пониженном давлении. Затем неочищенный продукт очищали с помощью хроматографии на силикагеле, используя градиенты циклогексан /  $\text{AcOEt}$ , с получением чистых соединений.

(±)-N-(α-метилбензил)бензамид

**$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$  7.66 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 7.37 – 7.09 (m, 8H), 6.74 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 5.19 (p,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 1.44 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  166.7, 143.3, 134.6, 131.4, 128.7, 128.5, 127.3, 127.1, 126.3, 49.2, 21.8.

N-циклогексилбензамид

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  7.79 – 7.70 (m, 2H), 7.47 – 7.31 (m, 3H), 6.30 (d,  $J$  = 6.0 Hz, 1H), 4.01 – 3.85 (m, 1H), 2.03 – 1.93 (m, 2H), 1.77 – 1.66 (m, 2H), 1.66 – 1.54 (m, 1H), 1.44 – 1.06 (m, 5H).

**<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  166.7, 135.1, 131.2, 128.4, 127.0, 48.8, 33.2, 25.6, 25.0.

N-<sup>n</sup>бутилбензамид

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  7.80 – 7.71 (m, 2H), 7.49 – 7.32 (m, 3H), 6.56 (s, 1H), 3.46 – 3.34 (m, 2H), 1.62 – 1.50 (m, 2H), 1.44 – 1.29 (m, 2H), 0.91 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  167.7, 134.9, 131.3, 128.5, 127.0, 39.9, 31.8, 20.2, 13.8.

N,N-дибензилбензамид

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  7.57 – 7.50 (m, 2H), 7.44 – 7.28 (m, 11H), 7.21 – 7.14 (m, 2H), 4.60 (s, 2H), 4.44 (s, 2H).

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  172.3, 137.0, 136.5, 136.2, 129.7, 128.8, 128.6, 128.4, 127.6, 127.0, 126.8, 51.6, 46.9.

N-бензоилморфолин

**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  7.37 – 7.29 (m, 5H), 3.97 (s, 4H), 3.55 (s, 2H), 3.37 (s, 2H).

**<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  170.5, 135.3, 130.0, 128.6, 127.1, 66.9, 48.2, 42.6.

**Проведение каталитических экспериментов.** C-H функционализация.

Навески катализаторов (**61**, **82**, **85**, **86**, **95**, **102** - **105**, **107** - **111**) вводили в реакционную смесь в виде твердого порошка. Алкан или спирт растворяли в ацетонитриле, добавляли (если не оговорено иначе) сокатализатор (HNO<sub>3</sub> или CF<sub>3</sub>COOH) и реакция начиналась при одновременном введении пероксида водорода. Реакции проводили не в инертной атмосфере, в термостатируемых емкостях (выполненных из борсиликатного стекла) при интенсивном перемешивании. После окончания процесса в реакцию добавляли нитрометан в качестве стандартного соединения и смесь анализировали с помощью ГХ. Образцы, полученные при окислении алканов, обычно анализировали дважды (до и после обработки PPh<sub>3</sub>) методом ГХ. Этот метод (сравнение хроматограмм одного и того же образца, полученного до и после добавления PPh<sub>3</sub>) позволяет оценить реальную концентрацию алкилгидропероксида, кетона (альдегида) и спирта, присутствующих в реакционном растворе.

**Магнитные измерения.** Исследование образцов **70**, **72**, **73**, **74**, **112**, **113**, **116**, **117** проводили на СКВИД-магнитометрах Quantum Design MPMS-XL и Quantum Design PPMS-9, работающих в интервале температур 1.8 - 350 К с магнитным полем от 7 Тесла. Диамагнитный вклад учитывали, используя константы Паскаля.

**Измерения фотолюминисценции.** Спектры излучения и возбуждения **114 – 117** регистрировались при 77 К и 295 К на спектрофлуориметре Edinburgh FLS-920. Источником возбуждения служила дуговая лампа Хе мощностью 450 Вт. Спектры излучения корректировались с учетом детектирования и оптического спектрального отклика спектрофлуориметра. Низкотемпературные измерения (77 К) проводились с использованием дьюара для жидкого азота (кварц).

### Синтез

Синтез соединения  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{18}(\text{CuO})_9][\text{DMSO}]$  **61**. В раствор  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  (3г, 0.022 моль) в 50 мл этаноле добавили дистиллированную воду (0.79 г, 0.044 моль) и перемешивали в течение 30 минут. Затем добавили  $\text{NaOH}$  (0.90 г, 0.025 моль) и полученный белый раствор кипятили в течение двух часов. После охлаждения смеси до комнатной температуры была добавлен раствор  $\text{CuCl}_2$  (1.35 г, 0.01 моль) в 50 мл ДМСО. Раствор кипятили в течение трёх часов и после охлаждения перемешивали ещё 12 часов при комнатной температуре. После фильтрации из раствора кристаллизовали продукт 3 – 4 недели. Несколько кристаллов были изучены с помощью рентгеноструктурного исследования (таблица 21). Элементный анализ  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{18}(\text{CuO})_9]$ , %: Cu, 29.72; Si, 26.27. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 29.59; Si, 26.04. Выход 0.94 г (44%).

Синтез соединения  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \cdot 6\text{DMF}$  **62**. В раствор  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  (3г, 0.022 моль) в 50 мл этаноле добавили дистиллированную воду (0.79 г, 0.044 моль) и перемешивали в течение 30 минут. Затем добавили  $\text{NaOH}$  (0.90 г, 0.025 моль) и полученный белый раствор кипятили в течение двух часов. После охлаждения смеси до комнатной температуры была добавлен раствор  $\text{CuCl}_2$  (1.35 г, 0.01 моль) в 50 мл ДМФА. Раствор кипятили в течение трёх часов и после охлаждения перемешивали ещё 12 часов при комнатной температуре. После фильтрации из раствора кристаллизовали продукт 1 неделю. Несколько кристаллов были изучены с помощью рентгеноструктурного исследования (таблица 21). Элементный анализ  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{18}(\text{CuO})_9]$ , %: рассчитано Cu, 29.72; Si, 26.27. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 29.62; Si, 26.04. Выход 1.07 г (50 %).

Синтез соединения  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{20}(\text{HO}_{0.5})_{3.33}(\text{CuO})_{12}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{CH}_3\text{COO}_{0.5})_{0.67}] \cdot 4\text{DMSO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  **63**. Навеску 1,10-фенантролина (0.91 г, 0.005 моль) добавили добавляли к раствору, полученному по методике синтеза **61** (до кристаллизации). Смесь перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре. Затем его оставили в прохладном месте для кристаллизации. Несколько кристаллов были изучены с помощью рентгеноструктурного исследования (таблица 21). Элементный анализ  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{20}(\text{HO}_{0.5})_2(\text{CuO})_{12}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{HO}_{0.5})_{1.33}(\text{CH}_3\text{COO}_{0.5})_{0.67}]$ , %: Cu

24.74; N 3.64; Si 18.23. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 24.74; N, 3.64; Si, 18.23%. Выход 0.50 г (20%).

Синтез соединения  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{MeO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot 2.5\text{MeOH}$  **64** (синтез и кристаллизацию проводили в атмосфере азота). В раствор  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  (3 г, 0.022 моль) в 50 мл этаноле добавили дистиллированную воду (0.79 г, 0.044 моль) и перемешивали в течение 30 минут. Затем добавили  $\text{NaOH}$  (1.14 г, 0.029 моль) и полученный белый раствор кипятили в течение двух часов. После охлаждения смеси до комнатной температуры был добавлен раствор  $\text{CuCl}_2$  (1.77 г, 0.013 моль) в 50 мл ДМСО. Раствор кипятили в течение трёх часов и после охлаждения перемешивали ещё 12 часов при комнатной температуре. Далее в реакционную смесь добавили навеску 1,10-фенантролина (0.79 г, 0.0044 моль). Смесь перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. После фильтрации из раствора концентрировали и перерастворили в смеси 1,4-диоксан / метанол = 25 мл / 10 мл. Несколько кристаллов были изучены с помощью рентгеноструктурного исследования (таблица 21). Элементный анализ  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{MeO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 24.52; N, 3.60; Si, 18.06. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 24.41; N, 3.53; Si, 18.00. Выход 2.80 г (82 %).

Синтез соединения  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{MeO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 2\text{MeOH}$  **65**. Навеску 2,2'-бипиридина (0.78 г 0.005 моль) добавляли к раствору, полученному по методике синтеза **61** (до кристаллизации). Смесь перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре, а затем ее оставляли в прохладном месте для кристаллизации. Через одну неделю из раствора 45 мл метанол / этанол = 1: 1 были выделены монокристаллы. Несколько кристаллов были изучены с помощью рентгеноструктурного исследования (таблица 21). Элементный анализ  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{MeO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 25.30; N 3.72; Si 18.64. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu 24.74; N 3.64; Si 18.23. Выход 0.50 г (20%).

Синтез соединения  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 3\text{EtOH}$  **66**. Навеску 2,2'-бипиридина (1.57 г 0.010 моль) добавляли к раствору, полученному по методике синтеза **61** (до кристаллизации). Смесь перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре, а затем ее оставляли в прохладном месте для кристаллизации. Через одну неделю из раствора 45 мл метанол / этанол = 1: 1 были выделены монокристаллы. Несколько кристаллов были изучены с помощью рентгеноструктурного исследования (таблица 21). Элементный анализ  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 17.52; N, 5.15; Si, 20.65. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 17.40; N, 5.02; Si, 20.23. Выход: 0.58 g (16%).

Синтез соединений **67 – 70, 74**. Навеску  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4(\text{n-BuOH})_6]$  **10** (0.80 г, 0.33 ммоль) растворяли в 55 мл соответствующего растворителя: диметилсульфоксид (**67**), ацетонитрил (**78**), 1,4-диоксан / этанол (40 мл / 15 мл, **69**), 1,4-диоксан / бензонитрил (45 мл / 10 мл, **70**) или этанол / толуол (45 мл / 10 мл, **74**). Полученные растворы перемешивали в течение ночи и затем фильтровали. Медленное испарение сольватов дало монокристаллы. Через семь

дней кристаллы отделяли, промывали и высушивали в вакууме. Монокристаллы были проанализированы с помощью рентгеноструктурного исследования (таблица 22).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4(\text{DMSO})_8]$  **67** (0.45 г, 57%). Элементный анализ  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4]$ , %: Cu, 12.76; Na, 4.62; Si, 16.92. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 12.68; Na, 4.58; Si, 16.84.

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4(\text{MeCN})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeCN}$  **68** (0.36 г, 45%). Элементный анализ  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4]$ , %: Cu, 12.76; Na, 4.62; Si, 16.92. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 12.70; Na, 4.57; Si, 16.86.

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)(\text{EtOH})_4] \cdot 0.5\text{EtOH}$  **69** (0.31 г, 39%). Элементный анализ  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4]$ , %: Cu, 12.76; Na, 4.62; Si, 16.92. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 12.71; Na, 4.56; Si, 16.87.

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{PhCN} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **70** (0.44 г, 55%). Элементный анализ  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4]$ , %: Cu, 12.76; Na, 4.62; Si, 16.92. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 12.71; Na, 4.56; Si, 16.87.

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_2(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$  **74** (0.11 г, 18%) Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_2(\text{NaO}_{0.5})_2]$ : Cu, 8.40; Na, 3.04; Si, 18.56. Найдено (высушен в вакууме): Cu, 8.31; Na, 2.96; Si, 18.27.

Синтез соединения  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{KO}_{0.5})_2(\text{DMF})_6]$  **71**. В колбу загружали навеску соединения **10** (0.8 г, 0.4 ммоль) и 60 мл диметилформаида. Раствор нагревали с обратным холодильником и с помощью дозатора добавляли (0.06 г, 0.8 ммоль) раствор KCl в 5 мл воды. Реакционную массу нагревали с обратным холодильником в течение четырёх часов. После охлаждения до комнатной температуры смесь фильтровали. Раствор выдерживали в прохладном месте и через несколько дней наблюдалось образование кристаллической фазы. После прекращения роста кристаллов кристаллическая фаза отделялась и высушивалась в вакууме. Монокристаллы были проанализированы с помощью рентгеноструктурного исследования (таблица 22). Элементный анализ  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{KO}_{0.5})_2]$ , %: Cu, 12.55; K, 3.86; Na, 2.27; Si, 16.65. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 12.44; K, 3.80; Na, 2.19; Si, 16.59. Выход 39% (0.31 г).

Синтез соединения  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_3(\text{CsO}_{0.5})(\text{DMF})_4]$  **72**. В колбу загружали навеску соединения **10** (0.8 г, 0.4 ммоль), 45 мл диметилформаида и 35 мл диметилсульфоксида. Раствор нагревали с обратным холодильником и с помощью дозатора добавляли (0.185 г, 1.21 ммоль) раствор CsF в 5 мл воды. Реакционную массу нагревали с обратным холодильником в течение двенадцати часов. После охлаждения до комнатной температуры смесь фильтровали. Раствор хранили в прохладном месте и через несколько дней наблюдалось образование кристаллической фазы. После прекращения роста кристаллов кристаллическая фаза отделялась и высушивалась в вакууме. Монокристаллы были

проанализированы с помощью рентгеноструктурного исследования (таблица 23). Элементный анализ  $[(C_6H_5SiO_{1.5})_{12}(CuO)_4(NaO_{0.5})(CsO_{0.5})_3]$ , %: Cu, 10.95; Cs, 17.17; Na, 0.99; Si, 14.51. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 10.89; Cs, 17.06; Na, 0.96; Si, 14.42. Выход 40% (0.37 г).

Синтез соединения  $[(PhSiO_{1.5})_{12}(CuO)_4(NaO_{0.5})(CsO_{0.5})_3(DMF)_4(DMSO \cdot H_2O)] \cdot 1.5DMF$  **73**. В колбу загружали навеску соединения **10** (0.8 г, 0.4 ммоль) и 60 мл диметилформамида. Раствор нагревали с обратным холодильником и с помощью дозатора добавляли (0.08 г, 0.4 ммоль) раствор CsF в 5 мл воды. Реакционную массу нагревали с обратным холодильником в течение двенадцать часов. После охлаждения до комнатной температуры смесь фильтровали. Раствор хранили в прохладном месте и через несколько дней наблюдалось образование кристаллической фазы. После прекращения роста кристаллов кристаллическая фаза отделялась и высушивалась в вакууме. Монокристаллы были проанализированы с помощью рентгеноструктурного исследования (таблица 23). Элементный анализ  $[(C_6H_5SiO_{1.5})_{12}(CuO)_4(NaO_{0.5})_3(CsO_{0.5})]$ , %: Cu, 12.09; Cs, 6.32; Na, 3.28; Si, 16.03. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 11.99; Cs, 6.21; Na, 3.14; Si, 15.91. Выход 20% (0.168 г).

Синтез соединения **75**. В колбу загружали навеску соединения **10** (0.8 г, 0.4 ммоль), 45 мл диметилформамида и 35 мл диметилсульфоксида. Раствор нагревали с обратным холодильником и с помощью дозатора добавляли (0.80 г, 0.4 ммоль) раствор CsF в 5 мл воды. Реакционную массу нагревали с обратным холодильником в течение двенадцать часов. После охлаждения до комнатной температуры смесь фильтровали. Раствор хранили в прохладном месте и через несколько дней наблюдалось образование кристаллической фазы. После прекращения роста кристаллов кристаллическая фаза отделялась и высушивалась в вакууме. Монокристаллы были проанализированы с помощью рентгеноструктурного исследования (таблица 23). Элементный анализ  $[(C_6H_5SiO_{1.5})_{12}(CuO)_4(NaO_{0.5})_2(CsO_{0.5})_2]$ , %: Cu, 11.49; Cs, 12.02; Na, 2.08; Si, 15.23. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 11.40; Cs, 11.96; Na, 0.96; Si, 15.11. Выход 34% (0.30 г).

Синтез комплексов **76 - 82**. В 25 мл этанола добавили  $PhSi(OMe)_3$  (2 г, 0.01 моль) и NaOH (0.405 г, 0.01 моль) и полученную смесь нагревали с обратным холодильником в течение двух часов. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры и добавляли  $CuCl_2$  (0.672 г, 0.005 моль). Раствор перемешивали три часа и фильтровали от нерастворимого осадка. Фильтрат кристаллизовали из соответствующих сольватных систем. Несколько кристаллов каждого продукта были исследованы с помощью рентгеноструктурного исследования (таблица 24 - 25).

Соединение  $[(PhSiO_{1.5})_{12}(CuO)_6] \cdot [EtOH] \cdot [DMF]$  **76**. Перекристаллизация из этанола. Элементный анализ  $[(PhSiO_{1.5})_{12}(CuO)_6]$ , %: Cu, 18.80; Si 16.62. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu 18.71; Si 16.50. Выход 0.75 г (44%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \cdot 2 [\text{DMF}] \cdot 4 [\text{THF}]$  **77**. Перекристаллизация из смеси (20 мл / 20 мл) ДМФА / ТГФ. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6]$ , %: Cu 18.71; Si 16.50. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu 18.71; Si 16.50%. Выход 1.09 г (64%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \cdot [\text{DMSO}]$  **78**. Перекристаллизация из 40 мл ДМСО. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6]$ , %: Cu 18.80; Si 16.62. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu 18.69; Si 16.49. Выход 0.89 г (53%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \cdot [\text{MeCN}]$  **79**. Перекристаллизация из 50 мл горячего MeCN. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6]$ , %: Cu 18.80; Si 16.62. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu 18.72; Si 16.52. Выход 0.68 г (40%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \cdot 4 [\text{PhCN}] \cdot 2 [\text{THF}]$  **80**. Перекристаллизация из 40 мл PhCN. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6]$ , %: Cu, 18.80; Si, 16.62. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 18.68; Si, 16.48%. Выход 0.25 г (15%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \cdot 6 [\text{THF}]$  **81**. Перекристаллизация из 40 мл ТГФ. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6]$ , %: Cu 18.80; Si 16.62. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu 18.67; Si 16.50. Выход 0.87 г (50%).

Соединение  $[\text{PhSiO}_{1.5}]_{10}[\text{CuO}]_5[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_5$  **82**. Перекристаллизация из 40 мл пиридина. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6]$ , %: Cu 18.80; Si 16.62. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu 18.71; Si 16.52. Выход 1.12 г (66%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_5(\text{DMF})_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$  **83**. Перекристаллизация комплекса **82** (0.5 г) из 40 мл ДМФА. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_5]$ , %: Cu, 18.80; Si, 16.62. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 18.72; Si, 16.50%. Выход 0.39 г (78%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \cdot [\text{DMF}]$  **84**. Перекристаллизация из 40 мл ДМФА. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6]$ , %: Cu, 18.80; Si, 16.62. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 18.71; Si, 16.51%. Выход 1.36 г (80%)

Синтез соединения  $\{[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CoO})_5(\text{H}_2\text{O})_2]_2[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_5]\}$  **85**. Реагенты 2 г (0.01 моль)  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$  и 0.405 г (0.01 моль) NaOH были растворены в 25 мл этанола и получившуюся смесь кипятили в течение 2-х часов. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры и одновременно добавляли навески 0.335 г (2.49 ммоль) of  $\text{CuCl}_2$  и 0.324 г (2.49 ммоль) of  $\text{CoCl}_2$ . Раствор перемешивали 3 часа и отфильтровывали от нерастворимого осадка. Фильтрат сушили в вакууме и перекристаллизовывали из 40 мл пиридина. Несколько кристаллов исследовали при помощи рентгеноструктурного исследования (таблица 25). Элементный анализ  $\{[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CoO})_5(\text{H}_2\text{O})_2]_2[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_5]\}$ , %: Co, 11.57; Cu, 6.24; Si, 16.54. Найдено (высушен в вакууме), %: Co, 11.49; Cu, 6.18; Si, 16.47. Выход 0.37 г (29%).

Синтез соединений **86 - 94**. В круглодонную колбу взвесили  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$  (1 г, 5.04 ммоль), NaOH (0.20 г, 5.0 ммоль) и 20 мл смеси этанол / метанол (1/1). Полученный раствор нагревали с обратным холодильником в течение 1.5 часов, а затем охлаждали до комнатной температуры и

добавляли  $\text{CuCl}_2$  (0.226 г, 1.68 ммоль). Смесь перемешивали в течение трёх часов и фильтровали от  $\text{NaCl}$ . Фильтрат концентрировали в вакууме, а затем добавляли раствор 2,2'-бипиридина (0.131 г, 0.839 ммоль) в 35 мл в различных растворителях: **86** DMSO, **87** ацетонитрил и  $\text{H}_2\text{O}$ , **88** смесь  $\text{MeCN}/\text{PhCN} = 2/1$ , **89**  $\text{MeCN}/\text{PhCN} = 1/2$ , **90**  $\text{PhCN}$ , **91** THF, **92** смесь толуол / DMSO = 3/1, **93** THF, **94** ацетонитрил. Полученный раствор интенсивно перемешивали в течение 2.5 часов, а затем отфильтровывали от нерастворимого осадка. Фильтрат хранили в пробирке, снабженной септой с иглой для медленного испарения растворителей. Через одну неделю наблюдалось образование кристаллического продукта; несколько монокристаллов были использованы для рентгеноструктурного исследования (таблица 26 - 27). Остальная часть кристаллической фракции была отделена от раствора, промыта *n*-гептаном и высушена в вакууме.

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 2.5 \text{ DMSO}$  **86**. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 18.16; N 2.67; Si 13.38. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu 18.07; N 2.59; Si 13.29. Выход: 0.36 г (61%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 2.5 \text{ MeCN} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  **87**. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 18.16; N, 2.67; Si, 13.38. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 18.05; N, 2.60; Si, 13.27. Выход: 0.24 г (40%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 4 \text{ MeCN}$  **88**. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 18.16; N, 2.67; Si, 13.38. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 18.07; N, 2.61; Si, 13.30. Выход: 0.12 г (20%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 3.5 \text{ PhCN} \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$  **89**. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 18.16; N, 2.67; Si, 13.38. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 18.09; N, 2.60; Si, 13.29. Yield: 0.06 g (10%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 3 \text{ PhCN}$  **90**. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 18.16; N, 2.67; Si, 13.38. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 18.07; N, 2.58; Si, 13.26. Выход: 0.08 г (14%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 1.5 \text{ THF}$  **91**. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 18.16; N, 2.67; Si, 13.38. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 18.10; N, 2.59; Si, 13.29. Выход: 0.28 г (48%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]$  **92**. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]$ , %: Cu, 16.90; N, 3.73; Si, 12.45. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 16.81; N, 3.68; Si, 12.37. Выход: 0.08 г (12%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{CH}_3\text{O}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$  **93**. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{CH}_3\text{O}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 17.92; N, 2.63; Si, 13.20. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 18.10; N, 2.59; Si, 13.29. Выход: 0.16 г (27%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{CH}_3\text{COO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot \text{MeCN}$  **94**. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{CH}_3\text{COO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 17.46; N, 2.57; Si, 12.86. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 17.37; N, 2.49; Si, 12.77. Выход: 0.15 г (25%).

Синтез соединений **95 - 98**. В круглодонную колбу взвесили  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$  (1 г, 5.04 ммоль),  $\text{NaOH}$  (0.20 г, 5.0 ммоль) и 20 мл смеси этанол / метанол (1/1). Полученный раствор нагревали с обратным холодильником в течение 1.5 часов, а затем охлаждали до комнатной температуры и добавляли  $\text{CuCl}_2$  (0.226 г, 1.68 ммоль). Смесь перемешивали в течение трёх часов и фильтровали от  $\text{NaCl}$ . Фильтрат концентрировали в вакууме, а затем добавляли раствор 2,2'-бипиридина (0.131 г, 0.839 ммоль) в 35 мл различных растворителей: **95** ДМСО, **96** толуол, **97** DMF, **98** пиридин. Полученный раствор интенсивно перемешивали в течение 2.5 часов, а затем отфильтровывали от нерастворимого осадка. Фильтрат хранили в пробирке, снабженной септой с иглой для медленного испарения растворителей. Через одну неделю наблюдалось образование кристаллического продукта; несколько монокристаллов были использованы для рентгеноструктурного исследования (таблица 27 - 28). Остальная часть кристаллической фракции была отделена от раствора, промыта *n*-гептаном и высушена в вакууме.

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 4 \text{ DMSO}$  **95**. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 17.75; N, 2.61; Si, 13.08. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 17.64; N, 2.53; Si, 12.99. Выход: 0.39 г (65%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 4.75 \text{ DMSO}$  **96**. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 17.75; N, 2.61; Si, 13.08. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 17.66; N, 2.54; Si, 12.99. Выход: 0.22 г (37%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 4\text{DMF}$  **97**. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 17.75; N, 2.61; Si, 13.08. Найдено (высушен в вакууме): Cu, 17.68; N, 2.54; Si, 13.00. Выход: 0.28 г (47%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  **98**. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 17.75; N, 2.61; Si, 13.08. Найдено (высушен в вакууме): Cu, 17.66; N, 2.52; Si, 12.99. Выход: 0.18 г (31%).

Синтез соединений **99 - 101**. В круглодонную колбу взвесили  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$  (1 г, 5.04 ммоль),  $\text{NaOH}$  (0.20 г, 5.0 ммоль) и 20 мл смеси этанол / метанол (1/1). Полученный раствор нагревали с обратным холодильником в течение 1.5 часов, а затем охлаждали до комнатной температуры и добавляли  $\text{CuCl}_2$  (0.226 г, 1.68 ммоль). Смесь перемешивали в течение трёх часов и фильтровали от  $\text{NaCl}$ . Фильтрат концентрировали в вакууме, а затем добавляли раствор батофенантролина (0.280 г, 0.840 ммоль) в 35 мл различных растворителей: **99** ацетонитрил, **100** толуол, **101** бензол. Полученный раствор интенсивно перемешивали в течение 2.5 часов, а затем отфильтровывали от нерастворимого осадка. Фильтрат хранили в пробирке, снабженной септой с иглой для медленного испарения растворителей. Через одну неделю наблюдалось образование

кристаллического продукта; несколько монокристаллов были использованы для рентгеноструктурного исследования (таблица 28). Остальная часть кристаллической фракции была отделена от раствора, промыта *n*-гептаном и высушена в вакууме.

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2] \cdot \text{MeCN}$  **99**. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 15.55; N, 2.28; Si, 11.45. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 15.48; N, 2.20; Si, 11.36. Выход: 0.28 г (41%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2] \cdot \text{DMSO}$  **100**. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 15.55; N, 2.28; Si, 11.45. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 15.47; N, 2.19; Si, 11.36. Выход: 0.21 г (30%).

Соединение  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  **101**. Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 15.55; N, 2.28; Si, 11.45. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 15.48; N, 2.18; Si, 11.34. Выход: 0.15 г (22%).

Синтез соединения  $\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})(\text{O}^-)_{11}\text{Cu}_5\text{Na}(\text{bipy})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 7\text{THF}$  **102**. В круглодонную колбу взвесили  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$  (1.5 г, 7.56 ммоль), NaOH (0.30 г, 7.56 ммоль) и 20 мл этанола. Полученный раствор кипятили с обратным холодильником в течение одного часа. После, раствор охладили до комнатной температуры и добавили навеску  $\text{CuCl}_2$  (0.34 г 2.52 ммоль). Смесь кипятили четыре часа и фильтровали от NaCl. В полученный раствор добавили 2,2 – бипиридин (0.24 г, 1.51 ммоль) в 60 мл ТГФ. Смесь перемешивали в течение трёх часов и затем отфильтровывали от нерастворимого осадка. Спустя семь дней наблюдалось образование кристаллического продукта. Несколько монокристаллов были использованы для рентгеноструктурного исследования (таблица 29). Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_5(\text{NaO}_{0.5})(\text{HO}_{0.5})(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]$ , %: Cu, 12.93; Na, 0.94; N, 3.42; Si, 13.72. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu, 12.93; Na, 0.94; N, 3.42; Si, 13.72. Выход: 0.38 г (24%).

Синтез соединения  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_8(\text{NaO}_{0.5})_4\{\text{Cu}(\text{O}_{0.5})_4\}] \cdot [\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2$  **103**.  $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$  (1 г, 4.16 ммоль) и NaOH (0.216 г, 5.40 ммоль) кипятили с обратным холодильником в этаноле (60 мл) в течение 1,5 часов. Добавляли  $\text{CuCl}_2$  (0.28 г, 2.08 ммоль), и полученный синий раствор перемешивали без нагревания в течение 1 часа. После этого добавляли dppe (0.414 г, 1.04 ммоль), растворенный в толуоле (45 мл), и полученную смесь перемешивали в течение 2 часов. Раствор фильтровали для удаления осадка. Кристаллизация фильтрата в течение 2 недель дала кристаллический продукт; несколько монокристаллов были использованы для рентгеноструктурного исследования (таблица 29). Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_8(\text{NaO}_{0.5})_4\{\text{Cu}(\text{O}_{0.5})_4\}][\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2$  (5160.39), %: Si 10.89, Cu 13.55, Na 1.78, P 4.80. Найдено (высушен в вакууме), %: Si 10.81, Cu 13.46, Na 1.60, P 4.71. Выход 0.49 г (46%).

Синтез соединения  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2] \cdot [\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2$  **104**.  $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$  (1 г, 4.16 ммоль) и NaOH (0.194 г, 4.85 ммоль) кипятили с обратным холодильником в этаноле (60 мл)

в течение 1.5 часов. Добавляли  $\text{CuCl}_2$  (0.28 г, 2.08 ммоль), и полученный синий раствор перемешивали без нагревания в течение 1 часа. После этого добавляли  $\text{dppe}$  (0.414 г, 1.04 ммоль), и полученную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 3 часов. Горячий раствор фильтровали для удаления осадка. Кристаллизация фильтрата в течение 1 недели дала кристаллический материал, несколько монокристаллов которого были использованы для РСИ (таблица 29). Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2][\text{Cu}(\text{dppe})_4]_2$ , %: Si 9.23, Cu 10.44, Na 1.26, P 6.79. Найдено (высушен в вакууме), %: Si 9.17, Cu 10.38, Na 1.20, P 6.72. Выход 0.40 г (42%).

Синтез соединения  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_6]_2[\text{CuO}]_4[\text{NaO}_{0.5}]_4[\text{dppmO}_2]_2$  **105**.  $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$  1 г (4.16 ммоль) и 0.17 г (4.16 ммоль)  $\text{NaOH}$  кипятили с обратным холодильником в 55 мл этанола в течение 2 часов. Затем добавляли 0.19 г (2.08 ммоль)  $\text{CuCl}_2$  и полученную смесь синего цвета перемешивали без нагревания в течение 1.5 часов. Затем добавляли 0.27 г (0.70 ммоль)  $\text{dppm}$ , растворенного в 30 мл толуола, и полученную смесь перемешивали в течение 2 часов. Раствор отфильтровывали от осадка. Кристаллизация фильтрата (на воздухе) дала через 3 недели кристаллический продукт; несколько монокристаллов были использованы для рентгеноструктурного исследования (таблица 29). Элементный анализ  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4(\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{P}_2)_2]_2$ , %: Si, 11.93; Cu, 9.00; Na, 3.25; P, 4.39. Найдено (высушен в вакууме), %: Si, 11.87; Cu, 8.95; Na, 3.21; P, 4.34. Выход 0.21 г (22 %).

Синтез соединения  $(\text{PhGeO})_{12}(\text{PhGe}_2)\text{O}[\text{Fe}_5\text{O}_{17}(\text{OH})]\text{Cu}_2(\text{bipy})_2$  **107**. Метод А. К раствору метанол / толуол (50 мл / 15 мл, помещенный в круглодонную колбу) добавляли соединение **106** (0.300 г, 0.09 ммоль) и, после полного растворения **106**, - хлорид меди (II) (0.012 г, 0.09 ммоль). Смесь тщательно перемешивали в течение 3 часов. Затем к раствору добавляли 2,2'-бипиридин (0.014 г, 0.09 ммоль) и полученную смесь перемешивали в течение ночи. Фильтрация смеси от нерастворимого осадка дала прозрачный раствор, пригодный для кристаллизации. Медленное испарение растворителей в течение 2 недель привело к получению кристаллического продукта; несколько монокристаллов были использованы для рентгеноструктурного исследования (таблица 29). Элементный анализ  $\{[\text{Fe}_5\text{O}_{17}(\text{OH})]\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{PhGeO})_{12}(\text{PhGe}_2)\text{O}\}$ , %: Ge, 30.70; Fe, 8.43; Cu, 3.84; N, 1.69. Найдено (высушен в вакууме), %: Ge, 30.53; Fe, 8.32; Cu, 3.76; N, 1.60. Выход: 0.013 г (9%).

Метод В.  $\text{PhGe}(\text{OMe})_3$  (2.00 г, 8.2 ммоль) растворяли в 50 мл метанола. Затем добавляли 0.44 г (11.1 ммоль)  $\text{NaOH}$ , и полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После этого раствор охлаждали до комнатной температуры и одновременно добавляли 0.48 г (3.00 ммоль)  $\text{FeCl}_3$  и 0.16 г (1.17 ммоль)  $\text{CuCl}_2$ . Раствор перемешивали в течение 3 часов, а затем к раствору добавляли 0.18 г (1.17 ммоль)  $\text{bipy}$  и полученную смесь перемешивали в течение ночи. Фильтрация смеси от нерастворимого осадка дала прозрачный раствор, пригодный для кристаллизации. Медленное испарение растворителей в течение 2 недель привело к получению

кристаллического продукта; несколько монокристаллов были использованы для рентгеноструктурного исследования (таблица 29). Элементный анализ  $[\text{Fe}_5\text{O}_{17}(\text{OH})]\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{PhGeO})_{12}(\text{PhGe})_2\text{O}$ , %: Ge, 30.70; Fe, 8.43; Cu, 3.84; N, 1.69. Найдено (высушен в вакууме), %: Ge, 30.59; Fe, 8.34; Cu, 3.79; N, 1.61. Выход: 0.40 г (21%).

Синтез комплекса  $[\text{Na}_4\text{Cu}_{42}(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{O}_5)_{12}(\text{OH})_{40}]$  **108**. В круглодонную колбу взвесили 1 г  $[\text{PhGeO}_{1.5}]_n$  (6.78 ммоль) и добавили 75 мл этанола. В ту же колбу добавили 0.82 г (20.34 ммоль) NaOH. После 1.5 часа интенсивного перемешивания при кипячении с обратным холодильником смесь становится гомогенной, и к смеси добавляют 0.26 г (4.11 ммоль)  $\text{CuCl}_2$ . Полученный раствор оставляли с обратным холодильником на 1 час и после охлаждения до комнатной температуры отфильтровывали от нерастворимой фракции. Полученный раствор сушили в вакууме и растворяли в 50 мл смеси DMF /  $\text{CHCl}_3 = 2/1$ ). Медленное самопроизвольное испарение сольватов дает кристаллический продукт в течение 3 недель. Несколько монокристаллов были использованы для рентгеноструктурного исследования (таблица 30). Остальную кристаллическую фазу сушили в вакууме. Элементный анализ  $[\text{Na}_4\text{Cu}_{42}(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{O}_5)_{12}(\text{OH})_{40}]$ , %: Cu, 33.38; Na 1.15; Ge, 21.80. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu 33.01; Na 1.08; Ge 21.66. Выход 0.27 г (43%).

Синтез комплекса  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **109**.  $\text{PhGe}(\text{OMe})_3$  (1.20 г; 4.9 ммоль) в 60 мл раствора этанол / метанол (1: 1) смешивали с твердым NaOH (0.24 г; 5.9 ммоль). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После этого раствор охлаждали до комнатной температуры и добавляли 0.40 г (3.0 ммоль) безводного  $\text{CuCl}_2$ . Раствор оставляли при перемешивании на ночь и добавляли 0.18 г (0.9 ммоль) 1,10-фенантролина. Полученную смесь оставляли при перемешивании на 4 ч, а затем фильтровали от нерастворимого осадка. Фильтрат хранили в теплом месте в колбе, снабженной септой с двумя иглами, для пропускания медленного тока азота и испарения растворителей. Примерно через 7 дней происходило образование кристаллического материала **109**; несколько монокристаллов были использованы для рентгеноструктурного исследования (таблица 30). Элементный анализ  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 14.70; N 2.16; Ge, 28.01. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu 14.61; N 2.13; Ge 27.95. Выход 0.42 г (21%).

Синтез комплекса  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot 5\text{EtOH}$  **110**.  $\text{PhGe}(\text{OMe})_3$  (1.20 г; 4.9 ммоль) в 60 мл раствора этанол / метанол (1: 1) смешивали с твердым Na (0.14 г; 5.9 ммоль). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После этого раствор охлаждали до комнатной температуры и добавляли 0.40 г (3.0 ммоль) безводного  $\text{CuCl}_2$ . Раствор оставляли при перемешивании на ночь и добавляли 0.15 г (0.9 ммоль) 2,2'-бипиридина. Полученную смесь оставляли при перемешивании на 4 ч, а затем фильтровали от нерастворимого осадка. Фильтрат хранили в теплом месте в колбе, снабженной септой с двумя иглами, для пропускания медленного тока азота и испарения растворителей. Примерно через 7 дней произошло

образование кристаллического материала; несколько монокристаллов были использованы для рентгеноструктурного исследования (таблица 30). Элементный анализ  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ , %: Cu, 14.98; N 2.20; Ge 28.54. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu 14.89; N 2.14; Ge 28.35. Выход 0.78 г (39%).

Синтез комплекса  $(\text{PhGeO}_2)_{10}\text{Cu}_6(2,2\text{-bipy})_2(\text{dmpz})_2$  **111**. Соединение  $\text{PhGe}(\text{OMe})_3$  (1.50 г; 6.17 ммоль) в 65 мл метанольного раствора смешивали с твердым  $\text{NaOH}$  (0.3 г; 7.4 ммоль). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После этого раствор охлаждали до комнатной температуры и добавляли 0,50 г (3.7 ммоль) безводного  $\text{CuCl}_2$ . Раствор оставляли при перемешивании на ночь и добавляли смесь 2,2'-бипиридина (0.19 г, 1.2 ммоль) / 3,5-диметилпиразола (0.12 г, 1.2 ммоль), растворенную в 50 мл ацетонитрила. Полученную смесь оставляли при перемешивании на 3 ч, а затем фильтровали от нерастворимого осадка. Фильтрат хранили в теплом месте в колбе, для медленного испарения растворителей. Примерно через 10 дней произошло образование кристаллического материала; несколько монокристаллов были использованы для рентгеноструктурного исследования (таблица 30). Элементный анализ  $[(\text{PhGeO}_2)_{10}\text{Cu}_6(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2]$ , %: Cu 14.11; N 4.15; Ge 26.89. Найдено (высушен в вакууме), %: Cu 14.06; N 4.10; Ge 26.81. Выход 0.28 г (17%).

Синтез комплекса  $[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8\text{Na}] \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$  **112**.  $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$  3.0 г (12.48 ммоль) и 0.49 г (12.48 ммоль)  $\text{NaOH}$  помещали в колбу с магнитной мешалкой и растворяли в 65 мл  $\text{EtOH}$ . Полученную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 2 часов. Затем добавляли  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$  (1.45 г, 6.24 ммоль), и суспензию нагревали с обратным холодильником в течение 12 часов (до полного растворения хлорида гексаамминеникеля (II)), доводили до комнатной температуры и фильтровали из нерастворимый осадок  $\text{NaCl}$ . К желтому фильтрату добавляли 4',4'-(1,4-фенилен)бис(2,2': 6', 2'-терпиридин) (0.84 г, 1.56 ммоль) в смесь оставляли перемешиваться на ночь. Затем к реакции добавляли пиридин (40 мл) и раствор фильтровали. Комплекс **112** был выделен в виде желтых кристаллов примерно через 15 дней медленного испарения растворителей. Несколько монокристаллов были использованы для рентгеноструктурного исследования (таблица 30). Элементный анализ  $[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)_4(\text{пиридин})_8\text{Na}]\text{Cl}$ , %: Ni 15.84; Na 1.55; N 11.34; Cl, 2.39. Найдено (высушен в вакууме), %: Ni 15.77; Na 1.49; N 11.26; Cl, 2.32. Выход: 0.6 г, (26%).

Синтез комплекса  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{NiO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2] \cdot 9\text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  **113**.  $\text{PhGe}(\text{OMe})_3$  (2.00 г, 8.2 ммоль) растворяли в 45 мл этанола. Затем добавляли 0.33 г (8.2 ммоль)  $\text{NaOH}$ , и полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2.5 часов. После этого добавляли 0.76 г (3.30 ммоль)  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ . Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч. Фильтрация смеси от нерастворимого осадка дает раствор желтого цвета. Медленное испарение растворителей (этанол / метанол) привело к через 10 дней образованию кристаллического вещества. Для рентгеноструктурного исследования использовали несколько

монокристаллов (таблица 31). Элементный анализ  $C_{60}H_{50}Ge_{10}Na_2Ni_4O_{20}$ , %: Ge, 34.62; Ni, 11.19; Na 2.19. Найдено (высушен в вакууме), %: Ge 34.50; Ni, 11.06; Na 2.12. Выход 0.64 г (30%).

Синтез соединений **114** - **117**. Смесь 8.0 ммоль  $PhSi(OMe)_3$  и 8,0 ммоль NaOH растворяли в 30 мл этанола. Полученный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 1,0 часа. После этого добавляли (4.0 ммоль)  $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ( $Ln = Eu, Tb$ ) (4.0 ммоль)  $Et_4NCl$  (для **114** и **116**) или  $Ph_4PCl$  (для **115** и **117**), растворенных в 30 мл  $CH_3CN$ . Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов. Фильтрация смеси от нерастворимого осадка давала бесцветный раствор. Медленное испарение растворителей (этанол /  $CH_3CN$ ) привело в течение 5-10 дней к образованию кристаллического продукта, исследованного РСИ (таблица 31).

Соединение  $(Et_4N)_2[(PhSiO_{1.5})_8(EuO_{1.5})_4(O)(NO_{2.5})_6(EtOH)_2(MeCN)_2] \cdot 4MeCN$  **114**. Загрузка реагентов:  $PhSi(OMe)_3$  (0.489 г, 2.5 ммоль), NaOH (0.0988 г, 2.5 ммоль),  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (0.550 г, 1.23 ммоль),  $Et_4NCl$  (0.203 г, 1.23 ммоль). Элементный анализ  $C_{72}H_{98}Eu_4N_{10}O_{36}Si_8$ , %: C 34.42, H 3.93, N 5.58; Найдено (высушен в вакууме), %: C 33.83, H 3.93, N 5.095. EDX-анализ Eu: Si = 1: 2.03. Выход 0.253 г (42.21%).

Соединение  $(Ph_4P)_2[(PhSiO_{1.5})_8(EuO_{1.5})_4(O)(NO_{2.5})_6(EtOH)_2(MeCN)_2]$  **115**. Загрузка реагентов:  $PhSi(OMe)_3$  (0.465 г, 2.34 ммоль), NaOH (0.094 г, 2.34 ммоль),  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (0.523 г, 1.2 ммоль),  $Ph_4PCl$  (0.448 г, 1.2 ммоль). Элементный анализ  $C_{104}H_{98}Eu_4N_8O_{36}P_2Si_8$ , %: C 42.63; H 3.37; N 3.82. Найдено (высушен в вакууме), %: C 42.14, H 3.62, N 3.79. EDX-анализ Eu: Si = 1: 2.05. Выход = 0.1357 г (15.79%).

Соединение  $(Et_4N)_2[(PhSiO_{1.5})_8(TbO_{1.5})_4(O)(NO_{2.5})_6(EtOH)_2(MeCN)_2] \cdot MeCN$  **116**. Загрузки реагентов:  $PhSi(OMe)_3$  (0.484 г, 2.44 ммоль), NaOH (0.0977 г, 2.44 ммоль),  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (0.553 г, 1.22 ммоль),  $Et_4NCl$  (0.202 г, 1.22 ммоль). Элементный анализ  $C_{72}H_{98}Tb_4N_{10}O_{36}Si_8$ : C 34.05, H 3.89, N 5.51. Найдено (высушен в вакууме), %: C 33.72, H 3.62, N 5.46. EDX-анализ Tb: Si = 1: 1.97. Выход = 0.3509 г (43.21%).

Соединение  $(Ph_4P)_4[(PhSiO_{1.5})_8(TbO_{1.5})_4(O)_2(NO_{2.5})_8] \cdot 10MeCN$  **117**. Загрузки реагентов:  $PhSi(OMe)_3$  (1.03 г, 5.2 ммоль), NaOH (0.207 г, 5.2 ммоль),  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (1.172 г, 2.6 ммоль),  $Ph_4PCl$  (0.975 г, 2.6 ммоль). Элементный анализ  $C_{144}H_{120}Tb_4N_8O_{40}P_4Si_8$ , %: C 48.22; H 3.37, N 3.12, O 17.84, P 3.45, Si 6.26, Tb 17.72. Найдено (высушен в вакууме), %: 48.14, H 3.35, N 3.19. EDX-анализ Tb: Si = 1: 1.99. Выход = 0.538 г (20.00%).

Таблица 21. Кристаллографические данные для структур **61** - **66**.

	<b>61</b>	<b>62</b>	<b>63</b>	<b>64</b>	<b>65</b>	<b>66</b>
CCDC	1509419	1577242	1509421	1525488	1509420	1509422
Эмперическая формула	C <sub>34</sub> H <sub>103</sub> Cu <sub>9</sub> O <sub>45</sub> S <sub>8</sub> Si <sub>18</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>78</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>30</sub> Si <sub>12</sub>	C <sub>77.32</sub> H <sub>129.32</sub> Cu <sub>12</sub> N <sub>8</sub> O <sub>52.66</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>20</sub>	C <sub>41</sub> H <sub>66</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>25.50</sub> Si <sub>10</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>60</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>24</sub> Si <sub>10</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>64</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>19</sub> Si <sub>8</sub>
Молекулярная масса	2566.12	1721.36	3466.12	1685.11	1571.00	1272.25
T / K	120	100	120	100	120	100
Цвет / форма	Голубой / призматическая	Голубой / призматическая	Зелёный / пластинчатая	Голубой / призматическая	Голубой / призматическая	Бесцветный / призматическая
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	0.2 × 0.15 × 0.1	0.30 × 0.25 × 0.20	0.22 × 0.25 × 0.36	0.10 × 0.05 × 0.03	0.21 × 0.17 × 0.1	0.04 × 0.09 × 0.15
λ / Å	0.98700	0.96990	1.54178	0.96990	0.71073	0.96600
Сингония	Ромбическая	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>Pnma</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> /Å	30.750 (6)	13.394 (3)	14.3152 (4)	14.497 (3)	11.4722 (4)	12.210 (2)
<i>b</i> /Å	20.975 (4)	15.433 (3)	14.7500 (4)	14.823 (3)	19.6547 (6)	17.480 (4)
<i>c</i> /Å	15.835 (3)	17.547 (4)	16.6756 (4)	16.597 (3)	12.9181 (4)	25.210 (5)
α/°	90	90	94.7850 (10)	95.38 (3)	90	90
β/°	90	98.65 (3)	105.7280 (10)	103.83 (3)	94.4790 (10)	98.74 (3)
γ/°	90	90	102.666 (2)	104.40 (3)	90	90
V/Å <sup>3</sup>	10213 (28)	3585.9 (14)	3268.25 (15)	3309.5 (14)	2903.91 (16)	5318.1 (19)
Z	4	2	1	2	2	4
<i>d</i> <sub>расч.</sub> , Г/см <sup>3</sup>	1.669	1.594	1.761	1.691	1.797	1.531
μ/мм <sup>-1</sup>	2.286	4.705	5.182	4.996	2.443	3.303
<i>F</i> (000)	5232	1764	1763	1716	1596	2636
<i>R</i> <sub>1</sub> / %	13.42	5.20	4.41	8.92	3.11	7.18
w <i>R</i> <sub>2</sub> / %	37.03	13.50	13.06	24.51	9.20	19.54
Число измеренных отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	7624 (0.1081)	7174 (0.0882)	12361 (0.0394)	13293 (0.0919)	8675 (0.0450)	5522 (0.1463)
Число уточняемых параметров	628	392	808	781	363	325
GOF по <i>F</i> <sup>2</sup>	1.03	1.067	1.034	1.022	1.027	1.081

Таблица 22. Кристаллографические данные для структур **67** - **71**.

	<b>67</b>	<b>68</b>	<b>69</b>	<b>70</b>	<b>71</b>
CCDC	1517969	1517970	1517974	1517975	1517976
Эмперическая формула	$C_{88}H_{108}Cu_4Na_4O_{32}S_8Si_{12}$	$C_{88}H_{88}Cu_4N_8Na_4O_{26}Si_{12}$	$C_{85}H_{95}Cu_4Na_4O_{30.5}Si_{12}$	$C_{114}H_{133}Cu_4N_2Na_4O_{42}Si_{12}$	$C_{90}H_{102}Cu_4K_2N_6Na_2O_{30}Si_{12}$
Молекулярная масса	2704.65	2356.86	2287.80	2886.42	2463.19
$T / K$	120	120	120	100	120
Цвет / форма	Голубой / призматическая	Зелёный / призматическая	Голубой / призматическая	Голубой / призматическая	Голубой / призматическая
Размер кристалла/ $mm^3$	$0.26 \times 0.22 \times 0.17$	$0.31 \times 0.27 \times 0.21$	$0.34 \times 0.21 \times 0.15$	$0.38 \times 0.31 \times 0.21$	$0.36 \times 0.28 \times 0.15$
$\lambda / \text{Å}$	0.71073	1.54178	1.54178	0.71073	1.54178
Сингония	Ромбическая	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$Fdd2$	$P-1$	$Cc$	$P2_1/n$	$C2/c$
$a/\text{Å}$	39.603 (3)	12.4652 (3)	39.0472 (11)	19.936 (4)	15.3886 (3)
$b/\text{Å}$	44.958 (3)	14.2001 (4)	12.7721 (3)	24.531 (5)	27.7686 (5)
$c/\text{Å}$	12.7721 (9)	15.2042 (4)	28.8454 (14)	26.959 (6)	26.0338 (5)
$\alpha/^\circ$	90	97.541 (2)	90	90	90
$\beta/^\circ$	90	94.028 (1)	131.761 (1)	104.474 (4)	101.962 (1)
$\gamma/^\circ$	90	101.067 (1)	90	90	90
$V/\text{Å}^3$	22740 (3)	2605.73 (12)	10730.7 (7)	12766 (5)	10883.2 (4)
$Z$	8	1	4	4	4
$d_{\text{расч}}, \text{Г/см}^3$	1.580	1.502	1.416	1.502	1.500
$\mu/\text{мм}^{-1}$	1.414	3.045	2.947	0.868	3.562
$F(000)$	11306	1208	4708	5980	5072
$R_1 / \%$	4.53	2.75	8.09	9.79	6.71
$wR_2 / \%$	11.31	7.31	20.20	26.18	20.50
Число измеренных отражений ( $R_{\text{int}}$ )	17419 (0.068)	12735 (0.024)	13525 (0.032)	24993 (0.025)	9401 (0.035)
Число уточняемых параметров	676	1290	953	1528	679
GOF по $F^2$	1.06	1.05	1.09	1.04	1.041

Таблица 23. Кристаллографические данные для структур 72 - 75.

	72	73	74	75
CCDC	1517973	1517978	1517971	1517968
Эмперическая формула	C <sub>90.5</sub> H <sub>106.5</sub> Cs <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>5.5</sub> NaO <sub>31.5</sub> SSi <sub>12</sub>	C <sub>84</sub> H <sub>88</sub> CsCu <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>28</sub> Si <sub>12</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>62</sub> Cu <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>24</sub> Si <sub>10</sub>	C <sub>90</sub> H <sub>103</sub> Cs <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>30.5</sub> Si <sub>12</sub>
Молекулярная масса	2820.33	2394.70	1621.05	2659.82
T / К	120	100	100	120
Цвет / форма	Голубой / призматическая	Голубой / призматическая	Светло-голубой / призматическая	Голубой / призматическая
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	0.35 × 0.26 × 0.18	0.15 × 0.10 × 0.10	0.12 × 0.10 × 0.08	0.30 × 0.20 × 0.13
λ / Å	1.54178	0.96990	0.96690	1.54178
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Моноклиная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	14.0768 (3)	15.330 (3)	25.420 (5)	13.5529 (4)
<i>b</i> /Å	15.1880 (3)	27.390 (6)	16.080 (3)	15.0155 (5)
<i>c</i> /Å	28.3921 (6)	26.060 (5)	20.020 (4)	15.3739 (5)
α°	78.743 (1)	90	90	86.574 (1)
β°	82.067 (1)	101.36 (3)	116.21(3)	68.255 (1)
γ°	87.767 (1)	90	90	70.240 (1)
V/Å <sup>3</sup>	5896.0 (2)	10728 (4)	7342(3)	2727.22 (15)
Z	1	4	4	1
d <sub>расч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.589	1.483	1.467	1.620
μ/мм <sup>-1</sup>	9.917	3.084	1.911	8.003
F(000)	2832	4864	3336	1345
R <sub>1</sub> / %	6.77	12.83	12.21	2.62
wR <sub>2</sub> / %	15.40	34.54	28.57	7.26
Число измеренных отражений (R <sub>int</sub> )	19955 (0.026)	8621 (0.096)	4187 (0.092)	9000 (0.035)
Число уточняемых параметров	1243	362	460	673
GOF по F <sup>2</sup>	1.06	0.969	0.94	1.07

Таблица 24. Кристаллографические данные для структур **76 - 80**.

	<b>76</b>	<b>77</b>	<b>78</b>	<b>79</b>	<b>80</b>
CCDC	1566412	1566402	1566413	1566414	1566403
Эмперическая формула	C <sub>358</sub> H <sub>440</sub> Cu <sub>24</sub> N <sub>5</sub> O <sub>128.50</sub> Si <sub>48</sub>	C <sub>94</sub> H <sub>106</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>30</sub> Si <sub>12</sub>	C <sub>87.20</sub> H <sub>107.40</sub> Cu <sub>6</sub> O <sub>32.50</sub> S <sub>7.60</sub> Si <sub>12</sub>	C <sub>88</sub> H <sub>84</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>24</sub> Si <sub>12</sub>	C <sub>122</sub> H <sub>106</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>26</sub> Si <sub>12</sub>
Молекулярная масса	9742.69	2462.12	2637.58	2355.95	2790.44
<i>T</i> / К	100	120	100	100	100
Цвет / форма	Бесцветный / игольчатая	Голубой / призматическая	Бесцветный / призматическая	Бесцветный / призматическая	Голубой / призматическая
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	0.23 × 0.30 × 0.33	0.30 × 0.26 × 0.42	0.26 × 0.24 × 0.24	0.16 × 0.19 × 0.29	0.21 × 0.27 × 0.30
$\lambda$ / Å	0.96990	0.71073	0.98700	0.96990	0.71073
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	18.521 (4)	21.0550 (9)	23.000 (5)	14.291 (3)	15.0864 (5)
<i>b</i> /Å	24.515 (5)	18.6770 (8)	21.470 (4)	15.785 (3)	19.0777 (7)
<i>c</i> /Å	26.442 (5)	29.7478 (12)	23.190 (5)	22.847 (5)	21.4856 (7)
$\alpha$ /°	101.45 (3)	90	90	90	90
$\beta$ /°	106.13 (3)	107.161 (1)	90.26 (3)	92.27 (3)	94.079 (1)
$\gamma$ /°	100.62 (3)	90	90	90	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	10932 (5)	11177.3 (8)	11451 (4)	5149.8(18)	6168.2(4)
<i>Z</i>	1	4	4	2	2
<i>d</i> <sub>расч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.480	1.463	1.530	1.519	1.502
$\mu$ /мм <sup>-1</sup>	3.137	1.323	3.496	3.315	1.207
<i>F</i> (000)	5019	5064	5416	2404	2860
<i>R</i> <sub>1</sub> / %	8.49	4.59	6.69	5.61	3.52
<i>wR</i> <sub>2</sub> / %	20.77	11.53	16.82	15.22	8.24
Число измеренных отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	29358 (0.0849)	21394 (0.0459)	13990 (0.0669)	7090 (0.0561)	30923 (0.0352)
Число уточняемых параметров	2333	1294	1222	627	1511
GOF по <i>F</i> <sup>2</sup>	1.035	1.023	1.005	1.013	1.043

Таблица 25. Кристаллографические данные для структур **81- 85**.

	<b>81</b>	<b>82</b>	<b>83</b>	<b>84</b>	<b>85</b>
CCDC	1566404	1566405	1566406	1566415	1566416
Эмперическая формула	C <sub>108</sub> H <sub>130</sub> Cu <sub>6</sub> O <sub>33</sub> Si <sub>12</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>90</sub> Cu <sub>5</sub> N <sub>8</sub> O <sub>20</sub> Si <sub>10</sub>	C <sub>78</sub> H <sub>94</sub> Cu <sub>5</sub> N <sub>6</sub> O <sub>27</sub> Si <sub>10</sub>	C <sub>93</sub> H <sub>109</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>7</sub> O <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	C <sub>255</sub> H <sub>225</sub> Co <sub>10</sub> Cu <sub>5</sub> N <sub>15</sub> O <sub>62</sub> Si <sub>30</sub>
Молекулярная масса	2674.43	2322.39	2146.19	2539.26	6241.27
<i>T</i> / К	120	120	120	100	100
Цвет / форма	Зелёный / призматическая	Голубой / призматическая	Голубой / призматическая	Голубой / призматическая	Бесцветный / призматическая
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	0.19 × 0.20 × 0.31	0.33 × 0.22 × 0.24	0.20 × 0.26 × 0.33	0.20 × 0.24 × 0.28	0.16 × 0.30 × 0.56
$\lambda$ / Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.96990	0.96990
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n	<i>P</i> c
<i>a</i> /Å	15.813 (6)	23.596 (3)	16.6330 (17)	16.140 (3)	14.404 (3)
<i>b</i> /Å	16.784 (6)	15.934 (2)	21.510 (3)	24.390 (5)	25.369 (5)
<i>c</i> /Å	25.746 (9)	17.047 (2)	26.998 (3)	27.800 (6)	46.860 (9)
$\alpha$ /°	83.207 (6)	90	90	90	90
$\beta$ /°	78.264 (6)	127.986 (2)	104.324 (2)	92.20 (3)	91.03 (3)
$\gamma$ /°	72.224 (6)	90	90	90	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	6360 (4)	5051.4 (11)	9358.9 (19)	10936 (4)	17121(6)
<i>Z</i>	2	2	4	4	2
<i>d</i> <sub>расч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.397	1.527	1.523	1.542	1.211
$\mu$ /мм <sup>-1</sup>	1.170	1.228	1.323	3.144	2.190
<i>F</i> (000)	2768	2382	4420	5224	6382
<i>R</i> <sub>1</sub> / %	9.18	3.57	3.50	9.20	11.65
w <i>R</i> <sub>2</sub> / %	26.05	7.67	9.18	28.83	23.64
Число измеренных отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	12636 (0.0918)	12998 (0.0357)	15001 (0.0350)	7782 (0.0920)	22797 (0.1165)
Число уточняемых параметров	1428	648	1166	1357	1726
GOF по <i>F</i> <sup>2</sup>	0.918	0.976	1.034	0.948	1.081

Таблица 26. Кристаллографические данные для структур **86 - 91**.

	<b>86</b>	<b>87</b>	<b>88</b>	<b>89</b>	<b>90</b>	<b>91</b>
CCDC	1565113	1565028	1565029	1565114	1565030	1565115
Эмперическая формула	$C_{85}H_{83}Cu_6N_4O_{24.5}S_{2.5}Si_{10}$	$C_{88}H_{84}Cu_6N_8O_{24}Si_{10}$	$C_{88}H_{80}Cu_6N_8O_{22}Si_{10}$	$C_{104.5}H_{86}Cu_6N_{7.5}O_{22.25}Si_{10}$	$C_{101}H_{83}Cu_6N_7O_{22}Si_{10}$	$C_{86}H_{80}Cu_6N_4O_{23.5}Si_{10}$
Молекулярная масса	2294.84	2299.77	2263.74	2464.94	2408.88	2207.68
$T / K$	100	120	120	100	120	100
Цвет / форма	Бесцветный / призматическая	Голубой / призматическая	Голубой / призматическая	Бесцветный / призматическая	Голубой / призматическая	Бесцветный / призматическая
Размер кристалла/ $mm^3$	$0.10 \times 0.12 \times 0.12$	$0.21 \times 0.29 \times 0.38$	$0.15 \times 0.25 \times 0.80$	$0.05 \times 0.10 \times 0.12$	$0.21 \times 0.24 \times 0.24$	$0.13 \times 0.15 \times 0.21$
$\lambda / \text{Å}$	0.96990	1.54178	1.54178	0.96990	0.71073	0.96990
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P-1$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	13.770 (3)	13.5219 (2)	13.7298 (2)	16.300 (3)	14.2574 (8)	13.770 (3)
$b / \text{Å}$	15.960 (3)	16.0385 (2)	15.8642 (2)	18.975 (4)	28.1840 (15)	16.405 (3)
$c / \text{Å}$	23.260 (5)	22.0466 (3)	23.2285 (3)	21.831 (4)	26.3345 (14)	22.785 (5)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90	80.50 (3)	90	90
$\beta / ^\circ$	105.26 (3)	98.283 (1)	105.3692 (5)	74.91 (3)	103.726 (1)	105.02 (3)
$\gamma / ^\circ$	90	90	90	68.85 (3)	90	90
$V / \text{Å}^3$	4931.6 (19)	4731.39 (11)	4878.52 (11)	6061 (3)	10279.8 (10)	4971.1 (19)
$Z$	2	2	2	2	4	2
$d_{\text{расч}}, \text{г/см}^3$	1.545	1.614	1.541	1.351	1.556	1.475
$\mu / \text{мм}^{-1}$	3.523	3.346	3.220	2.774	1.410	3.334
$F(000)$	2342	2348	2304	2515	4904	2252
$R_1 / \%$	10.26	2.79	3.80	10.69	5.79	9.71
$wR_2 / \%$	28.17	7.95	10.14	24.48	13.40	23.18
Число измеренных отражений ( $R_{\text{int}}$ )	8836 (0.0919)	8360 (0.0219)	9522 (0.0326)	25171 (0.0822)	24520 (0.1374)	9790 (0.0842)
Число уточняемых параметров	477	619	541	905	1317	389
GOF по $F^2$	1.030	1.052	1.019	1.024	1.009	1.034

Таблица 27. Кристаллографические данные для структур **90-96**.

	<b>92</b>	<b>93</b>	<b>94</b>	<b>95</b>	<b>96</b>
CCDC	1565116	1565117	1565118	1565031	1565119
Эмперическая формула	C <sub>90</sub> H <sub>78</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>23</sub> Si <sub>10</sub>	C <sub>82</sub> H <sub>72</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>22</sub> Si <sub>10</sub>	C <sub>88</sub> H <sub>78</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>24</sub> Si <sub>10</sub>	C <sub>88</sub> H <sub>80</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>24</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>10</sub>	C <sub>84</sub> H <sub>68</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>22</sub> Si <sub>10</sub>
Молекулярная масса	2273.72	2127.57	2265.77	2303.82	2147.56
<i>T</i> / К	100	100	100	120	100
Цвет / форма	Бесцветный / призматическая	Бесцветный / призматическая	Голубой / игольчатая	Голубой / пластинчатая	Бесцветный / призматическая
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	0.15 × 0.18 × 0.24	0.10 × 0.12 × 0.15	0.05 × 0.05 × 0.12	0.13 × 0.24 × 0.36	0.10 × 0.15 × 0.20
$\lambda$ / Å	0.96990	0.98700	0.96990	1.54178	0.98700
Сингония	Тригональная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	<i>R</i> -3	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	32.200(5)	13.770(3)	13.459(3)	14.9355(4)	15.650(3)
<i>b</i> /Å	32.200(5)	16.010(3)	15.908(3)	22.9024(6)	21.820(4)
<i>c</i> /Å	29.840(6)	23.200(5)	23.614(5)	16.0023(4)	17.160(3)
$\alpha$ /°	90	90	90	90	90
$\beta$ /°	90	106.19(3)	105.84(3)	103.692(1)	97.78(3)
$\gamma$ /°	120	90	90	90	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	26794(11)	4911.8(18)	4863.9(19)	5318.2(2)	5805.9(19)
<i>Z</i>	9	2	2	2	2
<i>d</i> <sub>расч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.268	1.439	1.547	1.439	1.228
$\mu$ /мм <sup>-1</sup>	2.812	3.557	3.444	3.325	3.011
<i>F</i> (000)	10422	2164	2308	2344	2180
<i>R</i> <sub>1</sub> / %	9.45	7.51	9.50	5.02	6.66
w <i>R</i> <sub>2</sub> / %	23.73	17.54	23.21	14.11	17.57
Число измеренных отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	12656 (0.0772)	5579 (0.0568)	10283 (0.0840)	9391 (0.0593)	8338 (0.0564)
Число уточняемых параметров	407	417	491	564	419
GOF по <i>F</i> <sup>2</sup>	1.045	1.034	1.015	1.057	1.062

Таблица 28. Кристаллографические данные для структур **97-101**

	<b>97</b>	<b>98</b>	<b>99</b>	<b>100</b>	<b>101</b>
CCDC	1565120	1565032	1565122	1565123	1565124
Эмперическая формула	C <sub>96</sub> H <sub>96</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>26</sub> Si <sub>10</sub>	C <sub>104</sub> H <sub>88</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>22</sub> Si <sub>10</sub>	C <sub>116.5</sub> H <sub>97</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>22</sub> Si <sub>10</sub>	C <sub>108</sub> H <sub>84</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>22</sub> Si <sub>10</sub>	C <sub>108</sub> H <sub>84</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>22</sub> Si <sub>10</sub>
Молекулярная масса	2439.94	2463.96	2623.16	2451.93	2452.00
<i>T</i> / К	100	120	120	100	100
Цвет / форма	Голубой / призматическая	Голубой / призматическая	Голубой / призматическая	Бесцветный / призматическая	Бесцветный / призматическая
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	0.06 × 0.10 × 0.12	0.09 × 0.14 × 0.19	0.24 × 0.27 × 0.29	0.10 × 0.15 × 0.15	0.05 × 0.08 × 0.10
$\lambda$ / Å	0.96990	0.71073	0.71073	0.96990	0.96990
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<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	13.890 (3)	31.315 (5)	18.6215 (11)	19.236 (4)	16.698 (3)
<i>b</i> /Å	21.385 (4)	19.829 (3)	15.6270 (9)	16.036 (3)	26.676 (5)
<i>c</i> /Å	17.430 (4)	22.034 (4)	21.4674 (12)	21.496 (4)	28.385 (6)
$\alpha$ °	90	90	90	90	101.00 (3)
$\beta$ °	92.54 (3)	102.216 (3)	99.919 (1)	99.95 (3)	103.28 (3)
$\gamma$ °	90	90	90	90	100.35 (3)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	5172.3 (18)	13371 (4)	6153.6 (6)	6531 (2)	11744 (5)
<i>Z</i>	2	4	2	2	3
<i>d</i> <sub>расч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.567	1.224	1.416	1.247	1.040
$\mu$ /мм <sup>-1</sup>	3.255	1.086	1.185	2.572	2.145
<i>F</i> (000)	2500	5032	2677	2500	3750
<i>R</i> <sub>1</sub> / %	6.82	10.26	5.15	7.82	9.36
w <i>R</i> <sub>2</sub> / %	19.86	27.71	16.02	17.72	21.84
Число измеренных отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	10482 (0.0824)	13172 (0.1271)	17999 (0.0580)	13922 (0.0850)	19229 (0.0754)
Число уточняемых параметров	663	615	725	485	1397
GOF по <i>F</i> <sup>2</sup>	1.042	1.039	1.048	1.040	1.056

Таблица 29. Кристаллографические данные для структур **103-107**.

	<b>102</b>	<b>103</b>	<b>104</b>	<b>105</b>	<b>107</b>
CCDC	1852742	1549070	1549108	1883934	1572284
Эмперическая формула	$C_{124}H_{131.67}Cu_5N_6NaO_{30.83}Si_{12}$	$C_{184}H_{180}Cu_6Na_2O_{28}P_8Si_{12}$	$C_{250}H_{248}Cu_{11}Na_4O_{50}P_8Si_{20}$	$C_{158}H_{160}Cu_4Na_4O_{32}P_4Si_{12}$	$C_{104}H_{87}N_4O_{31}Cu_2Fe_5Ge_{14}$
Молекулярная масса	2696.17	3851.33	5652.93	3377.99	3311.66
$T / K$	120	100	100	100	100
Цвет / форма	Голубой / призматическая	Голубой / призматическая	Голубой / призматическая	Голубой / призматическая	Бесцветный / игольчатая
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	0.15 × 0.25 × 0.5	0.23×0.21×0.11	0.90×0.25×0.18	0.20 ×0.12 ×0.10	0.05×0.10×0.15
$\lambda / \text{Å}$	1.54178	1.54178	0.71073	0.96990	0.96990
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Тетрагональная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P-1$	$P2_1/n$	$P4/ncc$
$a/\text{Å}$	28.8235 (9)	26.0271 (10)	18.7211 (12)	16.458 (3)	41.7968 (7)
$b/\text{Å}$	24.5281 (8)	24.5742 (10)	19.4236 (13)	24.128 (5)	41.7968(7)
$c/\text{Å}$	20.8021 (7)	28.5606 (10)	20.9937 (14)	21.698 (4)	33.2895 (10)
$\alpha/^\circ$	90	90	101.2440 (14)	90	90
$\beta/^\circ$	105.820 (2)	98.459 (2)	100.7125 (14)	99.55 (3)	90
$\gamma/^\circ$	90	90	116.0771 (13)	90	90
$V/\text{Å}^3$	14149.7 (8)	18068.5 (12)	6397.7 (7)	8497 (3)	58156 (3)
$Z$	4	8	1	2	16
$d_{\text{расч.}} / \text{г/см}^3$	1.266	1.416	1.467	1.320	1.513
$\mu/\text{мм}^{-1}$	2.377	2.810	1.119	1.610	8.218
$F(000)$	5551	7968	2911	3504	25968
$R_1 / \%$	9.10	6.96	4.78	8.44	12.75
$wR_2 / \%$	23.95	17.89	13.84	18.75	22.30
Число измеренных отражений ( $R_{\text{int}}$ )	27370 (0.2395)	25652 (0.0696)	27916 (0.0478)	17712 (0.0865)	14359 (0.1364)
Число уточняемых параметров	1315	1981	1616	944	986
GOF по $F^2$	1.012	0.179	1.07	1.054	0.973

Таблица 30. Кристаллографические данные для структур **108-112**.

	<b>108</b>	<b>109</b>	<b>110</b>	<b>111</b>	<b>112</b>
CCDC	1857969	1888654	1888655	1902480	1980662
Эмперическая формула	$C_{163}H_{207}N_6O_{108}Na_4Cl_3Cu_{42}Ge_{24}$	$C_{84}H_{72}Cu_6Ge_{10}N_4O_{24}$	$C_{90}H_{98}Cu_6Ge_{10}N_4O_{27}$	$C_{90}H_{80}N_8O_{20}Ge_{10}Cu_6$	$C_{69}H_{67}ClN_{13}NaNi_4O_{13}$
Молекулярная масса	8587.48	2628.59	2775.13	2897.01	1579.63
$T / K$	100	120	100	100	120
Цвет / форма	Голубой / призматическая	Голубой / призматическая	Голубой / призматическая	Голубой / призматическая	Зелёный / призматическая
Размер кристалла/ $mm^3$	$0.06 \times 0.09 \times 0.12$	$0.21 \times 0.19 \times 0.22$	$0.17 \times 0.17 \times 0.20$	$0.20 \times 0.20 \times 0.26$	$0.23 \times 0.27 \times 0.38$
$\lambda / \text{Å}$	0.96990	1.54178	0.98700	0.96990	0.71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/m$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P-1$	$Pc$
$a/\text{Å}$	40.682 (8)	17.1895 (6)	16.500 (3)	15.963(3)	12.1370 (6)
$b/\text{Å}$	26.453 (5)	17.3844 (6)	16.530 (3)	15.973(3)	13.0455 (7)
$c/\text{Å}$	18.950 (4)	18.3975 (6)	19.310 (4)	22.743(5)	25.0175 (13)
$\alpha/^\circ$	90	90	90	82.06(3)	90
$\beta/^\circ$	116.35 (3)	111.705 (2)	97.56 (3)	74.46 (3)	101.3760 (10)
$\gamma/^\circ$	90	90°	90°	75.86(3)	90
$V/\text{Å}^3$	18274 (8)	5107.92	5220.93	5401(2)	3883.3 (3)
$Z$	2	2	2	2	2
$d_{\text{расч}}, \text{г}/\text{см}^3$	1.561	1.70877	1.76483	1.781	1.351
$\mu/\text{мм}^{-1}$	10.013	5.102	9.629	9.639	1.060
$F(000)$	8344	2580	2752	2872	1632
$R_1 / \%$	10.35	8.13	7.46	8.54	4.05
$wR_2 / \%$	24.03	24.90	17.71	21.78	9.25
Число измеренных отражений ( $R_{\text{int}}$ )	19585 (0.097)	6522 (0.0813)	4134 (0.0746)	22099 (0.091)	23581 (0.0575)
Число уточняемых параметров	693	461	383	1110	914
GOF по $F^2$	1.034	1.035	1.070	1.073	0.974

Таблица 31. Кристаллографические данные для структур **113-117**.

	<b>113</b>	<b>114</b>	<b>115</b>	<b>116</b>	<b>117</b>
CCDC	1827287	2002347	2002348	2002352	2002353
Эмперическая формула	C <sub>42</sub> H <sub>65</sub> Ge <sub>5</sub> NaNi <sub>2</sub> O <sub>18</sub>	C <sub>80</sub> H <sub>110</sub> Eu <sub>4</sub> N <sub>14</sub> O <sub>36</sub> Si <sub>8</sub>	C <sub>104</sub> H <sub>98</sub> Eu <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>36</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>8</sub>	C <sub>78</sub> H <sub>107</sub> N <sub>13</sub> O <sub>36</sub> Si <sub>8</sub> Tb <sub>4</sub>	C <sub>164</sub> H <sub>150</sub> N <sub>18</sub> O <sub>40</sub> P <sub>4</sub> Si <sub>8</sub> Tb <sub>4</sub>
Молекулярная масса	1361.30	2676.42	2930.45	2663.21	3997.34
T / К	120	173	173	173	173
Цвет / форма	Зелёный / призматическая	Бесцветный / призматическая	Бесцветный / призматическая	Бесцветный / призматическая	Бесцветный / призматическая
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	0.21 × 0.31 × 0.23	0.08 × 0.10 × 0.12	0.10 × 0.15 × 0.20	0.10 × 0.10 × 0.15	0.12 × 0.15 × 0.15
λ / Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> <sub>2</sub> /n	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> <sub>2</sub> /c
<i>a</i> /Å	15.328 (3)	13.3158 (6)	13.2998 (13)	13.3011 (5)	18.3256 (9)
<i>b</i> /Å	22.205 (4)	13.4343 (6)	14.2851 (16)	13.4050 (5)	22.4383 (11)
<i>c</i> /Å	16.163 (3)	16.2324 (7)	16.6759 (17)	16.1776 (6)	21.7242 (10)
α/°	90	67.939 (1)	100.915 (5)	68.019 (1)	90
β/°	102.383 (3)	85.264 (1)	108.822 (3)	85.420 (1)	110.481 (2)
γ/°	90	80.075 (1)	102.564 (5)	80.116 (1)	90
V/Å <sup>3</sup>	5373.0 (15)	2650.4 (2)	2809.1 (5)	2634.72 (17)	8368.2 (7)
Z	4	1	1	1	2
<i>d</i> <sub>расч</sub> , Г/см <sup>3</sup>	1.683	1.677	1.732	1.679	1.586
μ/мм <sup>-1</sup>	3.519	2.510	2.402	2.826	1.849
<i>F</i> (000)	2752.0	1340	1460	1326	4024
<i>R</i> <sub>1</sub> / %	7.94	2.08	2.35	1.99	3.86
w <i>R</i> <sub>2</sub> / %	20.12	5.26	5.52	5.13	10.07
Число измеренных отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	10589 (0.0794)	20197 (0.0280)	24688 (0.0382)	20170 (0.0308)	34808 (0.0541)
Число уточняемых параметров	639	655	736	667	983
GOF по <i>F</i> <sup>2</sup>	1.068	1.043	1.049	1.048	1.036

**СОКРАЩЕНИЯ**

МОС – металлоорганосилоксаны;

РСИ – рентгеноструктурное исследование;

СКВИД - сверхпроводящий квантовый интерферометр (SQUID Superconducting Quantum Interference Device);

ЯМР - ядерный магнитный резонанс;

АС - переменный ток (alternating current);

bipy – 2,2 - бипиридин (2,2 - bipyridine);

су – циклогексан (cyclohexane);

dmpz - 3,5-диметилпиразол (dimethylpyrazole);

dppe - 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (1,2-bis(diphenylphosphino)ethane);

dppm - 1,2-бис(дифенилфосфино)метан (1,2-bis(diphenylphosphino)methane);

FC – измерение намагниченности при нагревании (Field-Cooled);

НМРА – гексаметилфосфортриамид (hexamethylphosphoramide);

НPLC - высокоэффективная жидкостная хроматография (high performance liquid chromatography);

IBX - 2-иодобензойная кислота (2-iodoxybenzoic acid);

МТО –метилтриоксорениум (methyltrioxorhenium);

Phen – 1,10-фенантролин (1,10 - phenanthroline)

ТВНР - *tert*-бутилгидропероксид (*tert*-butyl hydroperoxide);

TON - число оборотов (turnover number);

TOF - частота оборотов в единицу времени (turnover frequency);

TFA - трифтороуксусная кислота (trifluoroacetic acid);

ZFC – измерение намагниченности при охлаждении (ZeroField Cooled).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биляченко А.Н., Левицкий М.М., Хрусталеv В.Н. Металлоксидные кластеры в элементоорганических матрицах / А.Н. Биляченко, М.М. Левицкий, В.Н. Хрусталеv. – Москва: Российский университет дружбы народов (РУДН), 2019. – С. 176, ISBN 9785209099055.
2. Levitsky M.M., Bilyachenko A.N., Shubina E.S., Long J., Guari Y., Larionova J. Magnetic cage-like metallasilsesquioxanes // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. - № 398. pp. 213015 – 213062.
3. а) Levitsky M.M., Yalymov A.I., Kulakova A.N., Petrov A.A., Bilyachenko A.N. Cage-like metallasilsesquioxanes in catalysis: A review // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*. – 2017. – № 426. – pp. 297 – 304; б) Levitsky M.M., Smirnov V., Zavin B., Bilyachenko A.N., Rabkina A.Y. Metalasiloxanes: New structure formation methods and catalytic properties // *Kinetics and Catalysis*. - 2009. - № 50. - pp. 490 – 507; в) Levitsky M.M., Bilyachenko A.N., Shul'pin G.B. Oxidation of C–H compounds with peroxides catalyzed by polynuclear transition metal complexes in Si- or Ge-sesquioxane frameworks // *Journal Organometallic Chemistry*. – 2017. – № 849. – pp. 201 – 218.
4. Organic Chemistry IUPAC Nomenclature. Rules C-821. Amides.
5. Fletcher J.H., Dermer O.C., Fox R.B. Nomenclature of Organic Compounds. Advances in Chemistry, Chapter 21: Amides and Imides, American Chemical Society Committee on Nomenclature / J.H. Fletcher, O.C. Dermer, R.B. Fox. – Washington, D.C.: American Chemical Society, 1974. – pp. 166 – 173, ISBN 9780841201910.
6. а) Humphrey J.M., Chamberlin A.R. Chemical Synthesis of Natural Product Peptides: Coupling Methods for the Incorporation of Noncoded Amino Acids into Peptides // *Chemistry Review*. – 1997. – № 97. – pp. 2243 – 2266; б) Carey J.S., Laffan D., Thomson C., Williams M.T. Analysis of the reactions used for the preparation of drug candidate molecules // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2006. – № 4. – pp. 2337 – 2347.
7. а) Peter M.G., Snatzke G., Snatzke F., Nagarajan K.N., Schmid H. Über die absolute Konfiguration der Cantharsäure und des Palasonins // *Helvetica Chimica Acta*. – 1974. - № 57. – pp. 32 – 64; б) Bochis R.J., Fisher M.H. The structure of palasonin // *Tetrahedron Letters*. – 1968. – № 9. – pp. 1971 – 1974.
8. Matsumoto K., Nagashima K., Kamigauchi T., Kawamura Y., Yasuda Y., Ishii K., Uotani N., Sato T., Nakai H., Terui Y., Kikuchi J., Ikenisi Y., Yoshida T., Kato T., Itazaki H. Salfredins, New Aldose Reductase Inhibitors Produced by *Crucibulum* sp. RF-3817 // *The Journal of Antibiotics*. – 1995. – № 48. – pp. 439 – 446.
9. а) Shoji A., Kuwahara M., Ozaki H., Sawai H. Modified DNA Aptamer That Binds the (R)-Isomer of a Thalidomide Derivative with High Enantioselectivity // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – № 129. – pp. 1456 – 1464; б) Luzzio F.A., Duveau D.Y., Lepper E.R., Figg W.D. Synthesis of Racemic cis-5-Hydroxy-3-phthalimidoglutaramide. A Metabolite of Thalidomide Isolated from Human Plasma // *Journal of Organic Chemistry*. – 2005. - № 70. – pp. 10117 – 10120; в) Franks M.E., Macpherson G.R., Figg W.D. Thalidomide // *Lancet*. – 2004. – № 363. – pp. 1802 – 1813.
10. Nakano T., Djerassi C., Corral R.A., Orazi O.O. Structure of Julocrotine // *Journal of Organic Chemistry*. – 1961. – № 26. – pp. 1184 – 1191.
11. Hart N.K., Johns S.R., Lamberton J.A. Alkaloids of *Lamprolobium fruticosum* Benth // *Journal of Chemistry Society Chemistry Communication*. – 1968. – № 6. – pp. 302.
12. Gaul C., Njardarson J.T., Shan D., Dorn D.C., Wu K.D., Tong W.P., Huang X.Y., Moore M.A.S., Danishefsky S.J. The Migrastatin Family: Discovery of Potent Cell Migration Inhibitors by Chemical Synthesis // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – № 126. – pp. 11326 – 11337.
13. а) Hargreaves M.K., Pritchard J.G., Dave H.R. Cyclic carboxylic monoimides // *Chemistry Review*. – 1970. – № 70. – pp. 439 – 469; б) Kamitori Y., Hojo M., Masuda R., Kimura T., Yoshida T. Selective protection of carbonyl compounds. Silica gel treated with thionyl chloride as an effective catalyst for thioacetalization // *Journal of Organic Chemistry*. – 1986. № 51. – pp. 1427 – 1431.
14. Kohan M.I. Nylon Plastics Handbook / M.I. Kohan. – Cincinnati: Hanser Pub Inc, 1995. – pp. 45, ISBN 1569901899.

15. Зефирова Н.С., Кнунянц И.Л., Кулов Н.Н. Химическая энциклопедия. / Н.С. Зефирова, И.Л. Кнунянц, Н.Н. Кулов. – Москва: Советская энциклопедия, 1988. – С. 127, ISBN 5852700355.
16. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия в 4 томах / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – том 3. – С. 237 – 239, ISBN 9785996313358.
17. Зефирова Н.С., Кулов Н.Н. Химическая энциклопедия в 4 томах / Н.С. Зефирова, Н.Н. Кулов. – Москва: Большая Российская энциклопедия, 1995. – том 4. – С. 451 – 452, ISBN 5852700924.
18. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия в 4 томах / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – том 3. – С. 240 – 252, ISBN 9785996313358.
19. Schotten C. Ueber die Oxydation des Piperidins // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1884. – № 17. – pp. 2544 – 2547.
20. Schmidt R.F., Über den Imin-Rest // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1924. – № 57. – pp. 704 – 706.
21. Haller A., Bauer E., Sur les produits de la réaction de l'amidure de sodium sur les cétones // Comptes Rendus Chimie. – 1908. – № 147. – pp. 824 – 826.
22. Zabitsky J., The Chemistry of Amides / J. Zabitsky. – Genève: Interscience Publishers, 1970. – pp. 119, ISBN 0471980498.
23. Zabitsky J., The Chemistry of Amides / J. Zabitsky. – Genève: Interscience Publishers, 1970. – pp. 122, ISBN 0471980498.
24. Ritter J.J., Minieri P.P. A New Reaction of Nitriles. I. Amides from Alkenes and Mononitriles // Journal of American Chemistry. – 1948. – № 70. – pp. 4045 – 4048.
25. Beckmann E. Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1886. – № 19. – pp. 988 – 993.
26. Овчинникова В.И., Ручинского В.Р. Производство капролактама / В.И. Овчинникова, В.Р. Ручинского. – Москва: Химия, 1977. – С. 264.
27. Chapman A.W. CCLXIX.-Imino-aryl ethers. Part III. The molecular rearrangement of N-phenylbenziminophenyl ether // Journal of Chemistry Society. – 1925. – № 127. – pp. 1992 – 1998.
28. Polonovski M. // Bulletin de la Société Chimique de France. – 1927. – № 41. – pp. 1190.
29. а) Allen C.L., Williams J.M. Metal-catalysed approaches to amide bond formation // Journal of Chemistry Society Review. – 2011. – № 40. – pp. 3405 – 3415; б) Dobereiner G.E., Crabtree R.H. Dehydrogenation as a Substrate-Activating Strategy in Homogeneous Transition-Metal Catalysis // Chemistry Review. – 2010. – № 110. – pp. 681 – 703; в) Milstein D. Discovery of Environmentally Benign Catalytic Reactions of Alcohols Catalyzed by Pyridine-Based Pincer Ru Complexes, Based on Metal-Ligand Cooperation // Topic in Catalysis. – 2010. – № 53. – pp. 915 – 923; г) Chen C., Hong S.H. Oxidative amide synthesis directly from alcohols with amines // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2011. – № 9. – pp. 20 – 26.
30. Reddy T.N., Beatriz A., Rao V.J., Lima D.P. Carbonyl Compounds' Journey to Amide Bond Formation // Chemistry an Asian Journal. – 2019. – № 14. – pp. 344 – 347.
31. а) Gunanathan C., Ben-David Y., Milstein D. Direct synthesis of amides from alcohols and amines with liberation of H<sub>2</sub> // Science. – 2007. – № 317. – pp. 790 – 792; б) Nordstrøm L.U., Vogt H., Madsen R. Amide Synthesis from Alcohols and Amines by the Extrusion of Dihydrogen // Journal American Chemistry Society. – 2008. – № 130. – pp. 17672 – 17673; в) Naota T., Murahashi S.-I. Ruthenium-Catalyzed Transformations of Amino Alcohols to Lactams // Synlett. – 1991. – pp. 693 – 694; г) Ghosh S.C., Muthaiah S., Zhang Y., Xu X., Hong S.H. Direct Amide Synthesis from Alcohols and Amines by Phosphine-Free Ruthenium Catalyst Systems // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2009. – № 351. – pp. 2643 – 2649; д) Zeng H., Guan Z. Direct Synthesis of Polyamides via Catalytic Dehydrogenation of Diols and Diamines // Journal American Chemistry Society. – 2011. – № 133. – pp. 1159 – 1161; е) Chen C., Miao Y., Winter K.D., Wang H.-J., Demeyere P., Yuan Y., Verpoort F. Ruthenium-Based Catalytic Systems Incorporating a Labile Cyclooctadiene Ligand with N-Heterocyclic Carbene Precursors for the Atom-Economic Alcohol Amidation Using Amines //

- Molecules. – 2018. – № 23. – pp. 2413 – 2423; ж) Trost B.M., Maulide N., Livingston R.C. A Ruthenium-Catalyzed, Atom-Economical Synthesis of Nitrogen Heterocycles // *Journal American Chemistry Society*. – 2008. – № 130. – pp. 16502 – 16503.
32. а) Fujita K.-I., Takahashi Y., Owaki M., Yamamoto K., Yamaguchi R. Synthesis of Five-, Six-, and Seven-Membered Ring Lactams by Cp\*Rh Complex-Catalyzed Oxidative N-Heterocyclization of Amino Alcohols // *Organic Letters*. – 2004. - № 6. – pp. 2785 – 2788; б) Zweifel T., Naubron J.V., Grutzmacher H. Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Primary Alcohols with Water, Methanol, or Amines // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – № 48. – pp. 559 – 563.
33. Fujita K., Yamamoto K., Yamaguchi R. Oxidative Cyclization of Amino Alcohols Catalyzed by a Cp\*Ir Complex. Synthesis of Indoles, 1,2,3,4-Tetrahydroquinolines, and 2,3,4,5-Tetrahydro-1-benzazepine // *Organic Letters*. – 2002. – № 4. – pp. 2691 - 2694.
34. Zhang J., Senthilkumar M., Ghosh S.C., Hong S.H. Synthesis of Cyclic Imides from Simple Diols // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. - № 49. – pp. 6391 – 6395.
- 35 а) Figueiredo R.M., Suppo J.-S., Campagne J.-M. Nonclassical Routes for Amide Bond Formation // *Chemical Reviews*. – 2016. – № 116. – pp. 12029 – 12122; б) Soulé J.-F., Miyamura H., Kobayashi S. Powerful Amide Synthesis from Alcohols and Amines under Aerobic Conditions Catalyzed by Gold or Gold/Iron, -Nickel or -Cobalt Nanoparticles // *Journal American Chemistry Society*. – 2011. – № 133. – pp. 18550 – 18553; в) Ojeda-Porras A., Gamba-Sanchez D. Recent Developments in Amide Synthesis Using Nonactivated Starting Materials // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – № 81. – pp. 11548 – 11555.
36. Klitgaard S.K., Egeblad K., Mentzel U.V., Popov A.G., Jensen T., Taarning E., Nielsen I.S., Christensen C.H. Oxidations of amines with molecular oxygen using bifunctional gold–titania catalysts // *Green Chemistry*. – 2008. - № 10. – pp. 419 – 423.
37. Wang Y., Zhu D., Tang L., Wang S., Wang Z. Highly efficient amide synthesis from alcohols and amines by virtue of a water-soluble gold/DNA catalyst // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – № 50. – pp. 8917 – 8921.
38. Shimizu K.-I., Ohshima K., Satsuma A. Direct Dehydrogenative Amide Synthesis from Alcohols and Amines Catalyzed by  $\gamma$ -Alumina Supported Silver Cluster // *Chemistry - A European Journal*. – 2009. – № 15. – pp. 9977 – 9980.
39. Bantreil X., Fleith C., Martinez J., Lamaty F. Copper-Catalyzed Direct Synthesis of Benzamides from Alcohols and Amines // *ChemCatChem*. – 2012. – № 4. – pp. 1922 – 1925.
40. Bantreil X., Kanfara N., Gehina N., Golliarda E., Ohlmann P., Martinez J., Lamatya F. Iron-catalyzed benzamide formation. Application to the synthesis of moclobemide // *Tetrahedron*. – 2014. – № 70. – pp. 5093 – 5099.
41. а) Wu X.-F., Sharif M., Pews-Davtyan A., Langer P., Ayub K., Beller M. The First ZnII-Catalyzed Oxidative Amidation of Benzyl Alcohols with Amines under Solvent-Free Conditions // *European Journal Organic Chemistry*. – 2013. – pp. 2783 – 2787; б) Wu X.-F. Non-Redox-Metal-Catalyzed Redox Reactions: Zinc Catalysts // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2012. – № 7. – pp. 2502 – 2509; в) Enthaler S. Rise of the Zinc Age in Homogeneous Catalysis // *ACS Catalysis*. – 2013. – № 3. – pp. 150 – 158.
42. а) Gaspa S., Porcheddu A., Luca L. Iron-catalyzed oxidative amidation of alcohols with amines // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2013. - № 11. – pp. 3803 – 3807, б) Ghosh S.C., Ngiam J.S.Y., Seayad A.M., Tuan D.T., Johannes C.W., Chen A. Tandem oxidative amidation of benzyl alcohols with amine hydrochloride salts catalyzed by iron nitrate // *Tetrahedron Letters*. – 2013. – № 54. – pp. 4922 – 4925.
43. а) Kumar A., Espinosa-Jalapa N.A., Leitus G., Diskin-Posner Y., Avram L., Milstein D. Direct Synthesis of Amides by Dehydrogenative Coupling of Amines with either Alcohols or Esters: Manganese Pincer Complex as Catalyst // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – № 56. – pp. 14992; б) Vanjari R., Guntreddi T., Singh K.N. MnO<sub>2</sub> Promoted Sequential C–O and C–N Bond Formation via C–H Activation of Methylarenes: A New Approach to Amides // *Organic Letters*. – 2013. - № 15. – pp. 4908 – 4911.

44. Bilyachenko A.N., Dronova M.S., Yalymov A.I., Lamaty F., Bantreil X., Martinez J., Bizet C., Shul'pina L.S., Korlyukov A.A., Arkhipov D.E., Levitsky M.M., Shubina E.S., Kirillov A.M., Shul'pin G.B. Cage-like Copper(II) Silsesquioxanes: Transmetalation Reactions and Structural, Quantum Chemical, and Catalytic Studies // *Chemistry European Journal*. – 2015. - № 21. pp. 1 – 14.
45. a) Bilyachenko A.N., Dronova M.S., Yalymov A.I., Korlyukov A.A., Shul'pina L.S., Arkhipov D.E., Shubina E.S., Levitsky M.M., Kirilin A.D., Shul'pin G.B. New Binuclear Cage-like Copper(II) Silsesquioxane (“Cooling Tower”); Its High Catalytic Activity in Oxidation of Benzene and Alcohols // *European Journal Inorganic Chemistry*. – 2013. - № 30. – pp. 5240 – 5246.
46. Bantreil X., Navals P., Martinez J., Lamaty F. Iron/Caffeine as a Catalytic System for Microwave-Promoted Benzamide Formation. *European Journal of Organic Chemistry* // *European Journal Organic Chemistry*. – 2015. – № 2. – pp. 417 – 422.
47. Bilyachenko A.N., Levitsky M.M., Yalymov A.I., Korlyukov A.A., Khrustalev V.N., Vologzhanina A.V., Shul'pina L.S., Ikonnikov N.S., Trigub A.E., Dorovatovskii P.V., Bantreil X., Lamaty F., Long J., Larionova J., Golub I.E., Shubina E.S., Shul'pin G.B. Cage-like Fe,Na-Germesquioxanes: Structure, Magnetism, and Catalytic Activity // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – № 55. – pp. 15360 – 15363.
48. Figueiredo R.M., Suppo J.-S., Campagne J.-M. Nonclassical Routes for Amide Bond Formation // *Chemistry Review*. – 2016. – № 116. – pp. 12029 – 12122.
49. a) Dyker G. *Handbook of C-H Transformations: Applications in Organic Synthesis* / G. Dyker. - Weinheim: Wiley-VCH, 2005. – pp. 688, ISBN 9783527619450; б) Yu J.-Q., Shi Z. *CH Activation* / J.-Q. Yu, Z. Shi. – Berlin: Springer-Verlag, 2010. – pp. 380, ISBN 9783642123566; в) Neuenschwander U., Turrà N., Aellig C., Mania P., Hermans I. *Understanding Selective Oxidations* // *CHIMIA International Journal for Chemistry*. – 2010. – № 64. – pp. 225 – 230.
50. a) Olah G.A., Molnar A., Prakash G.K.S. *Hydrocarbon Chemistry* / G.A. Olah, A. Molnar, G.K.S. Prakash. – Weinheim: John Wiley & Sons, 2017. – pp. 1216, SBN 9781119390510; б) Pérez P.J. *Alkane C-H Activation by Single-Site Metal Catalysis* / P.J. Pérez. – Berlin: Springer-Verlag, 2012. – pp. 270, ISBN 9789048136988.
51. Gunnoe T.B., Ackermann L., Habgood, L.G. *Catalytic Hydroarylation of Carbon-Carbon Multiple Bonds* / T.B. Gunnoe. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – pp. 403, ISBN 9783527697649.
52. Murray R.W., Gu H. Linear Free Energy Relationship Studies of the Dimethyldioxirane C -H Bond Insertion Reaction // *Journal of Organic Chemistry*. – 1995. – № 60. – pp. 5673 – 5677.
53. Fokin A.A., Tkachenko B.A., Korshunov O.I., Gunchenko P.A., Schreiner P.R. Molecule-Induced Alkane Homolysis with Dioxiranes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – № 123. – pp. 11248 – 11252.
54. a) González-Núñez M.E., Royo J., Mello R., Báguena M., Ferrer J.M., Arellano C.R., Asensio G., Prakash G.K.S. Oxygenation of Alkane C–H Bonds with Methyl(trifluoromethyl)dioxirane: Effect of the Substituents and the Solvent on the Reaction Rate // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2005. – № 70. – pp. 7919 – 7924; б) Mello R., Fiorentino M., Fusco C., Curci R. Oxidations by Methyl(trifluoromethyl)dioxirane. Oxyfunctionalization of Saturated Hydrocarbons // *Journal of the American Chemical Society*. – 1989. – № 111. – pp. 6749 – 6757.
55. a) Brodsky B.H., Bois J.D. Oxaziridine-Mediated Catalytic Hydroxylation of Unactivated 3 C-H Bonds Using Hydrogen Peroxide // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – № 127. – pp. 15391 – 15393; б) Marteau D.D., Donadelli A., Montanari V., Petrov V.A., Resnati G. Mild and selective oxyfunctionalization of hydrocarbons by perfluorodialkyloxaziridines // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – № 115. – pp. 4897 – 4898.
56. Schneider H.-J., Muller W. Mechanistic and Preparative Studies on the Regio- and Stereoselective Paraffin Hydroxylation with Peracids // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1985. – № 50. – pp. 4609 – 4615.
57. Ogawa Y., Iwasaki S., Okuda S., Photochemical aromatic hydroxylation by aromatic amine remarkable solvent effect on NIH-Shift // *Tetrahedron Letters*. – 1981. – № 22. – pp. 3637 – 3640.

58. Cui L.-Q., Liu K., Zhang C. Effective oxidation of benzylic and alkane C–H bonds catalyzed by sodium *o*-iodobenzenesulfonate with Oxone as a terminal oxidant under phase-transfer conditions // *Organic Biomolecule Chemistry*. – 2011. – № 9. – pp. 2258 – 2265.
59. Mimoun H., Saussine L., Daire E., Postel M., Fischer J., Weiss R. Vanadium(V) Peroxo Complexes. New Versatile Biomimetic Reagents for Epoxidation of Olefins and Hydroxylation of Alkanes and Aromatic Hydrocarbons // *Journal of American Chemistry Society*. – 1983. – № 105. – pp. 3101 – 3110.
60. Ermolenko L.P., Giannotti C. Aerobic photocatalysed oxidation of alkanes in the presence of decatungstates: products and effects of solvent and counter-ion of the catalyst // *Journal of Chemistry Society*. – 1996. – pp. 1205 – 1210.
61. a) Lee S., Fuchs P.L. Chemospecific Chromium[VI] Catalyzed Oxidation of C–H Bonds at –40 °C // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – № 124. – pp. 13978 – 13979; б) Lee S., Fuchs P.L. An Efficient C–H Oxidation Protocol for  $\alpha$ -Hydroxylation of Cyclic Steroidal Ethers // *Organic Letters*. – 2004. – № 6. – pp. 1437 – 1440.
62. a) Adam W., Lin J., Saha-Moller C.R., Herrmann W.A., Fischer R.W., Correia J.D.G. Homogeneous Catalytic Oxidation of Arenes and a New Synthesis of Vitamin K<sub>3</sub> // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1995. – № 33. – pp. 2475 – 2477; б) Kuznetsov M.L., Pombeiro A.J.L. Radical Formation in the [MeReO<sub>3</sub>]-Catalyzed Aqueous Peroxidative Oxidation of Alkanes: A Theoretical Mechanistic Study // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – № 48. – pp. 307 – 318.
63. McNeill E., Bois J.D., Ruthenium-Catalyzed Hydroxylation of Unactivated Tertiary C–H Bonds // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – № 132. – pp. 10202 – 10204.
64. Hikichi S., Komatsuzaki H., Akita M., Moro-oka Y. Aliphatic C-H Bond Oxygenation by the Co(II)OOX Species with the Hindered Hydrotris(pyrazolyl)borate Ligand (X) Co(II), Alkyl, H // *Journal of American Chemistry Society*. – 1998. – № 120. – pp. 4699 – 4710.
65. a) Curci R., Giannattasio S., Sciacovelli O., Troisi L., Mechanisms of peroxidic oxygen transfer to organic substrates: Oxidation of organic sulphides by chromium(vi)oxide diperoxide // *Tetrahedron*. – 1984. – № 40. – pp. 2763 – 2771; б) Fleet G.W.J., Little W. Oxidation of alcohols by heterocyclic complexes of oxodiperoxychromium(VI), CrO<sub>5</sub> // *Tetrahedron Letters*. – 1977. – № 18. – pp. 3749 – 3750.
66. Mimoun H. Oxygen Transfer from Inorganic and Organic Peroxides to Organic Substrates: A Common Mechanism // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1982. – № 21. – pp. 734 – 750.
67. Mimoun H. Metal-Oxo and Metal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations / H. Mimoun. – Berlin: Springer-Verlag, 2000. pp. 334, ISBN 9783540669432.
68. Chenier J.H.B., Tong S.B., Howard J.A., Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. 25. Rate constants for hydrogen atom abstraction from alkanes by the tert-butylperoxy radical // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1978. – № 56. – pp. 3047 – 3053.
69. Litvinas N.D., Brodsky B.H., DuBois J. C-H Hydroxylation Using a Heterocyclic Catalyst and Aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – № 48. – pp. 4513 – 4516.
70. Mansuy D., Bartoll J.-F., Momenteau M. Alkane hydroxylation catalyzed by metalloporphyrins: evidence for different active oxygen species with alkylhydroperoxides and iodosobenzene as oxidants // *Tetrahedron Letters*. – 1982. – № 23. – pp. 2781 – 2784.
71. a) Goff H.M., Phillippi M.A. Imidazole Complexes of Low-Spin Iron(III) Porphyrin  $\alpha$ -Cation Radical Species. Models for the Compound I Cation Radical State of Peroxidases // *Journal of American Chemical Society*. – 1983. – № 105. – pp. 7567 – 7571; б) Kainosho M. Hydroxylation and Epoxidation Catalyzed by Iron-Porphine Complexes. Oxygen Transfer from Iodosylbenzene // *Journal of American Chemical Society*. – 1979. – pp. 1032 – 1033.
72. Smegal J.A., Schardt B.C., Hill C.L. Isolation, Purification, and Characterization of Intermediate (iodosylbenzene)metalloporphyrin Complexes from the (Tetraphenylporphinato)manganese(II)-Iodosylbenzene // *Journal of American Chemical Society*. – 1983. – № 105. – pp. 3510 – 3515.
73. Zachař P., Petkova G., Sýkora D., Král V., Selective oxygenation of  $\alpha$ -olefins by means of metalloporphyrin catalysts mimicking cytochrome P-450 // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. – 2011. – № 76. – pp. 1163 – 1175.

74. a) Kim C., Chen K., Kim J., Que L. Stereospecific Alkane Hydroxylation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catalyzed by an Iron(II)-Tris(2-pyridylmethyl)amine Complex // *Journal of American Chemical Society*. – 1997. – № 119. – pp. 5964 – 5965; б) Chen K., Que L. Stereospecific Alkane Hydroxylation by Non-Heme Iron Catalysts: Mechanistic Evidence for an FeVdO Active Species // *Journal of American Chemical Society*. – 2001. – № 123. – pp. 6327 – 6337.
75. a) Gomez L., Garcia-Bosch I. Company A., Benet-Buchholz J., Polo A., Sala X., Ribas X., Costas M. Stereospecific C-H Oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catalyzed by a Chemically Robust Site-Isolated Iron Catalyst // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – № 48. – pp. 5720 – 5723; б) Gomez L., Canta M., Font D., Prat I., Ribas X., Costas M. Regioselective Oxidation of Nonactivated Alkyl C-H Groups Using Highly Structured Non-Heme Iron Catalysts // *Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – № 78. – pp. 1421 – 1433.
76. a) Chen M.S., White M.C. A Predictably Selective Aliphatic C-H Oxidation Reaction for Complex Molecule Synthesis // *Science*. – 2007. – № 318. – pp. 783 – 787; б) Okuno T., Ito S., Ohba S., Nishida Y. [Small micro]-Oxo bridged diiron(III) complexes and hydrogen peroxide: oxygenation and catalase-like activities // *Dalton Transactions*. – 1997. – № 19. – pp. 3547 – 3551; в) Company A., Gómez L., Fontrodona X., Ribas X., Costas M. A Novel Platform for Modeling Oxidative Catalysis in Non-Heme Iron Oxygenases with Unprecedented Efficiency // *Chemistry – A European Journal*. – 2008. – № 14. – pp. 5727 – 5731.
77. Kirillova M.V., Fernandes T.A., André V., Kirillov A.M. Mild C-H Functionalization of Alkanes Catalyzed by Bioinspired Copper(II) Cores // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2019. – № 17. – pp. 7706 – 7714.
78. Shulpin G.B. Selectivity enhancement in functionalization of C-H bonds: A review // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2010. – № 8. – pp. 4217 – 4228.
79. Bilyachenko A.N., Dronova M.S., Yalymov A.I., Korlyukov A.A., Shul'pina L.S., Arkhipov D.E., Shubina E.S., Levitsky M.M., Kirilin A.D., Shul'pin G.B. Binuclear Cage-Like Copper(II) Silsesquioxane (“Cooling Tower”) – Its High Catalytic Activity in the Oxidation of Benzene and Alcohols // *European Journal Inorganic Chemistry*. – 2013. – pp. 5240 – 5246.
80. Dronova M.S., Bilyachenko A.N., Yalymov A.I., Kozlov Y.N., Shul'pina L.S., Korlyukov A.A., Arkhipov D.E., Levitsky M.M., Shubina E.S., Shul'pin G.B. Solvent-controlled synthesis of tetranuclear cage-like copper(II) silsesquioxanes. Remarkable features of the cage structures and their high catalytic activity in oxidation of benzene and alcohols with peroxides // *Dalton Transactions*. – 2014. – № 43. – pp. 872 – 882.
81. a) Shul'pin G.B., Attanasio D., Suber L. Oxidations by a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-VO<sub>3</sub> –-pyrazine-2-carboxylic acid reagent. Oxidation of alkanes in CH<sub>3</sub>CN to produce alkyl peroxides // *Russian Chemical Bulletin*. – 1993. – № 42. – pp. 55 – 59; б) Shul'pin G.B., Druzhinina A.N., Nizova G.V. Oxidations by a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-VO<sub>3</sub> –-pyrazine-2-carboxylic acid reagent. 2. Oxidation of alcohols and aromatic hydrocarbons // *Russian Chemical Bulletin*. – 1993. – № 42. – pp. 1326 – 1329; в) Shul'pin G.B., Ishii Y., Sakaguchi S., Iwahama T. Oxidation with the “O<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - vanadium complex - pyrazine-2-carboxylic acid” reagent // *Russian Chemical Bulletin*. – 1999. – № 48. – pp. 887 – 890; г) Cruz M.H.C., Kozlov Y.N., Lachter E.R., 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 13. Kinetics and mechanism of the benzene hydroxylation // *New Journal of Chemistry*. – 2003. – № 27. – pp. 634 – 638.
82. Feher F.J. Polyhedral oligometallasilsesquioxanes (POMSS) as models for silica-supported transition-metal catalysts. Synthesis and characterization of (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Zr[(Si<sub>7</sub>O<sub>12</sub>)(C-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>7</sub>] // *Journal of American Chemistry Society*. – 1986. – № 108. – pp. 3850 – 3852.
83. Gatteschi D., Sessoli R., Villain J. *Molecular Nanomagnets* / D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain. – Oxford: Oxford University Press on Demand, 2006. pp. 480, ISBN: 9780198567530; Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M.A. Magnetic bistability in a metal-ion cluster // *Nature*. – 1993. – № 365. – pp. 141 – 143.

84. Mertes K.M, Suzuki Y., Sarachik M.P., Myasoedov Y., Shtrikman H., Zeldov E., Rumberger E.M., Hendrickson D.N., Christou G. Mn<sub>12</sub>-acetate: a prototypical single molecule magnet // *Solid State Communications*. – 2003. – № 127. – pp. 131 – 139.
85. a) Miller J.S., Drillon M. Magnetism: Molecules to Materials IV : Nanosized Magnetic Materials / J.S. Miller, M. Drillon. – Weinheim: John Wiley & Sons, 2001. pp. 485, ISBN:9783527304295; б) Miller J. S. Magnetically ordered molecule-based materials // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – № 40. – pp. 3266 – 3296.
86. a) Müller A., Döring J. A Novel Heterocluster with D<sub>3</sub>-Symmetry Containing Twenty-One Core Atoms: [As<sub>6</sub>V<sub>15</sub>O<sub>42</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>6-</sup> // *Angewandte Chemie International Edition*. – 198. – № 27. – pp. 1721; б) Wutkowski A., Näther C., Leusen J., Kögerler P., Bensch W. Interconnection of [V<sub>15</sub>As<sub>6</sub>O<sub>42</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>6-</sup> Clusters by Cu<sup>2+</sup>-centered Complexes: Synthesis, Crystal Structure and Selected Properties // *Zeitschrift für Naturforschung*. – 2014. – № 69. – pp. 1306 – 1314.
87. Tran V.H., Swiatek-Tran B Spin-glass behaviour in the coordination polymer [Co(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> // *Dalton Transactions*. – 2008. – pp. 4860 – 4865.
88. Cao X.-Y., Hubbard J.W., Guerrero-Medina J., Hernández-Maldonado A.J., Mathivathanan L., Rinaldi C., Sanakis Y., Raptis R.G. Spin-glass behavior of a hierarchically-organized, hybrid microporous material, based on an extended framework of octanuclear iron-oxo units // *Dalton Transactions*. – 2015. – № 44. – pp. 3399 – 3409.
89. Rentschler E., Gatteschi D., Cornia A., Fabretti A.C, Barra A.-L., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A., Molecule-Based Magnets: Ferro- and Antiferromagnetic Interactions in Copper (II)-Polyorganosiloxanolate Clusters // *Inorganic Chemistry*. -1996. - № 35. – pp. 4427 – 4431.
90. a) Igonin V.A., Shchegolikhina O.I., Lindeman S.V., Levitsky M.M., Struchkov Yu.T., Zhdanov A.A. Novel class of transition metal coordination compounds with macrocyclic organosiloxanolate ligands; their synthesis and crystal structure // *Journal Organometallic Chemistry*. – 1992. – № 423. – pp. 351 – 360; б) Shannon R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica Section A*. – 1976. – № 32. – pp. 75.
91. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория) // *Курс теоретической физики / под ред. Д. А. Миртовой*. - 6-е изд., испр. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – Т. III., с. 800, ISBN 5-9221-0530-2.
- 92 Stöhr J., Siegmann H. C. Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics / J. Stöhr, H. C. Siegmann. – Berlin: Springer-Verlag, 2006. –№ 152. – pp. 820, ISBN 9783540302827.
93. Igonin V.A., Lindeman S.V., Struchkov Yu.T., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A., Molodtsova Yu.A., Rasumovskaya I.V. Structures of complexes of copper with macrocyclic organosiloxanolate ligands // *Metalloorganicheskaya Khimiya*. – 1991. – № 4. – pp. 1355 – 1362.
94. Crawford W.H., Richardson H.W., Wasson J.R., Hodgson D.J., Hatfield W.E. Relationship between the Singlet-Triplet Splitting and the Cu-O-Cu Bridge Angle in Hydroxo-Bridged Copper Dimers // *Inorganic Chemistry*. – 1976. – № 15. – pp. 2107 – 2110.
95. Zherlitsyna L., Auner N., Bolte M., Pozdniakova Y.A., Shchegolikhina O.I., Lyssenko K., Pashchenko V., Wolf B., Lang M., Schütz F., Kollar M., Sauli F., Kopietz P. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Novel Hexanuclear Copper Methylsiloxane Complex // *European Journal Inorganic Chemistry*. – 2007. – pp. 4827 – 4838.
96. Abbati G.L., Caneschi A., Cornia A., Fabretti A.C., Pozdniakova Y.A., Shchegolikhina O.I., Towards Stepwise Cluster Assembly: A Decacopper (II) Complex Obtained by Controlled Expansion of a Metallasiloxane Cage // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. - № 41. – pp. 4517 - 4519.
97. a) Corsi D.M., Murthy N.N., Young V.G., Karlin K.D. Synthesis, Structure, and Solution NMR Studies of Cyanide – Copper (II) and Cyanide-Bridged Iron (III) – Copper (II) Complexes // *Inorganic Chemistry*. – 1999. – № 38. – pp. 848 – 858; б) Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., Rijn J., Vershoor G.C. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of Copper (II) compounds containing nitrogen – sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate // *Dalton Transaction*. – 1984. – pp. 1349 – 1356.

98. Abbati G.L., Cornia A., Caneschi A., Fabretti A.C., Mortalo C. Self-Assembly of High-Nuclearity Metal Clusters: Programmed Expansion of a Metallasiloxane Cage to an Octacopper(II) Cluster // *Inorganic Chemistry*. – 2004. – № 43. – pp. 4540 – 4542.
99. Pashchenko V., Brendel B., Wolf B., Lang M., Lyssenko K., Shchegolikhina O.I., Molodtsova Yu.A., Zherlitsyna L., Auner N., Schütz F., Kollar M., Kopietz P., Harrison N. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Novel Linear CuII-Trimer Complex // *European Journal Inorganic Chemistry*. – 2005. – pp. 4617 – 4625.
100. Struchkov Yu.T., Lindeman S.V. Structures of polymetallaorganosiloxanates - a novel class of organosilicon metal complexes // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1995. - № 488. – pp. 9 – 14.
101. Meyer E.A., Castellano R.K., Diederich F. Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2003. – № 42. – pp. 1210 – 1250.
102. Pashchenko V., Lang M., Wolf B., Zherlitsyna L., Auner N., Shchegolikhina O.I., Pozdniakova Y., Schutz F., Kopietz P., Kollar M. Structural and magnetic investigations on new molecular quantum rings // *Comptes Rendus Chimie*. – 2007. – № 10. – pp. 89 – 95.
103. Mortalò C., Caneschi A., Cornia A., Diana E., Faranda S., Marvaud V., Pizzotti M., Shchegolikhina O.I., Zucchi C., Pályi G. New Cyclosiloxanolate Cluster Complexes of Transition Metals // *Journal of Cluster Science*. – 2007. – № 18. – pp. 217 – 236.
104. Abbati G.L., Barra A.L., Caneschi A., Cornia A., Fabretti A.C., Gatteschi D., Pozdniakova Yu.A., Shchegolikhina O.I. Rational design of large-spin clusters based on the hexacopper(II) siloxanolate core // *Comptes Rendus Chimie*. – 2003. – № 6. – pp. 645 – 656.
105. Crawford V.H., Richardson H.W., Wasson J.R., Hodgson D.J., Hatfield W.E. Relation between the singlet-triplet splitting and the copper-oxygen-copper bridge angle in hydroxo-bridged copper dimers // *Inorganic Chemistry*. – 1976. – № 15. – pp. 2107 – 2110.
106. Биляченко А.Н., Левицкий М.М., Хрусталёв В.Н. Металлорганосилоксаны. Современные концепции и методы / А.Н. Биляченко, М.М. Левицкий, В.Н. Хрусталёв. – Москва: РУДН, 2018, - С. 231, ISBN 9785209087793.
107. Nehete U.N., Roesky H.W., Zhu H., Nembenna S., Schmidt H.-G., Noltemeyer M., Bogdanov D., Samwer K. Polyhedral Cobalt(II) and Iron(II) Siloxanes: Synthesis and X-ray Crystal Structure of  $[(\text{RSi}(\text{OH})\text{O}_2)\text{Co}(\text{OPMe}_3)]_4$  and  $[(\text{RSiO}_3)_2(\text{RSi}(\text{OH})\text{O}_2)_4(\mu^3\text{-OH})_2\text{Fe}_8(\text{THF})_4]$ , (R = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N(SiMe<sub>3</sub>) // *Inorganic Chemistry*. – 2005. – № 44. – pp. 7243 – 7248.
108. Bilyachenko A.N., Yalymov A.I., Korlyukov A.A., Long J., Larionova J., Guari Y., Zubavichus Y.V., Trigub A.L., Shubina E.S., Eremenko I.L., Efimov N.N., Levitsky M.M. Heterometallic Na<sub>6</sub>Co<sub>3</sub> Phenylsilsesquioxane Exhibiting Slow Dynamic Behavior in its Magnetization // *Chemistry European Journal*. – 2015. – № 21. – pp. 18563 – 18565.
109. Zadrozny J.M., Telser J., Long J.R. Slow magnetic relaxation in the tetrahedral cobalt(II) complexes  $[\text{Co}(\text{EPh})_4]^{2-}$  (E = O, S, Se) // *Polyhedron*. – 2013. – № 64. – pp. 209 – 217.
110. Bilyachenko A.N., Yalymov A.I., Levitsky M.M., Korlyukov A.A., Es'kova M.A., Long J., Larionova J., Guari Y., Shul'pina L.S., Ikonnikov N.S., Trigub A.L., Zubavichus Y.V., Golub I.E., Shubina E.S., Shul'pin G.B. First Cage-Like Pentanuclear Co(II)-Silsesquioxane // *Dalton Transactions*. – 2016. – № 45. – pp. 13663 – 13666.
111. Liu Y.-N., Su H.-F., Li Y.-W., Liu Q.-Y., Jaglicic Z., Wang W.-G., Tung C.-H., Sun D. Space Craft-like Octanuclear Co(II)-Silsesquioxane Nanocages: Synthesis, Structure, Magnetic Properties, Solution Behavior, and Catalytic Activity for Hydroboration of Ketones // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – № 58. – pp. 4574 – 4582.
112. Ashcroft N.W., Mermin N.D. *Solid State Physics* / N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. – Philadelphia: Saunders College Publishing. – 1976. – pp. 217.
113. Liu Y.-N., Hou J.-L., Wang Z., Gupta R.K., Jaglicic Z., Jagodic M., Wang W.-G., Tung C.-H., Sun D. An Octanuclear Cobalt Cluster Protected by Macrocyclic Ligand: In Situ Ligand-Transformation-Assisted Assembly and Single-Molecule Magnet Behavior // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – № 59. – pp. 5683 – 5693.

- 114 Frost J.M., Harriman K.L.M., Murugesu M. The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules? // *Chemistry Science*. – 2016. – № 7. – pp. 2470 – 2491.
- 115 a) Schmitz S., Leusen J., Ellern A., Kögerler P., Monakhov K.Y. Thioether-terminated nickel (II) coordination clusters with {Ni<sub>6</sub>} horseshoe- and {Ni<sub>8</sub>} rollercoaster-shaped cores // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2016. – № 3. – pp. 523 – 531; b) Petit S., Neugebauer P., Pilet G., Chastanet G., Barra A.-L., Antunes A.B., Wernsdorfer W., Luneau D. Condensation of a Nickel Tetranuclear Cubane into a Heptanuclear Single-Molecule Magnet // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – №51. – pp. 6645 – 6654.
116. Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A., Igonin V.A., Ovchinnikov Yu.E., Shklover V.E., Struchkov Yu.T. Synthesis and structure of unusual skeletal cylindrical nickel cyclohexasiloxanates // *Organometallic chemistry in the USSR*. – 1991. – № 4. – pp. 39 – 44.
117. Cornia A., Fabretti A.C., Gatteschi D., Palyi G., Rentschler E., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A. Molecule-Based Magnets: Ferro- and Antiferromagnetic Interactions in Nickel(II) Cyclohexasiloxanolate Sandwich Complexes // *Inorganic Chemistry*. – 1995. – № 34. – pp. 5383 – 5387.
118. Igonin V.A., Lindeman S.V., Potekhin K.A., Shklover V.E., Struchkov Y.T., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A., Razumovskaya I.V. The structure of sandwich complexes of Ni with macrocyclic 12-membered cis-hexaphenylcyclohexasiloxanolate ligands // *Organometallic chemistry in the USSR*. – 1991. – pp. 790 – 795.
119. Ribas J., Monfort M., Costa R., Solans X. The first ferromagnetic tetranuclear nickel(II) complex with a  $\mu$ -azido bridge. Structure and magnetic properties of [Ni<sub>4</sub>( $\mu$ -N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2-oxo-1,3-diaminopropane)<sub>2</sub>(2-hydroxo-1,3-diaminopropane)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> // *Inorganic Chemistry*. – 1993. – № 32. – pp. 695 – 699.
120. Cornia A., Fabretti A.C., Gavioli G., Zucchi C., Pizzotti M., Vizi-Orosz A., Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Y.A., Pályi G. Heterobimetallic Cyclosiloxanolate Sandwich Clusters: Na{[ $\eta$ <sup>6</sup>-(PhSiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>[Fe(OR)]<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub>( $\mu$ <sup>6</sup>-Cl)} (R = H, Me) // *Journal Cluster Science*. – 1998. – № 9. – pp. 295 – 319.
121. Gavioli G., Battistuzzi R., Santi P., Zucchi C., Pályi G., Ugo R., Vizi-Orosz A., Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Y.A., Lindeman S.V., Zhdanov A.A. Bimetallic siloxane cluster of higher valent transition metals: Na{[ $\eta$ <sup>6</sup>-(PhSiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub>( $\mu$ -Cl)} // *Journal Organometallic Chemistry*. – 1995. – № 485. – pp. 257 – 266.
122. Feher F.J., Walzer J.F. Antiferromagnetic exchange in an isomorphous series of siloxy-bridged early-transition-metal dimers: comparisons of antiferromagnetic exchange interactions in isomorphous d<sub>1</sub>-d<sub>1</sub>, d<sub>1</sub>-d<sub>2</sub>, d<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, and d<sub>2</sub>-d<sub>3</sub> exchange-coupled dimers // *Inorganic Chemistry*. – 1990. – № 29. – pp. 1604 – 1611.
123. Bilyachenko A.N., Yalymov A.I., Korlyukov A.A., Long J., Larionova J., Guari Y., Vologzhanina A.V., Eskova M., Shubina E.S., Levitsky M.M. Unusual penta- and hexanuclear Ni(II)-based silsesquioxane polynuclear complexes // *Dalton Transactions*. – 2016. – № 45. – pp. 7320 – 7327.
124. Bilyachenko A.N., Yalymov A., Dronova M., Korlyukov A.A., Vologzhanina A.V., Es'kova M.A., Long J., Larionova J., Guari Y., Dorovatovskii P.V., Shubina E.S., Levitsky M.M. Unusual penta- and hexanuclear Ni(II)-based silsesquioxane polynuclear complexes // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – № 56. – pp. 12751 – 12763.
125. Korlyukov A.A., Vologzhanina A.V., Buzin M.I., Sergienko N.V., Zavin B.G., Muzafarov A.M. Cu(II)-Silsesquioxanes as Secondary Building Units for Construction of Coordination Polymers: A Case Study of Cesium Containing Compounds // *Crystal Growth & Design*. – 2016. – № 16. – pp. 1968 – 1977.
126. Duchateau R. Incompletely Condensed Silsesquioxanes: Versatile Tools in Developing Silica-Supported Olefin Polymerization Catalysts // *Chemical Reviews*. – 2002. – № 102. – pp. 3525 -3542.
- 127 a) Igonin V.A., Lindeman S.V., Struchkov Yu.T., Molodtsova Yu.A., Pozdnyakova Ya.A., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A. Crystal structure of the Nd, Gd, and Dy sandwich complexes involving 8 - membered macrocyclic phenylsiloxanolate ligands // *Russian Chemical Bulletin*. – 1993.

- № 42. – pp. 176 – 181; б) Zucchi C., Shchegolikhina O.I., Borsari M., Cornia A., Gavioli G., Fabretti A.C., Rentschler E., Gatteschi D., Ugo R., Psaro R., Pozdnyakova Yu.A., Lindeman S.V., Zhdanov A.A., Pfilyi G. Cyclooligosiloxanolate cluster complexes of transition metals and lanthanides // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1996. – № 107. – pp. 313 – 321.
128. Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Yu.A., Lindeman S.V., Zhdanov A.A., Psaro R., Ugo R., Gavioli G., Battistuzzi R., Borsari M., Rüffer T., Zucchi C., Pfilyi G. Cyclosiloxane sandwich complexes of a lanthanide metal:  $\text{Na}_6\{[(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_2)_8]_{12}\text{Nd}_4(\mu^4\text{-O})\}$  // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1996. – № 514. – pp. 29 – 35.
129. Igonin V.A., Lindeman S.V., Struchkov Yu.T., Shchegolikhina O.L., Molodtsova Yu.A., Pozdnyakova Yu.A., Zhdanov A.A. Crystal structure of the  $\text{La}^{3+}$  sandwich complex based on 8-membered macrocyclic siloxanolate ligands // *Russian Chemical Bulletin*. – 1993. – № 42. – pp. 168 – 173.
130. Libau F. *The Structural Chemistry of Silicates* / F. Libau. – Berlin: Springer-Verlag. – 1988. – pp. 353, ISBN 9783642500763.
131. Lorenz V., Edelman A., Gießmann S., Hrib C.G., Blaurock S., Edelman F.T. Disiloxanediolates and Metallasilsesquioxanes of the Rare Earth Elements // *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*. – 2010. – № 636. – pp. 2172 – 2191; Lichtenhan J.D. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes: Building Blocks for Silsesquioxane-Based Polymers and Hybrid Materials, Comments on Inorganic Chemistry // *A Journal of Critical Discussion of the Current Literature*. – 1995. – № 17. – pp. 115 – 130; Feher F.J., Newman D.A., Walzer J.F. Silsesquioxanes as models for silica surfaces // *Journal of the American Chemical Society*. – 1989. – № 111. – pp. 1741 – 1748.
132. а) Motevalli M., Shah D., Sullivan A.C. Oxovanadium(IV) complexes of mercaptocarboxylic acids // *Dalton Transactions*. – 1993. – pp. 1849 – 1855; б) Hursthouse M.B., Hossain M.A., Motevalli M., Sanganee M., Sullivan A.C. Synthesis and structure of the unusual dimeric lithium derivative of the tetraphenyldisiloxanediolate dianion // *Journal Organometallic Chemistry*. – 1990. – № 381. – pp. 293-297; в) Motevalli M., Shah D., Sullivan A.C. Polymeric chains from  $[(\text{Ph}_2\text{SiOLi} \cdot \text{THF})_2\text{O}]_2$  and linear dicoordinating nitrogen bases. Crystal X-ray structures of  $[(\text{Ph}_2\text{SiOLi})_2\text{O} \cdot \text{THF}]_2 \cdot 2\text{DABCO}$ ,  $\text{DABCO} = 1,4\text{-diazabicyclo}[2.2.2]\text{octane}$ , and  $[(\text{Ph}_2\text{SiOLi})_2\text{O} \cdot \text{THF}]_2 \cdot 2\{4,4'\text{-bipyridine}\}$ . // *Journal Organometallic Chemistry*. – 1996. – № 513. – pp. 239 – 246; г) Carbo J.J., Moral O.G., Martin A., Mena M., Poblet J.-M., Santamaria C. 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 // *Chemistry - A European Journal*. – 2008. – № 14. – pp. 7930 – 7938; д) Postigo L., Vazquez A.B., Sanchez-Nieves J., Royo P., Herdtweck E. Mono- and Dinuclear Cyclopentadienylsiloxo Titanium Complexes: Synthesis, Reactivity, and Catalytic Polymerization Applications // *Organometallics*. – 2008. – № 27. – pp. 5588 – 5597.
- 133 а) Hossain M.A., Hursthouse M.B., Ibrahim A., Mazid M., Sullivan A.C. Cyclic metallasiloxane compounds of Ti(IV) and Zr(IV). X-Ray crystal structures of a cis-bis(pyridine) bis(cyclosiloxy)titanate and a pyridinelithiated tris(cyclosiloxy)zirconate // *Dalton Transactions*. – 1989. – pp. 2347 – 2352; б) Motevalli M., Shah D., Shah S.A.A., Sullivan A.C. Synthesis and structural characterisation of the cyclosiloxymagnesium compound  $[(\text{py})_2\text{Li}]_2\text{-}\mu\text{-Mg}\{[\text{Ph}_2\text{SiO}]_2\text{O}\}[\{\text{Ph}_2\text{SiO}\}_3\text{O}]$  having both six- and eight-membered magnesiasiloxane rings // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1994. – pp. 2427 – 2428;
134. а) Lazell M., Motevalli M., Shah S.A.A., Simon C.K.S., Sullivan A.C. Lithium bridged cyclosiloxy-niobium(V) and -tantalum(V) complexes: thermal decomposition, solid-state and solution structural studies // *Dalton Transactions*. – 1997. – pp. 3363 – 3366; б) King L., Motevalli M., Sullivan A.C. High oxidation state chromium, molybdenum and tungsten imido metallasiloxanes // *Dalton Transactions*. – 1999. – pp. 3225 – 3228; в) King L., Motevalli M., Sullivan A.C., High oxidation state imido metallasiloxanes: synthesis and structural characterization of novel bis-imido chromium(VI) and molybdenum(VI) compounds // *Dalton Transactions*. – 2000. – pp. 1357 – 1362; г) Lazell M., Motevalli M., Shah S.A.A., Simon C.K.S., Sullivan A.C. Formation of ring-expanded products from certain combinations of tetraphenyldisiloxanediolates  $[(\text{Ph}_2\text{SiOM}')_2\text{O}]$  ( $\text{M}' = \text{Li}$  or  $\text{Na}$ ) and group 4 metal chlorides  $\text{MCl}_4$  // *Dalton Transactions*. – 1996. – pp. 1449 – 1454.

135. Hanssen R.W.J.M., Santen R.A., Abbenhuis H.C.L. The dynamic status quo of polyhedral silsesquioxane coordination chemistry // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2004. – pp. 675 – 683.
136. Herrmann W.A., Anwander R., Dufaud V., Scherer W. Molecular Siloxane Complexes of Rare Earth Metals - Model Systems for Silicate-Supported Catalysts? // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1994. – № 33. – pp. 1285 – 1286.
137. Annand J., Aspinall H. C. Lanthanide silsesquioxanes: monomeric and functionalized Complexes // *Dalton Transactions*. – 2000. – pp. 1867 – 1871.
138. Lorenz V., Gießmann S., Gun'ko Y.K., Fischer A.K., Gilje J.W., Edelman F.T. Fully Metalated Silsesquioxanes: Building Blocks for the Construction of Catalyst Models, *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – № 43. – pp. 4603 – 4606.
139. Lorenz V., Fischer A., Edelman F.T. Silsesquioxane chemistry. Part 10. Silsesquioxane silanolate complexes of samarium and scandium // *Journal Organometallic Chemistry*. – 2002. – № 647. – pp. 245 – 249.
140. Arnold P.L., Blake A.J., Hall S.N., Ward B.D., Wilson C. A functional model for lanthanide doped silicate materials: synthesis of an apically substituted samarium silsesquioxane complex // *Dalton Transactions*. – 2001. – pp. 488 – 491.
141. Willauer A.R., Dabrowska A.M., Scopelliti R., Mazzanti M. Structure and small molecule activation reactivity of a metallasilsesquioxane of divalent ytterbium // *Chemical Communications*. – 2020. – № 56. – pp. 8936 – 8939;
142. Lorenz V., Blaurock S., Górls H., Edelman F.T. The First Niobasilsesquioxanes // *Organometallics*. – 2006. – № 25. – pp. 5922 – 5926.
143. Wu G., Chen Y., Xu D.-J., Liu J.-C., Sun W., Shen Z. Synthesis and molecular structure of a tetrameric neodymium-silsesquioxane cage complex:  $\{[(i-C_4H_9)_7(Si_7O_{12})Nd]_4NaCl\}$  // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2009. – № 694. – pp. 1571 – 1574.
144. Lorenz V., Blaurock S., Hrib C.G., Edelman F.T. Coupling of Silsesquioxane Cages in the Coordination Sphere of Erbium // *European Journal Inorganic Chemistry*. – 2010. – pp. 2605 – 2608.
145. Marchesi S., Carniato F., Boccaceli E. Synthesis and characterisation of a novel Europium(III)-containing heptaisobutyl-POSS // *New Journal Chemistry*. – 2014. – № 38. – pp. 2480 – 2485.
146. Kumar B.P., Kumar A.P., Bindu P.H., Mukherjee A.K., Patra A.S. Red Light Emission of POSS Triol Chelated with Europium // *Asian Journal of Nanoscience and Materials*. – 2019. – № 2. – pp. 244 – 256.
147. Kumar B.P., Kumar B.V.D., Raghavan C.M., Harshavardhan S.J., Yi S.S., Gandhi S., Jian J., Kiwan J., Shin D.S. POSS-based luminescent hybrid material for enhanced photo-emitting properties // *Journal of Materials Science*. – 2013. – № 48. – pp. 7533 – 7539.
148. Zherlitsyna L., Auner N., Bolte M., Pozdniakova Y., Shchegolikhina O.I., Lyssenko K., Pashchenko V., Wolf B., Lang M., Schütz F. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Novel Hexanuclear Copper Methylsiloxane Complex // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2007. – pp. 4827 – 4838.
149. Zherlitsyna L., Auner N., Bolte M. Bis( $\mu^6$ -cis-2,4,6,8,10,12,14,16-octamethylcycloocta-siloxane-2,4,6,8,10,12,14,16-octolato)octakis[(dimethylformamide)copper(II)] dimethylformamide solvate enclosing a pyrazine molecule // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure*. – 2006. – № 62. – pp. 199 – 200.
150. a) Cotton F.A., Dikarev E.V., Petrukhina M.A., Stiriba S.-E. Studies of Dirhodium(II) Tetra(trifluoroacetate). 5. Remarkable Examples of the Ambidentate Character of Dimethyl Sulfoxide // *Inorganic Chemistry*. – 2000. – № 39. – pp. 1748 – 1754; b) Song Y.-F., Abbas H., Ritchie C., McMillian N., Long D.-L., Gadegaard N., Cronin L. From polyoxometalate building blocks to polymers and materials: the silver connection // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – № 17. – pp. 1903 – 1908.
151. Fei Z., Busse S., Edelman F.T. The first tantalasilsesquioxanes. *Journal of the Chemical Society // Dalton Transactions*. – 2002. – pp. 2587 – 2589.

152. Duchateau R., Dijkstra T.W., Severn J.R., Santen R.A., Korobkov I.V. Synthesis and characterization of tin containing polyhedral oligometallasilsesquioxanes (POMSS) // Dalton Transactions. – 2004. – pp. 2677 – 2682.
153. Baker R.T., Ott K.C., Tumas W., Liu F., John K.D., Scott B. L. Synthesis and Characterization of Iron Silsesquioxane Phosphane Complexes // Angewandte Chemie International Edition. – 2000. – № 39. – pp. 3127 – 3130.
154. Quadrelli E.A., Davies J.E., Johnson B.F.G., Feeder N. Molecular insight into the non-innocence of a silica-support: the structure of a platinum – silsesquioxane derivative // Chemical Communications. – 2000. – pp. 1031 – 1032.
155. Nehete U.N., Anantharaman G., Chandrasekhar V., Murugavel R., Walawalkar M.G., Roesky H.W., Vidovic D., Magull J., Samwer K., Sass B. Polyhedral Ferrous and Ferric Siloxanes // Angewandte Chemie International Edition. – 2004. – № 43. – pp. 3832 – 3835.
156. a) Lucenti E., Feher F.J., Ziller J.W. Synthesis and Characterization of Osmium-Containing Silsesquioxanes: High-Yield Routes to  $\{\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})[(\mu\text{-O})\text{Si}_7\text{O}_{10}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_7]\}$  and the New Clusters  $\{\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})[(\mu\text{-O})\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_2(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_7]\}$ ,  $\{[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-O})_2\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_7\}$ ,  $\{\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})[(\mu\text{-O})\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OH})(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_8]\}$ , and  $\{[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-O})_2\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_8\}$  // Organometallics. – 2007. – № 26. – pp. 75-82; б) Wessel H., Rennekamp C., Waezsada S.-D., Roesky H.W., Montero M.L., Usón I. Isostructural Molecular Amino- and Oxoaminoalumosilicates // Organometallics. – 1997. – № 16. – pp. 3243 – 3245; в) Edelmann F.T., Gießmann S., Fischer A. Silsesquioxane Chemistry, 4.: Silsesquioxane Complexes of Titanium(III) and Titanium(IV) // Journal of Organometallic Chemistry. – 2001. – № 620. – pp. 80 – 89.
157. Igonin V.A., Lindeman S.V., Struchkov Yu.T., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A. Polymetalloorganosiloxanolates - a novel class of the organosilicon metal complexes // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. – 1993. – № 49. – pp. 207 – 207.
158. a) Song Y.-F., Abbas H., Ritchie C., McMillian N., Long D.-L., Gadegaard N., Cronin L. From polyoxometalate building blocks to polymers and materials: the silver connection // Journal of Materials Chemistry. – 2007. – № 17. – pp. 1903 – 1908; б) Hasell T., Culshaw J.L., Chong S.Y., Schmidtman M., Little M.A., Jelfs K.E., Pyzer-Knapp E.O., Shepherd H., Adams D.J., Day G.M., Cooper A.I., Controlling the Crystallization of Porous Organic Cages: Molecular Analogs of Isorecticular Frameworks Using Shape-Specific Directing Solvents // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – № 136. – pp. 1438 – 1448.
159. Дронова М.С. Олигомерные каркасные Cu(II)-, Mn(II)-содержащие фенилсилсесквиоксаны. Синтез, строение, магнитные и каталитические свойства: дис. канд. хим. наук: 02.00.06 и 02.00.08 / Дронова Марина Сергеевна. – М., 2013. – 168 с.
160. Levitsky M.M., Bilyachenko A.N. Modern concepts and methods in the chemistry of polyhedral metallasiloxanes // Coordination Chemistry Reviews. – 2016. – № 306. – pp. 235 – 269.
161. Levitsky M.M., Zavin B.G., Bilyachenko A.N. Chemistry of metallasiloxanes. Current trends and new concepts // Russian Chemical Reviews. – 2007. – № 76. – pp. 847 – 866.
162. Wind M.-L., Braun-Cula B., Schax F., Herwig C., Limberg C. A Polysiloxide Complex with two Chromium(III)  $\eta^2$ -Superoxo Moieties // Israel Journal of Chemistry. – 2019. – № 59. – pp. 1 – 5.
163. Astakhov G.S., Levitsky M.M., Korlyukov A.A., Shul'pina L.S., Shubina E.S., Ikonnikov N.S., A. V. Vologzhanina, A. N. Bilyachenko, P. V. Dorovatovskii, Y. N. Kozlov, G. B. Shul'pin, 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 // Catalysts. – 2019. – № 9. – pp. 701 – 719.
164. Korlyukov A.A., Vologzhanina A.V., Buzin M.I., Sergienko N.V., Zavin B.G., Muzafarov A.M. Cu(II)-Silsesquioxanes as Secondary Building Units for Construction of Coordination Polymers: A Case Study of Cesium-Containing Compounds // Crystal Growth & Design. – 2016. – № 16, – pp. 1968 – 1977.
165. Дронова М.С., Биляченко А.Н., Кирилин А.Д., Шубина Е.С., Левицкий М.М. Квантово-химический анализ структурообразования каркасных органосилоксанов и металлоорганосилоксанов // Тонкие химические технологии. – 2013. – № 8. – С. 49 – 54.

- 166 Kononevich Y.N., Anisimov A.A., Korlyukov A.A., Tsareva U.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. Synthesis and structures of novel tetra- and pentanuclear copper sandwich-like metallasiloxanes with pyridine ligands // *Mendeleev Communications*. – 2017. – № 27. – pp. 332 – 334.
167. Lindemann H.M., Schneider M., Neumann B., Stammer H.-G., Stammer A., Jutzi P. Synthesis and Reactivity of Core-Functionalized Polyhedral Titanasiloxanes // *Organometallics*. – 2002. – № 21. – pp. 3009 – 3017.
168. Pashchenko V., Brendel B., Wolf B., Lang M., Lyssenko K., Shchegolikhina O., Molodtsova Y., Zherlitsyna L., Auner N., Schütz F., Kollar M., Kopietz P., Harrison N. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Novel Linear CuII-Trimer Complex // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. – 2005. – № 22. – pp. 4617 – 4625.
169. Tretyakov V.P., Zimtseva G.P., Rudakov E.S., Bogdanov A.V. Unusual selectivity of alcohol oxidation by oxygen in aqueous alkaline solutions of copper phenanthroline complexes // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 1982. – № 19. – pp. 263 – 266.
170. Bilyachenko A.N., Yalymov A.I., Dronova M.S., Korlyukov A.A., Vologzhanina A.V., Es'kova M.A., Long J., Larionova J., Guari Y., Dorovatovskii P.V., Shubina E.S., Levitsky M.M. Family of Polynuclear Nickel Cage-like Phenylsilsesquioxanes; Features of Periodic Networks and Magnetic Properties // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – № 56. – pp. 12751 – 12763.
171. Yalymov A.I., Bilyachenko A.N., Levitsky M.M., Korlyukov A.A., Khrustalev V.N., Shul'pina L.S., Dorovatovskii P.V., Es'kova M.A., Lamaty F., Bantreil X., Villemejeanne B., Martinez J., Shubina E.S., Kozlov Y.N., Shul'pin G.B. High Catalytic Activity of Heterometallic ( $\text{Fe}_6\text{Na}_7$  and  $\text{Fe}_6\text{Na}_6$ ) Cage Silsesquioxanes in Oxidations with Peroxides // *Catalysts*. – 2017. – № 7. – pp. 101 – 119.
172. a) Abbenhuis H.C.L., Santen R.A., Burrows A.D., Palmer M.T., Kooijman H., Lutz M., Spek A.L. Synthesis and structural characterisation of platinum silsesquioxane complexes // *Chemistry Communication*. – 1998. – pp. 2627 – 2628; б) Mintcheva N., Tanabe M., Osakada K. Synthesis and Characterization of Platinasilsesquioxane Complexes and Their Reaction with Arylboronic Acid // *Organometallics*. – 2011. – № 30 – pp. 187 – 190.
173. Lee A., Xiao J., Feher F.J. New Approach in the Synthesis of Hybrid Polymers Grafted with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Their Physical and Viscoelastic Properties // *Macromolecules*. – 2005. – № 38. – pp. 438 – 444.
174. Anantharaman G., Roesky H.W., Schmidt H.-G., Noltemeyer M., Pinkas J. Synthesis and X-ray Crystal Structure of  $[(\text{THF})\text{Zn}(\text{O}_2(\text{OH})\text{SiR})]_4$  ( $\text{R} = (2,6\text{-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{SiMe}_3)$ ): Enroute to Larger Aggregates // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – № 42. – pp. 970 – 973.
175. Nehete U.N., Anantharaman G., Chandrasekhar V., Murugavel R., Walawalkar M.G., Roesky H.W., Vidovic D., Magull J., Samwer K., Sass B. Polyhedral ferrous and ferric siloxanes // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – № 116. – pp. 3920 – 3923;
176. Bilyachenko A.N., Dronova M.S., Korlyukov A.A., Levitsky M.M., Antipin M.Yu., Zavin B.G. Cage-like manganesephenylsiloxane with an unusual structure // *Russian Chemical Bulletin*. – 2011. – № 60 – pp. 1762 – 1765.
177. Levitsky M.M., Bilyachenko A.N., Shubina E.S. Cage-like metallagermanates and metallagermoxanes: Synthesis, structures and functional properties // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. – № 386. – pp. 209 – 239.
178. Pope M.T., Müller A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1991. № 30. – pp. 34 – 48.
179. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M., Yaghi O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks // *Science*. – 2013. – № 341. – pp. 1230444 – 1230459.
180. He H., Cao G.-J., Heng S.-T.Z., Yang G.-Y. Lanthanide Germanate Cluster Organic Frameworks Constructed from  $\{\text{Ln}_8\text{Ge}_{12}\}$  or  $\{\text{Ln}_{11}\text{Ge}_{12}\}$  Cage Cluster Building Blocks // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – № 131. – pp. 15588 – 15589.
181. Sadimenko A.P., Basson S.S. Organometallic complexes of heterocycles II. Complexes of pyrazoles // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1996. – № 147. – pp. 247 – 297.

182. Bilyachenko A.N., Levitsky M.M., Korlyukov A.A., Khurstalev V.N., Zubavichus Y.V., Shul'pina L.S., Shubina E.S., Vologzhanina A.V., Shul'pin G.B. Heptanuclear Cage CuII-Silsesquioxanes: Synthesis, Structure and Catalytic Activity // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2018. – № 22. – pp. 2505 – 2511.
183. Astakhov G.S., Bilyachenko A.N., Levitsky M.M., Korlyukov A.A., Zubavichus Y.V., Dorovatovskii P.V., Khurstalev V.N., Vologzhanina A.V., Shubina E.S. Tridecanuclear CuII<sub>11</sub>Na<sub>2</sub> Cagelike Silsesquioxanes // *Crystal Growth & Design*. – 2018 – № 18. – pp. 5377 – 5384.
184. a) Sakamoto R., Katagiri S., Maeda H., Nishihara H. Bis(terpyridine) metal complex wires: Excellent long-range electron transfer ability and controllable intrawire redox conduction on silicon electrode // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2013. – № 257. – pp. 1493 – 1506; б) Schwarz G., Haßlauer I., Kurth D.G. From terpyridine-based assemblies to metallo-supramolecular polyelectrolytes (MEPEs) // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2014. – № 207. – pp. 107 – 120.
185. a) Gun'ko Y.K., Reilly R., Edelman F.T., Schmidt H.-G. The First CeIV Metallasilsesquioxane Complex: [Ce{(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>13</sub>}<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – № 40. – pp. 1279 – 1281; б) Gießmann S., Lorenz V., Liebing P., Hilfert L., Fischera A., Edelman F.T. Synthesis and structural study of new metallasilsesquioxanes of potassium and uranium // *Dalton Transactions*. – 2017. – № 46. – pp. 2415 – 2419.
186. Tishkova E.P., Kudryavtseva L.A., Arbuzov A.E. Reactions of esters of tetracoordinated phosphorus acids with nucleophilic reagents in highly organized media // *Russian Chemical Bulletin*. – 1996. – № 45. – pp. 284 – 298.
187. a) Woodruff D.N., Winpenny R.E.P., Layfield R.A. Lanthanide Single-Molecule Magnets // *Chemical Reviews*. – 2013. – № 113. – pp. 5110 – 5148; б) Layfield R.A., Murugesu M. Lanthanides and actinides in molecular magnetism / R.A. Layfield, M. Murugesu. Weinheim: John Wiley & Sons, 2015. – pp. 336, ISBN 9783527335268.
188. Bunzli J.-C.G., Pecharsky V.K. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Including Actinides / J.-C.G. Bunzli, V.K. Pecharsky. Amsterdam: Elsevier. – 2016. – pp. 141, ISBN 9780471968856.
189. Masakazu H., Shinsuke T., Takashi Y., Keiji U., Masafumi U., Hideyuki M. Synthesis and Structures of the First Titanium(IV) Complexes with Cyclic Tetrasiloxide Ligands: Incomplete and Complete Cage Titanosiloxanes // *Chemistry Letters*. – 2005. – № 34. – pp. 1542 – 1543.
190. Swadhin K.M., Roesky H.W. Assembling Heterometals through Oxygen: An Efficient Way To Design Homogeneous Catalysts // *Accounts of Chemical Research*. – 2010. – № 43. – pp. 248 – 259.
191. a) Shilov A., Shul'pin E.G. Activation of the C–H bond by metal complexes // *Russian Chemical Reviews*. – 1990. – № 59. – pp. 853 – 867; б) Kirillov A.M., Shul'pin G.B. Pyrazinecarboxylic acid and analogs: Highly efficient co-catalysts in the metal-complex-catalyzed oxidation of organic compounds // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2013. – № 257. – pp. 732 – 754.
192. a) d'Acunzo F., Baiocco P., Fabbrini M., Galli C., Gentili P. A Mechanistic Survey of the Oxidation of Alcohols and Ethers with the Enzyme Laccase and Its Mediation by TEMPO // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2002. – № 24. – pp. 4195 – 4201; б) Que L., Tolman W.B. Bis(μ-oxo)dimetal “Diamond” Cores in Copper and Iron Complexes Relevant to Biocatalysis // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – № 41. pp. 1114 – 1137; в) Gerdemann C., Eicken C., Krebs B. The Crystal Structure of Catechol Oxidase: New Insight into the Function of Type-3 Copper Proteins // *Accounts of Chemical Research*. – 2002. – № 35. – pp. 183 – 191.
193. a) Salvador J.A.R., Clark J.H. The allylic oxidation of unsaturated steroids by tert-butyl hydroperoxide using surface functionalised silica supported metal catalysts // *Green Chemistry*. – 2002. – № 4. – pp. 352 – 356; б) Bras J.L., Muzart J. Selective copper-catalyzed allylic oxidations using a 1/1 ratio of cycloalkene and tert-butylperbenzoate // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2002. – № 185. – pp. 113 – 117; в) Shul'pin G.B., Gradinaru J., Kozlov Y.N. Alkane hydroperoxidation with peroxides catalyzed by copper complexes // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2003. – № 1. pp. 3611 – 3617; г) Lewis E.A., Tolman W.B. Reactivity of Dioxygen–Copper Systems // *Chemical Reviews*. – 2004. – № 104. – pp. 1047 – 1076.

194. Shul'pin G.B. Metal-catalyzed hydrocarbon oxidations // *Comptes Rendus Chimie.* – 2003. – № 6. – pp. 163 – 178.
195. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation of C–H Bonds by Metal Complexes // *Chemistry Reviews.* – 1997. – № 97. – pp. 2879 – 2932.
196. Hazra S., Martins L.M.D.R.S., Silva M.F.C.G., Pombeiro A.J.L. Sulfonated Schiff base dimeric and polymeric copper(II) complexes: Temperature dependent synthesis, crystal structure and catalytic alcohol oxidation studies // *Inorganic Chimica Acta.* – 2017. – № 455. – pp. 549 – 556.
197. a) Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes / A.E. Shilov, G.B. Shul'pin. Berlin: Springer-Verlag, 2002. – pp. 548, ISBN 9780792361015; б) Denisov E.T., Afanasev I.B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology / E.T. Denisov, I.B. Afanasev. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. – pp. 1024, ISBN 9780824753566.
198. a) Nesterov D.S., Chygorin E.N., Kokozay V.N., Bon V.V., Boca R., Kozlov Y.N., Shulpina L.S., Jezierska J., Ozarowski A., Pombeiro A.J.L., Shul'pin G.B. Heterometallic  $\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2$  Schiff Base Complex: Structure, Electron Paramagnetic Resonance, and Alkane Oxidation Catalytic Activity // *Inorganic Chemistry.* – 2012. – № 51. – pp. 9110 – 9122; б) Shul'pin G.B., Nesterov D.S., Shul'pin L.S., Pombeiro A.J.L. A hydroperoxo-rebound mechanism of alkane oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by binuclear manganese (IV) complex in the presence of an acid with involvement of atmospheric dioxygen // *Inorganica Chimica Acta.* – 2017. – № 455. – pp. 666 – 676; в) Shul'pin G.B., Nizova G.V., Kozlov Y.N., Cuervo L. G., Süß-Fink G. Hydrogen Peroxide Oxygenation of Alkanes Including Methane and Ethane Catalyzed by Iron Complexes in Acetonitrile // *Advanced Synthesis & Catalysis.* – 2004. – № 346. – pp. 317 – 332.
199. Bleaney B., Bowers K.D. Anomalous Paramagnetism of Copper Acetate // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences.* – 1952. – № 214. – pp. 451 – 465.
200. Lewis D.L., McGregor K.T., Hatfield W.E., Hodgson D.J. Preparation and structural and magnetic characterization of beta-di-u-hydroxo-bis [2-(2-dimethylaminoethyl)-pyridine]dicopper(II) perchlorate // *Inorganic Chemistry.* – 1974. – № 13. – pp. 1013 – 1019.
201. Crawford V.H., Richardson H.W., Wasson J.R., Hodgson D.J., Hatfield W.E. Relation between the singlet-triplet splitting and the copper-oxygen-copper bridge angle in hydroxo-bridged copper dimers // *Inorganic Chemistry.* – 1976. – № 15. – pp. 2107 – 2110.
202. Banerjee S., Nandy M., Sen S., Mandal S., Rosair G.M., Slawin A.M.Z., Garcia C.J.G., Clemente-Juan J.M., Zangrando E., Guidolin N., Mitra S. Isolation of four new CoII/CoIII and NiII complexes with a pentadentate Schiff baseligand: syntheses, structural descriptions and magnetic studies // *Dalton Transaction.* – 2011. – № 40. – pp. 1652 – 1661.
203. Guo F.-S., Day B.M., Chen Y.-C., Tong M.-L., Mansikkamäki A., Layfield R.A. Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet // *Science.* – 2018. – № 362. – pp. 1400 – 1403.
204. Chow C.Y., Bolvin H., Campbell V.E., Guillot R., Kampf J.W., Wernsdorfer W., Gendron F., Autschbach J., Pecoraro V.L., Mallah T. Assessing the exchange coupling in binuclear lanthanide(III) complexes and the slow relaxation of the magnetization in the antiferromagnetically coupled Dy<sub>2</sub> derivative // *Chemical Science.* – 2015. – № 6. – pp. 4148 – 4159.
205. Bogani L., Vindigni A., Sessolia R., Gatteschi D. Single chain magnets: where to from here? // *Journal of Materials Chemistry.* – 2008. – № 18. – pp. 4750 – 4758.
206. Emashova S.K., Titov A.A., Filippov O.A., Smol'yakov A.F., Titova E.M., Epstein L.M., Shubina E.S. Luminescent  $\text{Ag}^{\text{I}}$  Complexes with 2,2'-Bipyridine Derivatives Featuring  $[\text{Ag}-(\text{CF}_3)_2\text{Pyrazolate}]_4$  Units // *European Journal of Inorganic Chemistry.* – 2019. – № 45. – pp. 4855 – 4861.
207. Felder D., Nierengarten J.-F., Barigelletti F., Ventura B., Armaroli N. Highly Luminescent Cu(I)–Phenanthroline Complexes in Rigid Matrix and Temperature Dependence of the Photophysical Properties // *Journal of the American Chemical Society.* – 2001. – № 123. – pp. 6291 – 6299.
208. Audi H., Azar D.F., Mahjou F., Farhat S., Masri Z.El., El-Sibai M., Abi-Habib R.J., Khnayer R.S. Cytotoxicity modulation of ruthenium(II) tris-bathophenanthroline complexes with systematically

- 
- varied charge // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2018. – № 351. – pp. 59 – 68.
209. a) Binnemans K. Lanthanides and Actinides in Ionic Liquids // *Chemical Reviews*. – 2007. – № 107. – pp. 2592 – 2614; б) Hänninen P., Härmä H. Lanthanide Luminescence. Photophysical, Analytical and Biological Aspects / P. Hänninen, H. Härmä. Berlin: Springer-Verlag. – 2011. – pp. 380, ISBN 9783642210235.
210. Bünzli J.-C.G., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions // *Chemical Society Reviews*. – 2005. – № 34. – pp. 1048 – 1077.
211. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. III. Tb<sup>3+</sup> // *The Journal of Chemical Physics*. – 1968. – № 49. – pp. 4450 – 4455.
212. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – № 39. – pp. 189 – 227.
213. Xu W., Wittich F., Banks N., Zink J., Demas J. N., DeGraff B.A. Quenching of Luminescent Ruthenium(II) Complexes by Water and Polymer-Based Relative Humidity Sensors // *Applied Spectroscopy*. – 2007. – № 61. – pp. 1238 – 1245.
214. Schreurs M., Somsen G.W., Gooijer C., Velthorst N.H., Frei R.W. Lanthanide luminescence quenching as a detection method in ion chromatography: Chromate in surface and drinking water // *Journal of Chromatography A*. – 1989. – № 482. – pp. 351 – 359.
215. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallographica*, 2015, C71, 3-8.