

Астахов Григорий Сергеевич

**Синтез каркасных координационных соединений 3d-металлов на основе
сесквиоксановых лигандов и их применение в катализе**

1.4.1. Неорганическая химия

(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва

2023

Работа выполнена на кафедре неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы" и в лаборатории гидридов металлов (№119) Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Научный руководитель:

Биляченко Алексей Николаевич

доктор химических наук (02.00.01 – Неорганическая химия), доцент кафедры неорганической химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы»; ведущий научный сотрудник лаборатории гидридов металлов (№119), ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Официальные оппоненты:

Карлов Сергей Сергеевич

доктор химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), профессор РАН, профессор кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова»

Яхваров Дмитрий Григорьевич

доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор РАН, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН»»

Ведущая организация:

ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН»

Защита состоится «29» июня 2023 г. в «15:00» часов в зале №2 на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций на базе Российского Университета Дружбы Народов им. Патриса Лумумбы по адресу: 117923, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться на сайте <https://www.rudn.ru/science/dissovet> и в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского Университета Дружбы Народов им. Патриса Лумумбы по адресу: 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

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

Маркова Е. Б.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Исследование соединений каркасного строения, содержащих оксокластеры поливалентных металлов в различном лигандном окружении, является актуальной задачей современной химии. Объекты этого типа демонстрируют исключительное разнообразие состава и строения, что определяет возможность управления практически ценными свойствами – каталитическими, фотофизическими, магнитными, а также биологической активностью. Способность формирования каркасными соединениями надмолекулярных структур – координационных полимеров – актуально в междисциплинарном отношении как переход к науке функциональных материалов. Каркасные металлокомплексы, содержащие матричные сил- ($(\text{RSiO}_{1.5})_n$) или гермесквioxановые ($(\text{RGeO}_{1.5})_n$) лиганды, – востребованные объекты современной химии ввиду исключительной универсальности этих лигандов, способных координировать ионы металлов любой природы, а также формировать гетероядерные структуры. Возможность сочетания сил- и гермесквioxановых структурных элементов с органическими лигандами делает молекулярный дизайн и потенциальное применение металлосеквioxанов ещё более разнообразным. Различными научными группами был продемонстрирован широкий функциональный спектр металлосеквioxановых комплексов. Эти соединения демонстрируют высокую каталитическую активность, необычное магнитное и люминесцентное поведение, а также возможность получения функциональных материалов (наночастиц, мембран, антипиренов), что безусловно определяет **актуальность** исследования химии металлосил- и гермесквioxанов.

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

Ранее в нескольких работах было показано протекание самопроизвольных процессов окисления, сопровождающих самосборку металлосеквioxанов. Продукты окисления спирта (среды синтеза) в виде карбоксилатных фрагментов выступают как дополнительные структурные компоненты при сборке металлопроизводных, однако направленный синтез гибридных (карбоксилат/сесквioxановых) металлокомплексов в литературе не описан.

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

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

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

Цель и задачи работы:

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

Научная новизна работы. Впервые показано влияние различных N,N-лигандов (1,10-фенантролина, пиперазина, этилендиамина, тетраметилэтилендиамина) на самосборку металлосилсесквиоксана, содержащих один тип переходного металла – меди(II). Впервые получен каркасный металлосилсесквиоксан с высоким содержанием N,N-лигандов (Cu_4Na_4 -фенилсесквиоксан, включающий четыре фенантролиновых лиганда), представляющий первый пример металлосилсесквиоксанового 2D координационного полимера, формирующегося за счёт стэкинг-взаимодействий N,N-лигандов в соседних каркасах. Детально исследовано протекание структурных перегруппировок и окислительных процессов при синтезе медьсесквиоксана, впервые направленно синтезированы карбоксилатные производные металлосесквиоксана. Впервые получены Rb-содержащие силсесквиоксаны (каркасы с нуклеарностью Cu_4Rb_4 , формирующие непористые координационные полимеры). Впервые получено семейство марганцесилсесквиоксана за счёт комплексообразования с 1,10-фенантролином и батофенантролином, показана их надмолекулярная организация за счёт стэкинг-взаимодействий фенантролиновых лигандов, приводящих к образованию димерных производных. Впервые показана каталитическая активность: (а) медьсесквиоксана в гидрокарбоксилировании углеводов и реакции Чана-Эванса-Лама; (б) марганцесилсесквиоксана в реакции окислительного амидирования.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложены эффективные *one-pot* методы молекулярного дизайна медь- и марганцесесквиоксана, в том числе – контролируемого получения надмолекулярных производных. Разработаны управляемые методы синтеза гетеролигандных (содержащих сесквиоксана и N,N-лиганды) металлосесквиоксана. Предложен направленный подход к получению гетеролигандных (карбоксилат/сесквиоксана) металлосесквиоксана, открывающий широкие перспективы для дальнейшего исследования металлосесквиоксана этого нового семейства. Обнаруженная высокая каталитическая активность медь- и марганцесилсесквиоксана перспективна для получения лекарственных веществ и функционализации инертных углеводов в мягких условиях.

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

Положения, выносимые на защиту:

- результаты разработки синтетических подходов к семейству медь- и марганцесодержащих сил- и гермсесквиоксана, в том числе за счёт комплексообразования с хелатирующими N,N-лигандами (1,10-фенантролином, батофенантролином, этилендиамин, тетраметилэтилендиамин);
- результаты исследования особенностей надмолекулярного строения Cu- и Mn-силсесквиоксана, в том числе реализации π - π стэкинг-взаимодействий ароматических систем N,N-лигандов;
- результаты исследования окислительных процессов при самосборке медьсесквиоксана и возможности направленного синтеза карбоксилат/сесквиоксана производных;
- результаты исследования каталитической активности металлосесквиоксана в окислительном амидировании и функционализации углеводов, гидрокарбоксилировании циклоалканов, реакции Чана-Эванса-Лама.

Личный вклад автора. Автор участвовал в формулировке целей и задач диссертации, выборе объектов и методе их исследования. Автором собственноручно проведены синтезы Cu- и Mn-содержащих сил- и гермсесквиоксана, исследования по изучению их строения, а также

каталитическому скринингу полученных комплексов, включая обработку спектральных и хроматографических данных продуктов каталитических превращений. Автор принимал непосредственное участие в описании и обобщении полученных результатов, формулировке выводов и написании публикаций.

Степень достоверности. Достоверность результатов обеспечена использованием современных инструментальных методов исследования на базе ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», ФГБУН ИНЭОС РАН, Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», а также воспроизводимостью полученных результатов и их непротиворечивостью.

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

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

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

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

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

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

Обсуждение результатов

1. Особенности получения Cu^{II} сил- и гермесквиоксанов

Для получения широкого ряда Cu-содержащих силсесквиоксанов было решено сосредоточиться на синтетическом подходе, который базируется на комплексообразовании ионов металлов с двумя разными типами лигандов – с сесквиоксановыми и органическими. В качестве метода синтеза была использована реакция взаимодействия фенилсилоксанолята натрия с хлоридом меди(II) и 1,10-фенантролином в различных системах органических растворителей. Применение двух типов сольватирующих лигандов с высокой координирующей способностью (THF и DMF) позволило выделить два типа каркасных соединений: медьнатрийсодержащий комплекс $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cu}_4\text{Na}_4(\text{phen})_4] \cdot (\text{THF})_8$ **1** с выходом 18% и медьсодержащий комплекс $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})(\text{Ph}_6\text{Si}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_2)\text{Cu}_5(\text{phen})_3] \cdot (\text{DMF})_2$ **2** с выходом 28% (рис. 1). Соединение **1** представляет собой комплекс с нуклеарностью Cu_4Na_4 , при этом ионы меди формируют центральный фрагмент состава $[\text{Cu}_2\text{O}_2]_2$, а ионы натрия занимают внешнесферные позиции по отношению к силсесквиоксановому каркасу (рис. 2, слева). Необходимо отметить, что исходные силанолятные звенья при сборке **1** формируют крупный силсесквиоксановый лиганд $\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}(\text{O})_{12}(\text{O}^-)_{12}$, который ранее был обнаружен в составе других каркасных металлосилсесквиоксанов¹. При использовании другого типа сольватирующего лиганда – DMF – образуется комплекс **2** (рис. 1, справа). Комплекс **2** содержит три фенантролиновых лиганда, которые координируются с тремя ионами меди, в то время как оставшиеся два иона металла координированы исключительно O-содержащими лигандами. В каркасе **2** представлены два типа силсесквиоксановых лиганда: первый представляет собой не полностью конденсированный кубический силсесквиоксан ($\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11}$). В отличие от широко распространённых каркасных металлосилсесквиоксанов, полученных с использованием Si_7 -триолов², каркасные металлосилсесквиоксаны, включающие в себя Si_6 -тетраол в качестве структурной единицы, являются наиболее редкими представителями этого семейства. Нужно отметить, что Si_6 -фрагмент в **2** образовался *in situ* при самосборке каркаса; ранее такого рода структурный фрагмент использовался в качестве синтона для синтеза металлосилсесквиоксанов^{3,4}.

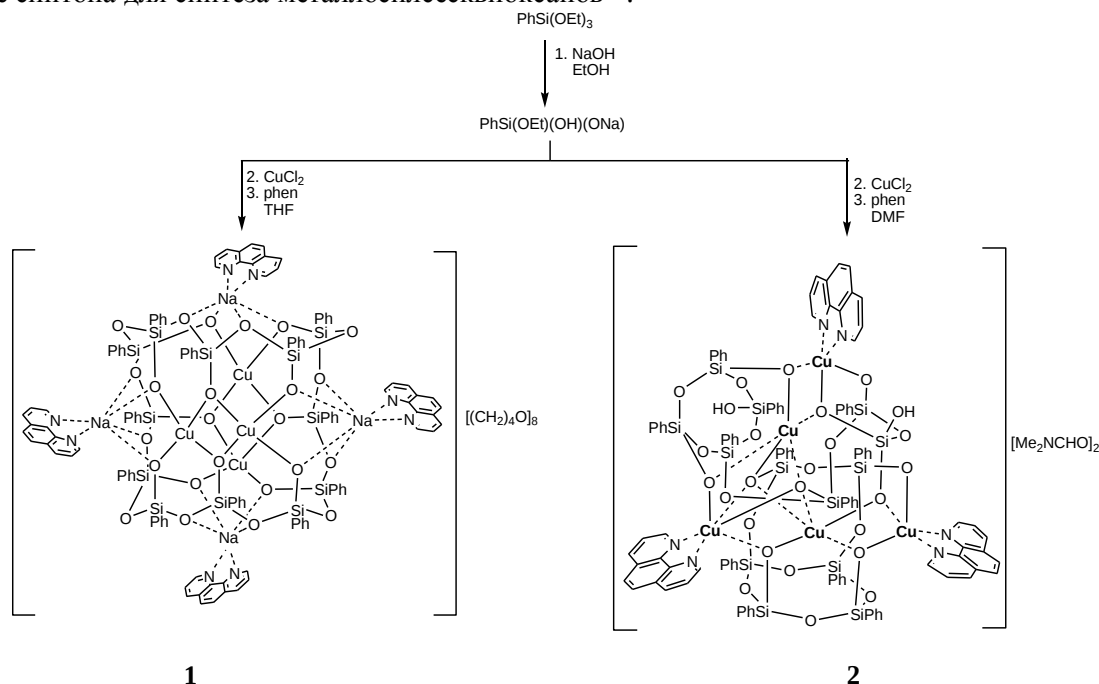


Рисунок 1. Схема синтеза 1,10-фенантролинсодержащих медьфенилсилсесквиоксанов **1** (слева) и **2** (справа).

Второй тип силсесквиоксанового лиганда ($\text{Ph}_6\text{Si}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_2$) в структуре **2** ещё более нетривиален. В частности, он не содержит конденсированных циклов и состоит из циклического Si_4 и ациклического Si_3 фрагментов. Кроме того, этот лиганд включает два гидроксильных фрагмента, при этом один из них представляет собой протонированный силанолят $\text{Si}-\text{O}-$ (протон выполняет роль иона металла).

¹ A.N. Kulakova et al. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 15666.

² V. Lorenz et al. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206-207, 321.

³ V. Lorenz et al. *Organometallics* **2006**, 25, 5922.

⁴ T. Giovenzana et al. *Organometallics* **2010**, 29, 6687.

Появление второго гидроксила значительно более необычно и обусловлено элиминированием фенильной группы у атома кремния и её заменой на группу OH.

Полученные соединения **1** и **2** образуют надмолекулярные структуры за счёт π - π стэкинг-взаимодействий 1,10-фенантролиновых лигандов (рис. 3). В случае **1** в стэкинг-взаимодействиях принимают участие все четыре 1,10-фенантролиновых лиганда, что приводит к образованию первого для каркасных металлосилесквиоксанов примера 2D надмолекулярной стэкинг-структуры (рис. 3, справа). Предыдущие примеры стэкинг-надмолекулярных структур представляли собой каркасные металлосилесквиоксаны, формирующие супрамолекулярные композиции за счёт взаимодействий ароматических систем лигандов, координирующих исключительно ионы меди^{1,5}. В свою очередь соединение **2** (рис. 3, слева), не содержащее ионов натрия, реализует принципиально иной принцип супрамолекулярной ассоциации, а именно: один из 1,10-фенантролиновых лигандов участвует в π - π стэкинг-взаимодействии с фенильной группой того же каркаса, а два других обеспечивают образование надмолекулярной структуры благодаря стэкинг-взаимодействиям 1,10-фенантролинов соседних каркасов.

На следующем этапе были исследованы взаимодействия различных по стерической нагруженности (фенил- и метил-замещенных) силанолятов натрия с другим бидентатным лигандом – *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин (TMEDA). Для успешного формирования кристаллических продуктов варьировали природу сольватирующих лигандов. Так, при использовании $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ в качестве исходного силана с выходом 30% образуется трёхядерный комплекс состава $(\text{Ph}_8\text{Si}_8\text{O}_{15})(\text{Cu})_3(\text{TMEDA})_2(\text{MeCN})_3$ **3** (рис. 4, слева).

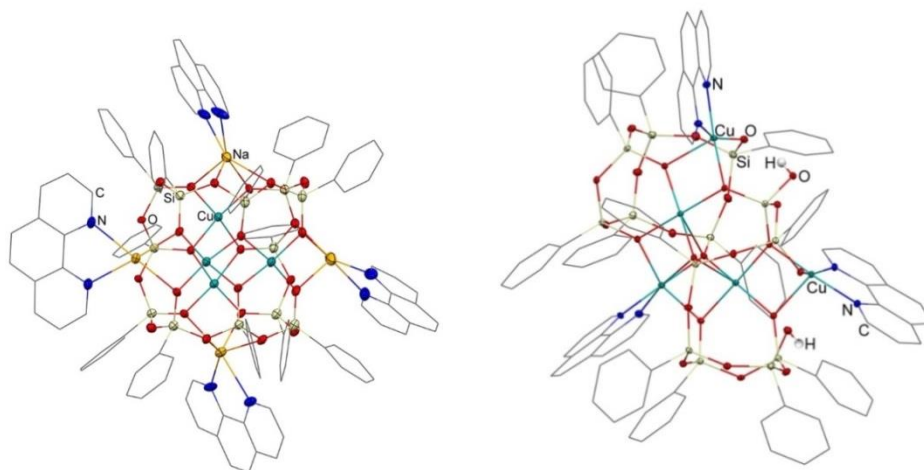


Рисунок. 2. Молекулярная структура **1** (слева) и **2** (справа). Атомы водорода не показаны для наглядности.

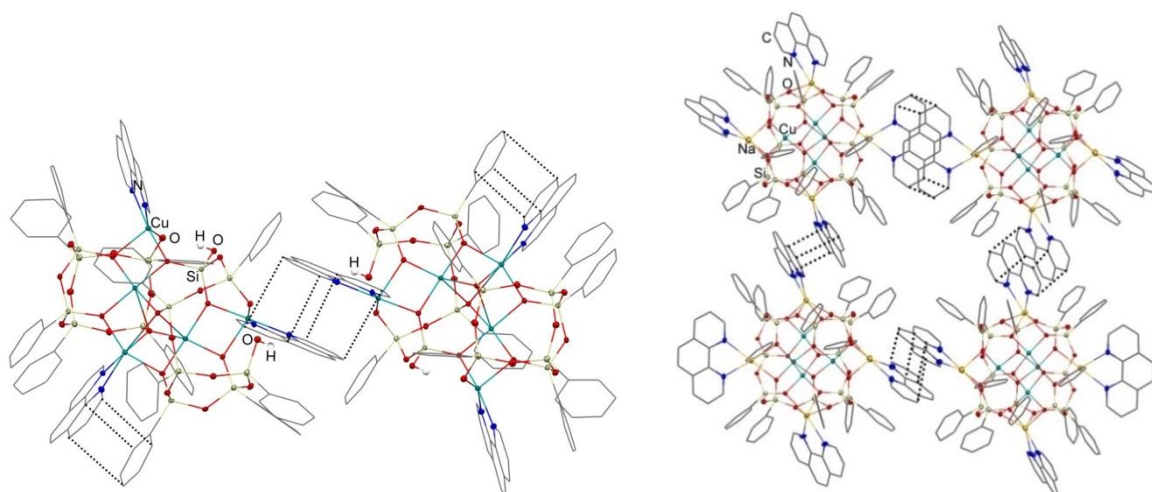


Рисунок. 3. π - π стэкинг-взаимодействия в соединении **2**: (а) внутримолекулярные π - π взаимодействия фенил...фенантролин; (б) межмолекулярные π - π взаимодействия фенантролин... фенантролин, формирующие супрамолекулярную систему (слева). 2D супрамолекулярная упаковка соединения **1** за счёт π - π стэкинг-взаимодействий 1,10-фенантролинов, координирующих ионы натрия в соседних каркасах (справа). Атомы водорода не показаны для наглядности.

⁵ A.N. Kulakova et al. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 15026.

При переходе к $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ происходит образование гексаядерного каркаса $(\text{Me}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{Cu})_6(\text{Py})_6 \cdot \text{TMEDA}$ **4** с выходом 16% (рис. 4, справа).

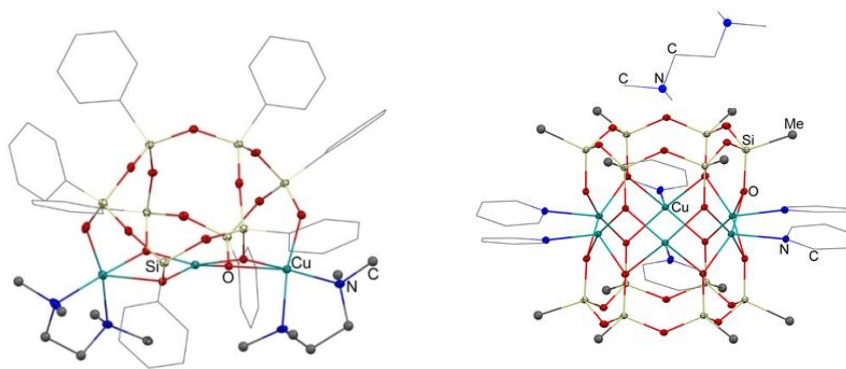


Рисунок. 4. Молекулярная структура **3** (слева) и **4** (справа). Атомы водорода не показаны для наглядности.

Важно отметить, что описанные ранее комплексы с этим лигандом относились к самому распространенному типу металлосилоксанов – кубаноподобному. В отличие от них каркас **3** сформирован за счёт необычного Si_8 -силоксанолятного лиганда, конденсирующего два пентамерных силоксановых цикла, и двух лигандов TMEDA, координирующих два крайних иона меди в практически линейном фрагменте $\text{Cu} \dots \text{Cu} \dots \text{Cu}$ (рис. 4, слева).

Структура **4** представляет собой распространенный призматический тип каркаса, характеризующийся кольцеобразным расположением ионов металлов. Кроме того, в отличие от соединения **3**, лиганд TMEDA выступает в роли сольватирующего лиганда, а атомы меди в структуре **4** координированы молекулами пиридина (рис. 4, справа).

Затем была исследована возможность получения координационных полимеров, включающих каркасные металлосилескквиоксаны в качестве повторяющихся элементов структуры. В качестве потенциального связывающего агента было решено использовать пиперазин (Prz), так как с его участием получено значительное число координационных полимеров других типов⁶. Варьирование условий взаимодействия $\text{Cu}(\text{II})$, Na-фенилсилескквиоксанового каркаса (потенциального «строительного блока») с пиперазином позволило получить два типа соединений. В случае реакции с использованием THF как сольватирующего лиганда был выделен с выходом 9% каркасный фенилсилескквиоксан состава $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{Cu})_6(\text{HO})_2(\text{En})_2] \cdot \text{THF} \cdot \text{EtOH}$ **5** (рис. 5). Комплекс **5** относится к семейству гетеролигандных соединений, содержащих одновременно N,N- и O- (секквиоксановые) лиганды.

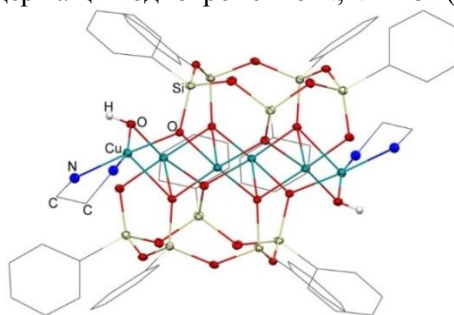


Рисунок. 5. Молекулярная структура **5**. Атомы водорода не показаны для наглядности.

Каркас соединения **5** состоит из двух линейных тримеров Cu_3 , расположенных между двумя пятичленными силоксанолятными лигандами. Наиболее необычной особенностью строения **5** является отсутствие пиперазиновых лигандов и необъяснимое формальной логикой синтеза присутствие двух молекул этилендиамина (En), координирующих ионы меди. Следует отметить, что ранее в научной литературе уже были описаны примеры *in situ* проходящих побочных реакций, сопровождающих синтез металлосилескквиоксанов – на примерах окисления ТГФ в 2-гидрокситетрагидрофуран и γ -бутиролактон⁷ и окисления 2-метил-ТГФ в γ -метил- γ -бутиролактон при синтезе хромсодержащего силескквиоксана⁸. Несмотря на это, наблюдаемое здесь превращение «пиперазин-этилендиамин»

⁶ R.M. Almotawa et al. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 9962.

⁷ F.A. Schax et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 1352.

⁸ F. Schax et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 12741.

весьма нехарактерно. Кроме того, образование пиперазина из этилендиамина хорошо известно, однако обратный процесс не был описан в литературе. Предположительно реализуется сложный механизм структурной трансформации пиперазина, наиболее вероятно за счёт каталитической активности ионов меди.

Примечательно, что процесс вышеописанной структурной перестройки может сопровождаться ещё более глубокими перегруппировками. Так, для реакции в среде ацетонитрила наблюдали образование комплекса $[(\text{H}_3\text{O})_2\text{Cu}_7(\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **6** с выходом <1 %. Комплекс **6** (рис. 6, справа) также включает в себя этилендиаминовые лиганды, при этом образование этого соединения реализуется за счёт полного элиминирования силсесквиоксановых лигандов. Необычным дополнительным аспектом в строении соединения **6** является образование перхлорат-ионов, тогда как в качестве реагента для синтеза использовался только хлорид меди(II). Учитывая низкий выход **6** и длительное время, необходимое для его кристаллизации (около 2 месяцев), мы попытались упростить синтез, используя этилендиамин напрямую, однако взаимодействие Cu,Na-фенилсилсесквиоксана и этилендиамина привело к образованию принципиально другого продукта – ионного соединения $\{[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_7)(\text{OH})(\text{O})_3]_2\text{CuEn}_2\}_4 \cdot \{\text{CuEn}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Na}_2\text{EtOH}_6\}_4^+$ **7** с выходом 69 % (рис. 7, слева). Комплекс **7** – ранее не описанный тип металлосилсесквиоксана, который формируется за счёт перераспределения различных ионов металлов между лигандами разных типов, при этом часть ионов меди связана с силсесквиоксановыми частицами, а остальные катионы меди (и все катионы натрия) полностью «выведены» из металлосилсесквиоксановой структуры (рис. 7, слева).

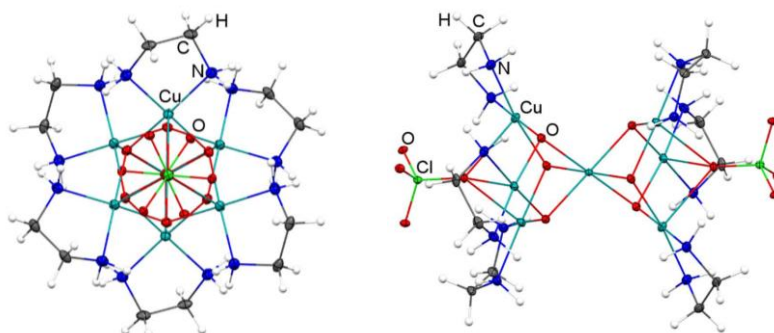


Рисунок 6. Соединение **6**, вид сверху (справа); молекулярная структура **6** (справа); сольватирующие молекулы THF и EtOH не показаны для наглядности.

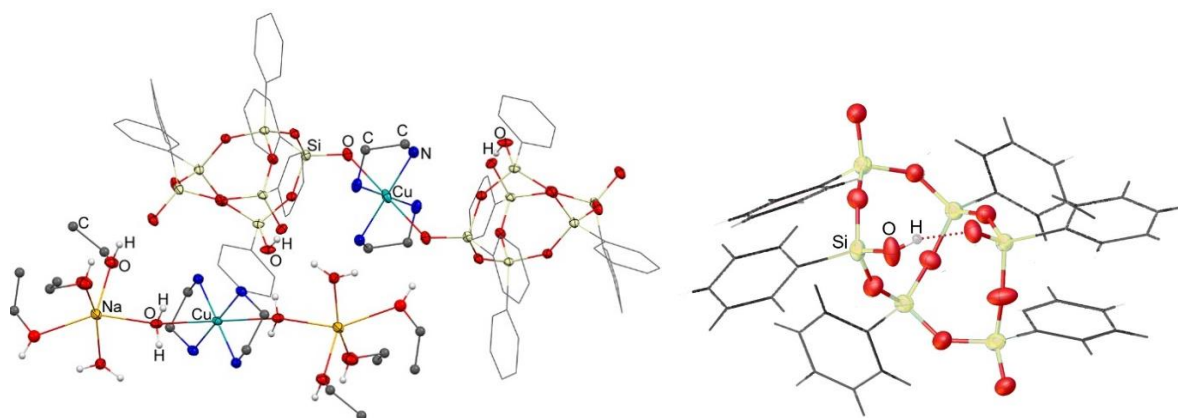


Рисунок 7. Молекулярная структура **7** (слева). Атомы водорода не показаны для наглядности; структура конденсированного силоксанолятного лиганда $(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_7)(\text{OH})(\text{O})_3$ в **7** (справа).

Эти фрагменты образуют цепочки Na–O–Cu–O–Na, где каждый натрий координируется тремя молекулами этанола и одной молекулой воды, причём ионы меди этого фрагмента дополнительно координированы двумя этилендиаминовыми лигандами. Силсесквиоксанный лиганд $(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_7)(\text{OH})(\text{O})_3$ (рис. 7, справа), который входит в структуру **7**, отличается от всех ранее описанных Si_6 -лигандов, которые когда-либо использовались в качестве синтонов в составе каркасных металлосилсесквиоксанов. Также важной особенностью фрагмента Si_6 в **7** является его неполиэдрическая структура, построенная из двух конденсированных четырёхзвенных колец. Кроме

того, в Si_6 -силсесквиоксановом лиганде в 7 реализуется достаточно прочная внутримолекулярная водородная связь с расстоянием $\text{O}\cdots\text{H}$ 2,4281(15) Å (рис. 7, справа).

Варьирование стехиометрических соотношений реагентов при синтезе медьсилсесквиоксанового комплекса с этилендиамином позволило также получить необычный продукт – $\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_6(\text{OH})_4(\text{O}^-)_2\text{Cu}(\text{En})_2\text{EtOH}$ **8** с выходом 60% (рис. 8), которое является ионным соединением и в котором фрагмент En_2Cu играет роль внешнесферного катиона. Особенностью комплекса **8** является его формально неметаллосилоксановая природа (из-за отсутствия характерного для этого класса соединений ковалентного фрагмента $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$).

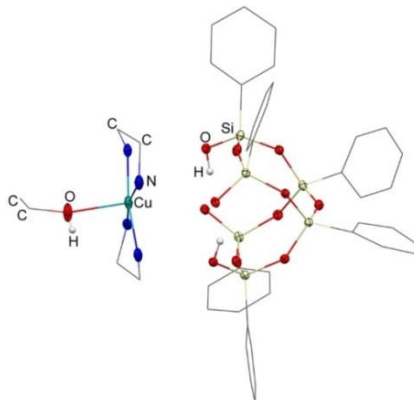


Рисунок 8. Молекулярная структура **8** (слева). Атомы водорода не показаны для наглядности.

На следующем этапе работы мы исследовали влияние различных сольватных систем при разных температурах на самосборку Cu^{II} -силсесквиоксанов путём проведения параллельных синтезов. На первом этапе проводили последовательные *one-pot* реакции частичного щелочного (NaOH) гидролиза фенилтриметоксисилана с последующим обменным взаимодействием с CuCl_2 (при комнатной температуре в течение 12 ч). В результате был получен ряд каркасных соединений $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6\} \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{THF} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ **9** с выходом 40%; $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6\} \cdot 1\frac{1}{2}\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ **10** с выходом 37%; $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6\} \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ **11** с выходом 44%; $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6\} \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ **12** с выходом 46%; $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_6\} \cdot \text{DMF} \cdot \text{THF}$ **13** с выходом 51% (рис. 9).

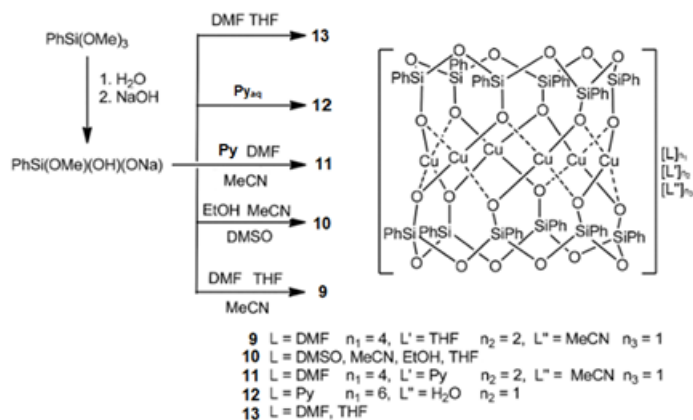


Рисунок 9. Общая схема синтеза призматических Cu-фенилсилсесквиоксанов **9-13**.

Отмеченная закономерность – различия в сольватных системах, используемых для синтеза/кристаллизации, приводящих к одинаковой нуклеарности – однозначно указывает на высокую стабильность гексаядерного каркаса. Соединения **9-13** содержат комбинированное сольватирующее окружение: DMSO/THF/MeCN для **9**, DMSO/MeCN/EtOH/THF для **10**, DMF/MeCN/Py для **11**, Py/H₂O для **12**, THF/DMF для **13** (рис. 9). В случае соединений **10** и **13** реализуются несколько типов кристаллографически независимых молекул. Соединение **10** включает в себя четыре типа каркаса с различным лигандным обрамлением: один с $\text{DMSO}_4\text{MeCN}_2$, второй с $\text{EtOH}_3\text{DMSO}_2\text{THF}$ и два с DMSO_6 . Соединение **13** включает в себя две структуры с DMF_6 и DMF_4THF_2 сольватными лигандами. Структуры **9-13** значительно различаются по расстоянию между противоположными ионами меди: от 5,480 Å (для соединения **13**, рис. 10) до 5,928 Å (для соединения **12**, рис. 11). Дополнительной особенностью **12** является инкапсуляция молекулы воды во внутреннюю полость каркаса. При этом известно, что гексаядерные силсесквиоксаны практически не проявляют склонности к

инкапсулированию, за исключением одного примера «улавливания» аниона хлора⁹ **12a** (рис. 11, справа). Необходимо отметить, что наличие Cl⁻ в полости призмы приводит к сужению каркаса, а в случае соединения **12** происходит его расширение. Важно, что инкапсулирование молекулы воды в **12** приводит к формированию структуры Cu₆, в то время как в ранних работах было отмечено, что в присутствии пиридиновых лигандов образуются структуры Cu₅¹⁰. Таким образом, присутствие воды в сольватной системе, используемой для кристаллизации **12**, изменяет нуклеарность каркаса с Cu₅ на Cu₆.

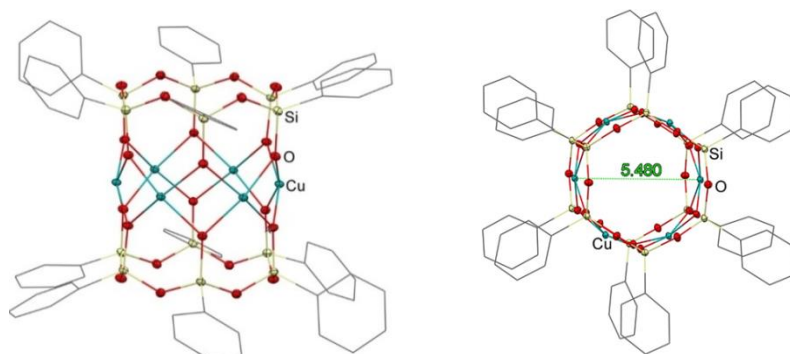


Рисунок. 10. Слева: вид сбоку призматических каркасов **9-13**; справа: вид сверху на призматические структуры **9-13**, показывающий кратчайшее расстояние Cu-Cu (показано на примере **13**). Молекулы сольватов, а также атомы водорода не показаны для наглядности.

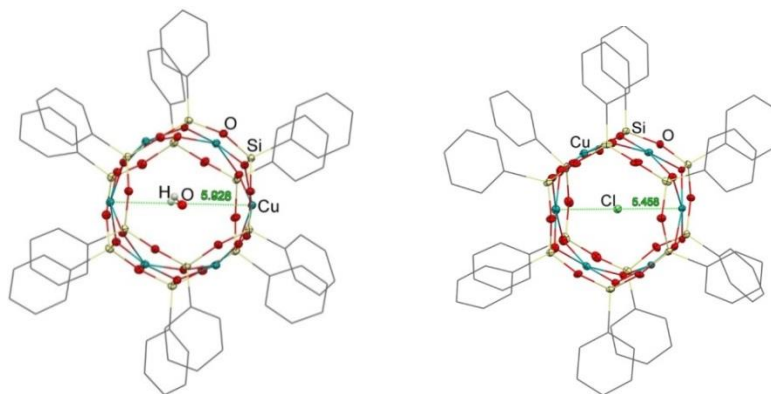


Рисунок. 11. Слева: вид сверху каркас **12** с наибольшим расстоянием Cu-Cu среди **9-13**; справа: вид сверху на структуру **12a**¹¹. Молекулы сольватов, а также атомы водорода не показаны для наглядности

Далее были проведены параллельные синтезы Cu-фенилсилесквиоксанов по аналогичной схеме, но при более высоких температурах (рис. 12). Были получены три каркасных соединения [(Ph₆Si₆O₁₂)₂(PrCOO)₄Cu₈(EtOH)₂(C₄H₆O₂)₃] **14** с выходом 14%, [(Ph₆Si₆O₁₂)₂(PrCOO)₄Cu₈(BuOH)₂(DMSO)₄(H₂O)₂] **15** с выходом 11% и [(Ph₄Si₄O₈)₂(HCOO)₄Cu₆(Py)₄] **16** с выходом 12%. Все эти соединения включают в качестве структурных компонент продукты окисления растворителей, использовавшихся при синтезе (бутанола, тетрагидрофурана и метанола, соответственно). Таким образом, очевидно, что повышенные температуры способствуют протеканию окислительных процессов. Также вероятно, что ионы меди, присутствующие в растворе, катализируют эти процессы. Соединения **15** и **16** относятся к тому же призматическому семейству, что и структуры **9-13**, и представляют собой октаядерные силесквиоксаны с гексазвенными циклическими лигандами (рис.13; слева **14** и справа **15**). Однако лиганды в **14-15** имеют более эллиптическую форму, чем в случае **9-13** (рис. 14; слева **14** и справа **15**). Четыре бутиратных фрагмента координируют внешние ионы меди, тем самым сохраняя электронейтральность всей структуры. Интересно, что тетрагидрофуран, присутствующий в реакционной среде при синтезе **14**, также претерпевает превращение в γ-бутиролактон, который затем участвует в координации ионов меди. Принимая во внимание тот факт, что строение соединения **15** практически не искажено по сравнению с **14**, можно сделать вывод, что принципиальную роль в самосборке обеих молекул играют ионы бутирата, а не γ-бутиролактона.

⁹ A.N. Bilyachenko et al. *Chem. - Eur. J.* **2015**, 21, 8758.

¹⁰ A.N. Bilyachenko et al. *J. Organomet. Chem.* **2018**, 867, 133.

¹¹ A.N. Bilyachenko et al. *Chem. - Eur. J.* **2015**, 21, 8758.

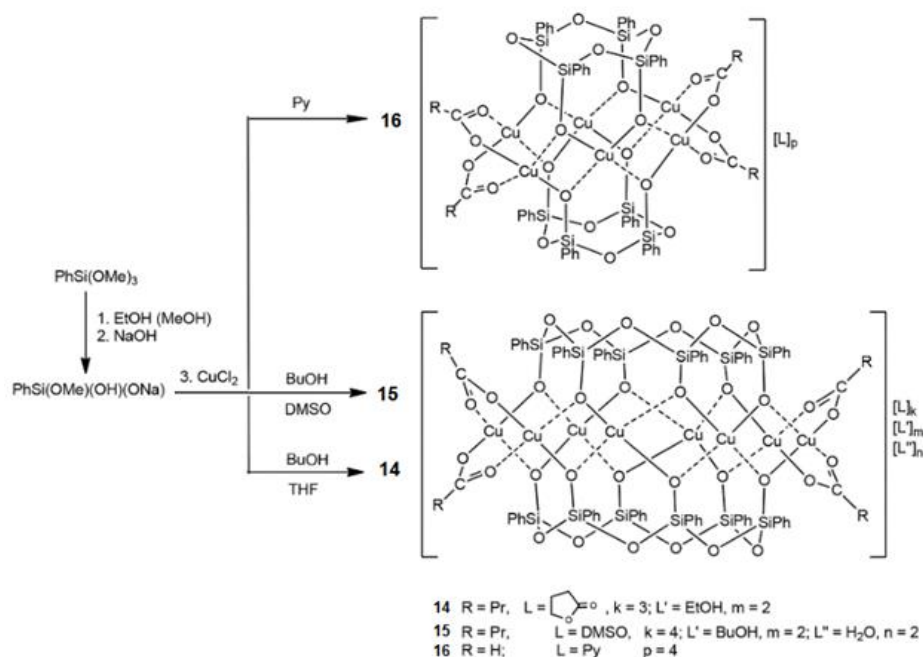


Рисунок. 12. Общая схема ненаправленного синтеза Cu_8 - **14**, **15** и Cu_6 - фенилсилсесквиоксанов **16** с *in situ* окисленными фрагментами в составе.

Нужно также отметить, что все три ранее описанных Cu_8 -силсесквиоксана показали склонность к инкапсуляции, например, пиразина или ацетата натрия¹².

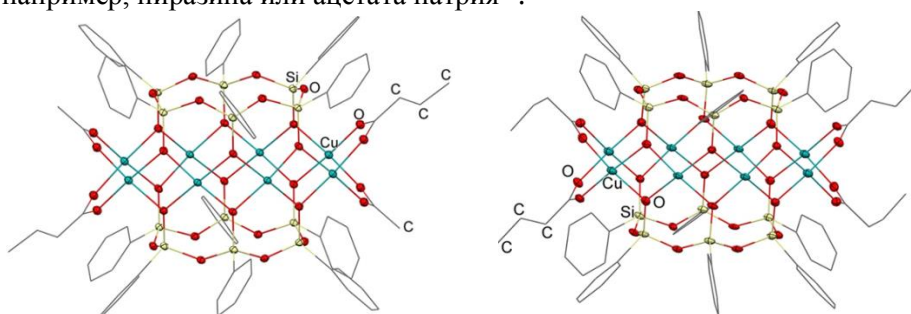


Рисунок. 13. Молекулярная структура (вид сбоку) Cu_8 -фенилсилсесквиоксанов **14** (слева) и **15** (справа). Координированные молекулы γ -бутиролактона, ДМСО, 1-бутанола и воды, а также атомы водорода не показаны для наглядности.

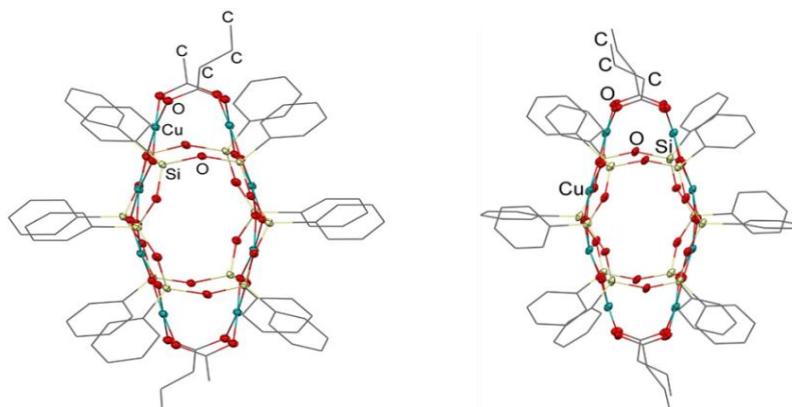


Рисунок 14. Молекулярная структура (вид сверху) Cu_8 -фенилсилсесквиоксанов **14** (слева) и **15** (справа). Координированные молекулы γ -бутиролактона, ДМСО, 1-бутанола и воды, а также атомы водорода не показаны для наглядности.

Однако несмотря на эту тенденцию, октаядерные каркасы **14-15** не содержат каких-либо инкапсулированных частиц, что объясняется очевидными стерическими ограничениями – самое

¹² A.N. Bilyachenko *et al. Cryst. Growth Des.* **2018**, 18, 2452.

большое расстояние Cu-Cu для «внутренних» ионов меди (находящихся в пределах поперечного сечения силсесквиоксановых лигандов) составляет только 5.384 Å для **14** и 5.596 Å для **15**. В случае соединения **16**, синтезированного из раствора метанола и закристаллизованного из пиридина (рис. 12 и 15), наблюдалось образование формиат-анионов, координирующих два противоположащих иона меди так же, как и для **14-15**. Примечательно, что нуклеарность комплекса **16** ниже (Cu_6), что сопровождается образованием меньших по размеру Si_4 -циклических лигандов (рис. 15). Ещё одной особенностью в строении **16** является наличие дополнительной координации между молекулами пиридина и четырёх «внешних» ионов меди, находящихся вне пределов поперечного сечения силсесквиоксановых лигандов, в то время как **14-15** наблюдается только O-координация ионов Cu^{II} .

Для дальнейшего исследования влияния сольватов на синтез Cu-силсесквиоксанов был выбран 1,4-диоксан. Ранее были описаны металлосилсесквиоксаны с диоксановыми лигандами, однако в отличие от этих работ нами было обнаружено, что более жёсткие условия синтеза способствуют полному удалению силсесквиоксановой компоненты (рис. 16). В результате были получены три комплекса: $\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})_2$ **17** с выходом 7%, $\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})(\text{HCOO})(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ **18** с выходом 10%, $\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO})(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2$ **19** с выходом 11%.

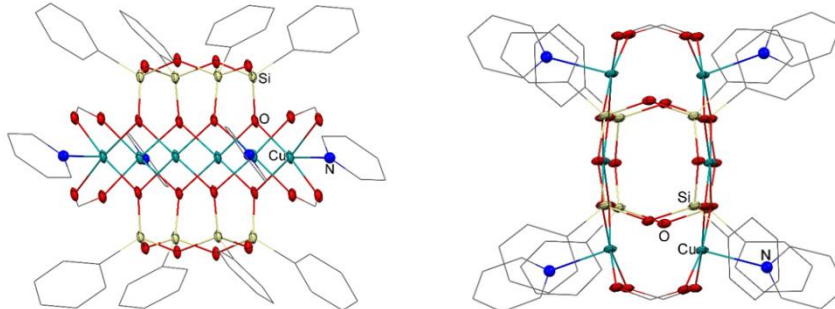


Рисунок 15. Вид сбоку **16** (слева) и сверху (справа). Непосредственно не связанные с каркасом сольваты, а также атомы водорода не показаны для наглядности.

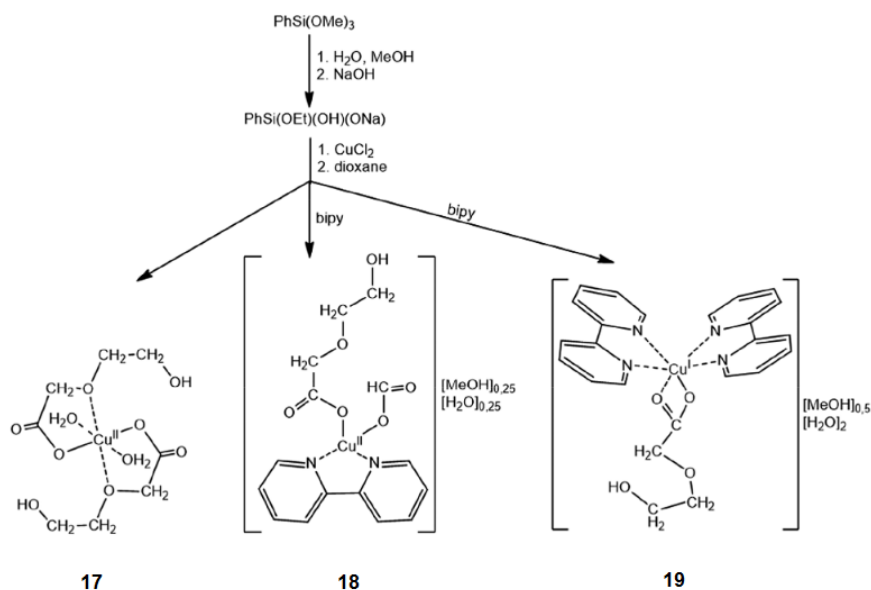


Рисунок 16. Общий метод синтеза мооядерных комплексов **17-19**, содержащих окисленные 1,4-диоксановые фрагменты.

Для формирования **18-19** было применено дополнительное комплексообразование с 2,2'-бипиридином. Особенностью соединений **17-19** является наличие окисленных производных 1,4-диоксана (гидроксикарбоновых кислот), которые координируют ионы меди с образованием мооядерных координационных соединений. Координация ионов $\text{Cu}(\text{II})$ происходит таким образом, что самосборка медного силсесквиоксана становится невозможной, вместо этого образуется соединение **17** с гексакоординированными ионами меди. В присутствии же дополнительного N,N-лиганда (2,2'-бипиридина) были получены комплексы **18-19** с более сложными структурами. «Двойное окисление» диоксана и метанола приводит к гетеролептическому соединению **18** с пентакоординированными ионами меди, в результате чего μ -мостиковые формиатные лиганды способствуют образованию 1D координационного полимера в форме «зигзагообразной» цепи. Дополнительные межцепочечные

взаимодействия этого соединения реализуются через π - π стэкинг-взаимодействия между бипиридиновыми лигандами. Соединение **19** было синтезировано по аналогии с **18** при варьировании стехиометрических соотношений реагентов. Как и **18**, координационное соединение **19** образует надмолекулярную структуру за счёт π - π стэкинг-взаимодействий между бипиридиновыми лигандами.

В дальнейшем был проведён целенаправленный синтез комплексов меди с сил- и гермесквioxановыми лигандами с использованием двух типов реагентов – ацетата меди (в случае метилсилесквioxана) и формиата меди (в случае фенилгермесквioxана). В результате были выделены гексаядерные каркасы $[(\text{Me}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{MeCOO})_4\text{Cu}_6(\text{DMF})_4] \cdot \text{DMF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ **20** с выходом 59% и $[(\text{Ph}_4\text{Ge}_4\text{O}_8)_2(\text{HCOO})_4\text{Cu}_6(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF}$ **21** с выходом 54% (рис. 17). Соединения **20-21** имеют геометрию, схожую с описанной для комплекса **16**. Вероятно, это связано со смешанными (N-, O-) типами координации ионов меди во всех трёх соединениях (в роли пиридина в **16** выступают молекулы ДМФА в **20-21**).

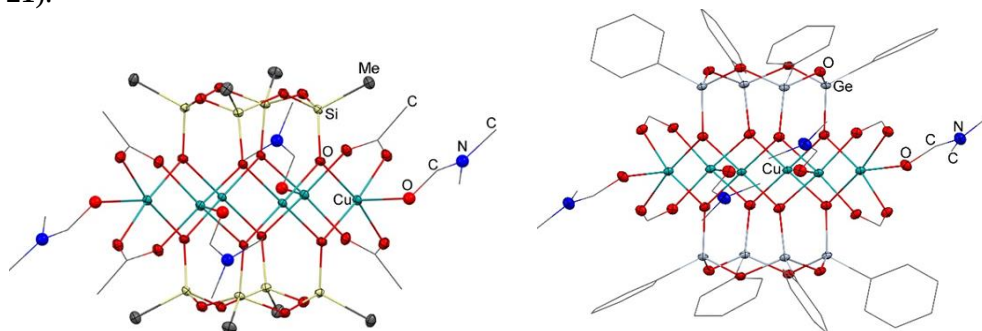


Рисунок 17. Вид сбоку на молекулярную структуру **20** (слева) и **21** (справа). Непосредственно не связанные с каркасом сольваты, а также атомы водорода не показаны для наглядности.

Затем была исследована возможность использования CsOH и RbOH в качестве исходных реагентов для получения фенилсилесквioxанатов. Учитывая, что коммерчески доступные гидроксиды цезия и рубидия содержат ~50% воды, представлялось проблемой при получении фенилзамещенных металлосилесквioxанов возможное образование нерастворимых осадков. Чтобы избежать этого, взаимодействие фенилсилесквioxаната цезия и хлорида меди(II) проводили в системе 1-бутанол/толуол, которая позволяет произвести азеотропную отгонку воды (рис. 18). В результате синтеза было получено соединение $[(\text{PhSiO}_{1.5})_2(\text{CsO}_{0.5})_2]_x \cdot \{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2(\text{Cu})_4(\text{Cs})_4(\text{BuOH})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_{6.5}\}_n \cdot n\text{BuOH}$ **22** с выходом 18 %.

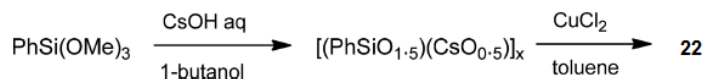


Рисунок 18. Общая схема синтеза Cu_4Cs_4 -фенилсилесквioxана **22**, включающая стадию азеотропной отгонки воды.

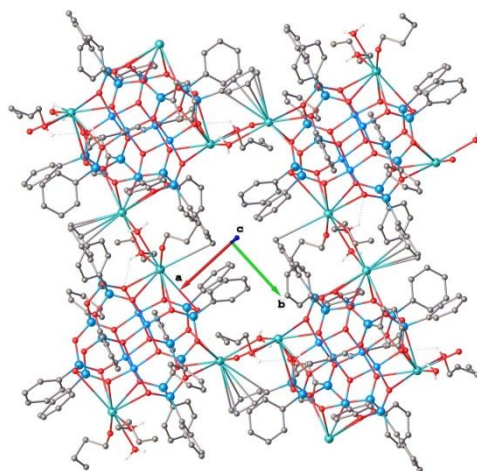


Рисунок 19. Структура 2D координационного полимера **22** (непосредственно не связанные с каркасом сольваты, а также атомы водорода не показаны для наглядности). Цветовой код: Cu – голубой цвет, O – красный, C – серый, Cs – бирюзовый, Si – синий.

Соединение **22** относится к «сэндвичевому» типу геометрии, в структуру которого входят два шестичленных циклических силесквиоксанных лиганда, координирующих центральное ядро Cu_4O_4 . Четыре иона цезия в **22** расположены попарно в аксиальном и экваториальном положениях по отношению к каркасу, что обеспечивает формирование 2D координационного полимера (рис. 19). Соседние молекулы связаны через ромбовидные звенья Cs_2O_2 между аксиальными и экваториальными ионами Cs, в которых атомы O принадлежат либо молекулам воды, либо бутанола. Большой размер ионов Cs способствует реализации металлоценовых $\text{Cs} \cdots \pi$ -взаимодействий между ионами цезия и фенильными группами соседних каркасов. Важной особенностью является присутствие молекул воды, координирующих каркасную структуру **22**. Это означает, что после азеотропной отгонки воды формирование кристаллической структуры **22** потребовало поглощение необходимого количества воды из атмосферы для заполнения координационной сферы ионов цезия. Таким образом, очевидно, что образование фенилобрамленных металлосилесквиоксанов возможно и из растворов, содержащих 50% водн. CsOH. Это позволило перейти к функциональной схеме синтеза с использованием этанола в качестве базового растворителя и варьированию природы дополнительных сольватов. Этот удобный подход позволил синтезировать четыре медьцезийсилесквиоксанных координационных полимера: $[\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2(\text{Cu})_4(\text{Cs}_{0.5})_4(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ **23** с выходом 45%, $[(\text{PhSiO}_2)_{12}(\text{Cu})_4(\text{Cs})_4(\text{DMF})_3(\text{BuOH})]_n \cdot 0.5n\text{DMF}$ **24** с выходом 37%, $[(\text{PhSiO}_2)_{12}(\text{Cu})_4(\text{Cs})_4(\text{DMSO})_5]_n$ **25** с выходом 22% и $[(\text{PhSiO}_2)_{12}(\text{Cu})_4(\text{Cs})_4(\text{DMSO})_2(\text{EtOH})_{3.5}]_n \cdot n\text{EtOH}$ **26** с выходом 28% (рис. 20 и 21).

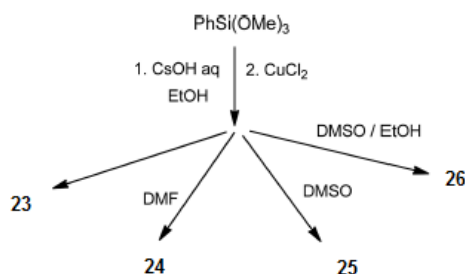


Рисунок 20. Общая схема синтеза Cu_4Cs_4 -фенилсилесквиоксанов **23-26**.

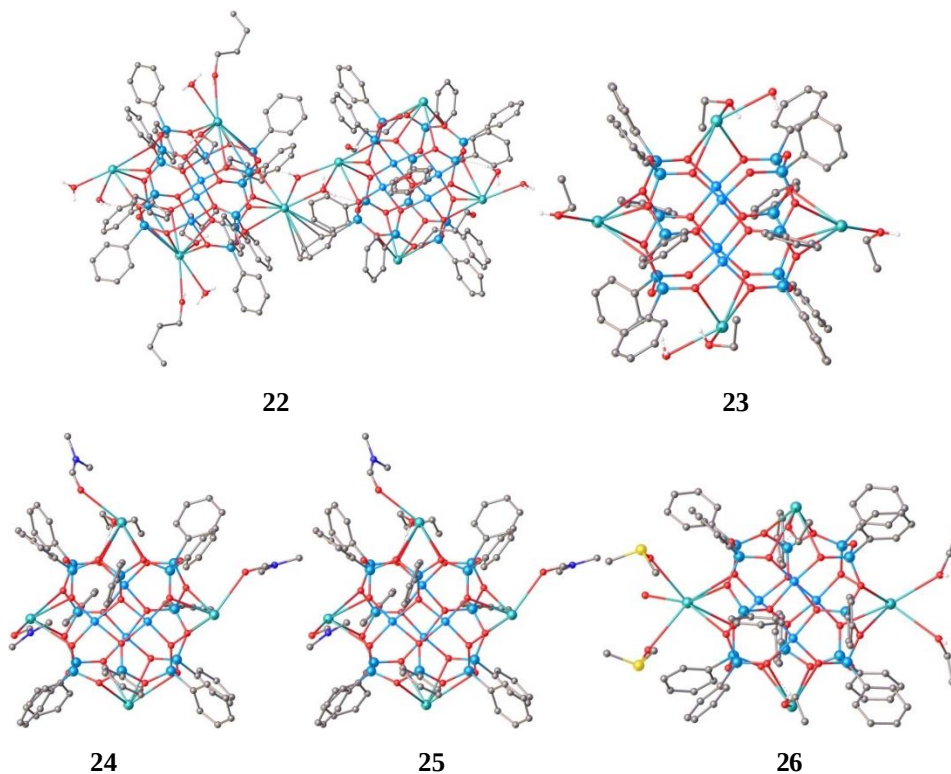


Рисунок 21. Два типа каркасов Cu_4Cs_4 в **22-26** с заслонённой конфигурацией (**22** и **23**, верхний ряд) и заторможенной конфигурацией (**24-26**, нижний ряд) Cu_2O_2 (все атомы водорода и разупорядоченные фрагменты не показаны для наглядности. Cu – голубой цвет, O – красный, C – серый, Cs – бирюзовый, Si – синий, S – жёлтый).

Нуклеарность соединений **23-26** аналогична структуре **22**, при этом по типу молекулярной архитектуре соединения относятся к двум различным группам. Каркас **23** с лигандами EtOH/H₂O относится к «сэндвичевому» типу, подобному **22**, и включающему два лиганда состава (PhSiO₂)₆. Соединения **24-26** с дополнительными лигандами-сольватами (DMF/BuOH в случае **24**, DMSO в случае **25** и **26**) относятся к глобулярному типу геометрии, включающему один крупный силсесквиоксанный лиганд (PhSiO₂)₁₂. Это структурное различие также влияет на тип расположения атомов меди в оксокластере Cu₄O₄: пары фрагментов Cu₂O₂ имеют заслонённую конфигурацию в соединениях **22** и **23**, и заторможенную конфигурацию в **24**, **25** и **26** (рис. 21). Все полученные соединения **22-26** образуют структуры координационных полимеров: **22** – 2D, **23** – 3D, **24** – 2D, **25** – 2D, **26** – 1D.

При переходе к RbOH были синтезированы три первых примера рубидийсилсесквиоксанов - координационные полимеры $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_4(\text{Rb})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n \cdot 2n\text{EtOH}$ **27** с выходом 41%, $[(\text{PhSiO}_2)_{12}(\text{Cu})_4(\text{Rb})_4(\text{DMF})_4(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_{0.33}]_n \cdot n\text{EtOH}$ **28** с выходом 30% и **29** $[(\text{PhSiO}_2)_{12}(\text{Cu})_4(\text{Rb})_4(\text{DMF})_2(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ с выходом 26% (рис. 22 и 23). Соединение **27**, полученное из системы растворителей EtOH/H₂O аналогично Cs-содержащему предшественнику **23**, реализует сэндвичевый тип молекулярной архитектуры и те же принципы межкаркасного связывания – в цепи, слое, и наконец в 3D структуру. В свою очередь два ДМФА-содержащих продукта **28** и **29** (рис. 23) представляют собой глобулярный тип каркасных структур с аналогичными координационнополимерными 2D сетками.

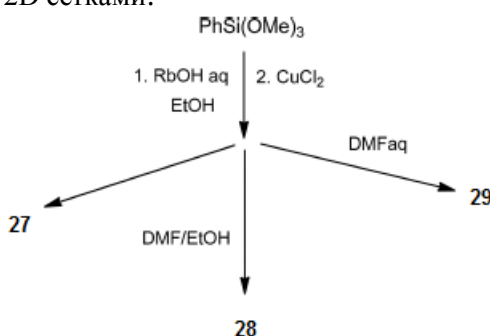


Рисунок 22. Общая схема синтеза Cu₄Rb₄-фенилсилсесквиоксанов **27-29**.

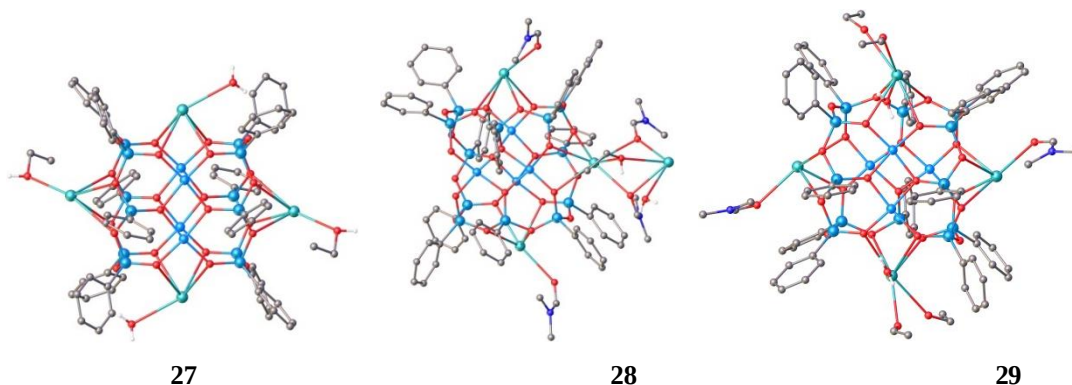


Рисунок 23. Два типа каркасов Cu₄Rb₄ в **27-29** с заслоненной (**27**) и заторможенной (**28**, **29**) конфигурациями Cs₂O₂ (все атомы водорода и разупорядоченные фрагменты не показаны для наглядности. Цветовой код: Cu – голубой цвет, O – красный, C – серый, Rb – бирюзовый, Si – синий).

2. Синтез и структура Mn-содержащих силсесквиоксанов.

Для синтеза Mn-силсесквиоксанных комплексов был выбран удобный подход, включающий в себя (i) щелочной гидролиз PhSi(OEt)₃ с последующим (ii) обменным взаимодействием промежуточных силоксанолятов [PhSi(O)ONa]_x с MnCl₂. Этот синтетический подход позволил выделить два различных типа каркасов (в случае синтеза **31** реакцию вели в присутствии 1,4-диоксана): $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Na}_6\text{O}_2(\text{EtOH})_9(\text{MeOH})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}] \cdot 2\text{EtOH}$ **30** с выходом 73%, $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Mn}^{\text{II}}_6\text{Cl}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Na}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{0.875}(\text{H}_2\text{O})_{5.125}] \cdot 0.75\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ **31** с выходом 60%.

Соединение **30** имеет геометрию асимметричного «сэндвича», ранее не наблюдавшуюся для марганецсилсесквиоксанов (рис. 24, слева). Два шестичленных лиганда (PhSiO₂)₆ координируют центральный металлсодержащий пояс Mn₄Na₄. Этот пояс включает два иона Mn^{II} и два иона Mn^{III}, которые образуют внутренний ромбовидный фрагмент. В свою очередь четыре иона натрия образуют внешний прямоугольный узел. Остальные ионы натрия располагаются в «краун-эфирных» позициях

над силсесквиоксановыми лигандами. 16 положительных зарядов (от двух ионов Mn(II) , двух ионов Mn(III) и шести ионов Na) не могут быть скомпенсированы 12 отрицательными зарядами (от двух $[\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12}]_6$ циклов). Дополнительные носители отрицательных зарядов в комплексе **30** – два инкапсулированных кислорода O^{2-} . Они реализуют искажённо тетраэдрическое окружение благодаря координации с тремя ионами марганца и одним ионом натрия. В результате ионы натрия в «краун-эфирных» позициях находятся в необычном искажённом гексагонально-бипирамидальном окружении, в то время как остальные ионы натрия обладают искажённой тетрагонально-пирамидальной координацией. Четыре иона марганца принимают типичную искажённо октаэдрическую ($[4+2]$ в случае Mn(III) и $[5+1]$ в случае Mn(II)) геометрию. Важно отметить, что комплекс **30** содержит ионы марганца в разных степенях окисления за счёт спонтанного окисления ионов Mn^{II} до ионов Mn^{III} .

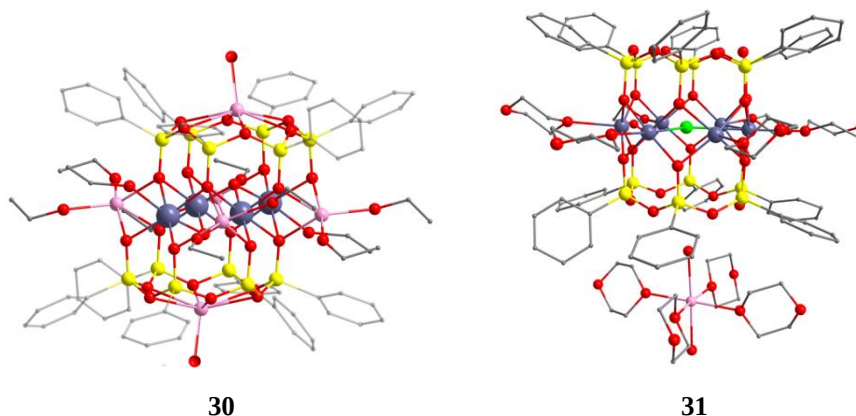


Рисунок 24. Молекулярная структура Mn_4Na_6 -фенилсилсесквиоксана **30** (слева) и Mn_6 -фенилсилсесквиоксана **31** (справа). Цветовой код: O – красный, Si – жёлтый, Na – розовый, Mn – тёмно-синий, Cl – зелёный.

Непосредственно не связанные с каркасом сольваты, а также атомы водорода не показаны для наглядности.

В отличие от синтеза **30**, диоксансодержащее соединение **31** было получено в условиях полного замещения ионов натрия силинолята $[\text{PhSi}(\text{O})\text{ONa}]_x$. Молекулярная структура **31** представляет собой призматический гексаядерный каркас (рис. 24, справа). Нужно отметить, что каркас **31** не содержит силинолятных фрагментов SiONa , которые способствуют агрегации координационных полимеров каркасных металлосилсесквиоксанов диоксановыми мостиками^{13,14}. Соединение **31** содержит только один (внешнесферный) ион натрия (в составе Na^+Cl^- фрагмента), а хлорид-анион инкапсулирован во внутреннюю полость каркаса. Хлорид-анион расположен практически равноудаленно от всех ионов марганца (2.808(6)-3.007(8) Å), что приводит к реализации ими искажённо октаэдрической $[4+2]$ координационной геометрии.

Специфическая октаэдрическая координация иона натрия молекулами диоксана и воды способствует формированию 1D надмолекулярной структуры **31** (рис. 25) за счёт водородных связей между координированными молекулами воды и атомами кислорода силсесквиоксановых лигандов.

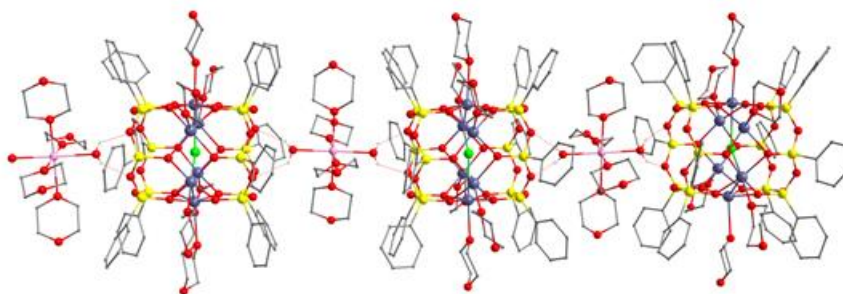


Рисунок 25. Фрагмент 1D координационного полимера **31**. Цветовой код: O – красный, Si – жёлтый, Na – розовый, Mn – тёмно-синий, Cl – зелёный. Атомы водорода не показаны для наглядности.

Для расширения ряда марганецсилсесквиоксанов были проведены исследования влияния донорных хелатирующих лигандов – N,N-лигандов. На первом этапе в качестве азотсодержащего лиганда был использован 1,10-фенантролин. Дополнительная возможность настройки этого синтеза заключается в варьировании загрузки 1,10-фенантролина (рис. 26). В результате были выделены

¹³ A.N. Bilyachenko et al. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 12935.

¹⁴ A.N. Bilyachenko et al. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 12751.

следующие каркасные соединения: $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Na}_2\text{Cl}(\text{Phen})(\text{Py})_2(\text{DMF})_{2.5}]\cdot 1\frac{1}{4}\text{DMF}$ **32** с выходом 60%, $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Cl}(\text{OH})(\text{Phen})_2(\text{DMF})_2]\cdot 2\frac{1}{3}\text{EtOH}$ **33** с выходом 48%, $[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{Phen})_4]\cdot 4\frac{1}{2}\text{DMF}$ **34** с выходом 39%. Соединение **32** (с сольватами ДМФА/пиридин) образует шестиядерный (Mn_4Na_2) каркас призматического типа с двумя шестичленными силсесквиоксанными лигандами (рис. 27). Соединение **32**, так же, как и **30**, содержит ионы марганца в различной степени окисления. Кроме того, координационное окружение ионов Mn^{III} октаэдрическое ($[4+2]$), в то время как ионы Mn^{II} имеют тригонально призматическую геометрию. Ионы натрия находятся в сильно искаженной октаэдрической ($[5+1]$) геометрии. Все эти факторы, как (i) различные степени окисления ионов Mn, (ii) присутствие ионов натрия в центральном металлооксидном поясе и (iii) инкапсулированный хлорид-ион, приводят к значительному искажению геометрии шестичленных силосановых циклов. Если для циклического фрагмента на основе Si_6 в **31** реализуется почти правильный шестиугольник – угол Si-Si-Si близок к 120° – то в случае **32** величины углов принципиально отличаются [$116.8(2)$ - $124.6(2)^\circ$] (рис. 27, справа).

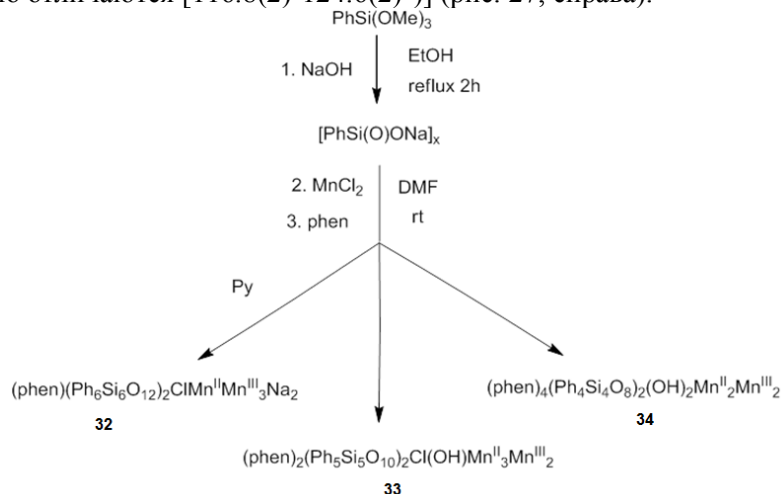


Рисунок 26. Общий метод получения комплексов фенилсилсесквиоксана марганца с фенантролином **32-34**. Сольватирующие лиганды не показаны для наглядности.

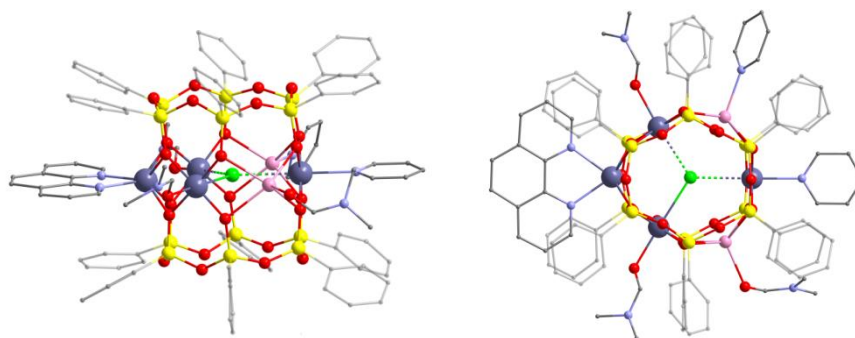


Рисунок 27. Молекулярная структура Mn_4Na_2 -фенилсилсесквиоксана **32** (слева); вид сверху **32** (справа). Цветовой код: O – красный, Si – жёлтый, Na – розовый, Mn – тёмно-синий, Cl – зелёный. Атомы водорода не показаны для наглядности.

При повышении загрузки 1,10-фенантролина наблюдали формирование ещё одного необычного типа металлосилсесквиоксана – соединения **33** (рис. 28). Этот каркас, как и **32**, обладает призматической геометрией с поясом Mn_5 , находящимся между двумя пятичленными силсесквиоксанными циклическими $(\text{PhSiO}_2)_5$ лигандами. Кроме того, комплекс **33**, как и **32**, содержит ионы металлов в различных степенях окисления – три иона Mn^{II} и два иона Mn^{III} . Примечательно, что в отличие от соединения **32** (с инкапсулированным хлоридом), в структуре **33** реализуется внешнесферное расположение Cl^- -аниона. Вместо этого внутренняя полость **33** занята частицей HO^- (рис. 28, справа). Примечательно, что в каркасе **33** отмечается та же особенность инкапсулирования, что и для комплекса **32** – инкапсулированная частица связана только с ионами Mn^{III} . В результате координационное окружение ионов Mn^{III} становится $[4+2]$ -октаэдрическим. В свою очередь, ионы Mn^{II} , координированные фенантролиновыми лигандами, характеризуются тригонально-призматической геометрией, а ион Mn^{II} , связанный с хлоридом, реализует тетрагонально-пирамидальную геометрию. Кроме того, в кристалле **33** наблюдается образование надмолекулярной

«димеризации» за счёт π - π стэкинг-взаимодействий 1,10-фенантролинов, принадлежащих соседним каркасам.

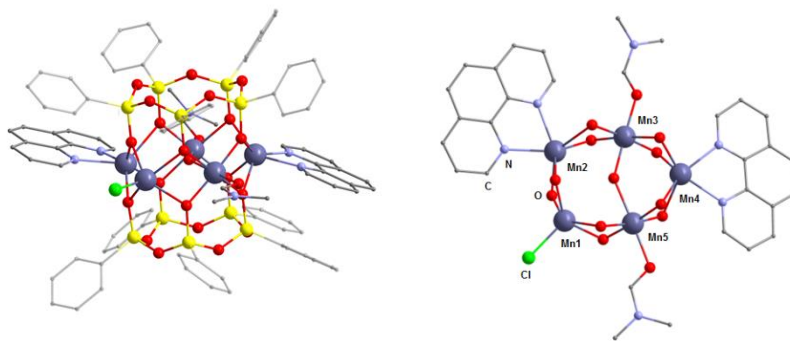


Рисунок 28. Молекулярная структура Mn_5 -фенилсилесквиоксана **33** (слева); вид сверху на ядро $\text{Mn}_5(\text{OH})\text{ClPhen}_2\text{DMF}_2$ соединения **33** (справа). Цветовой код: О – красный, Si – жёлтый, Na – розовый, Mn – тёмно-синий, Cl – зелёный. Атомы водорода не показаны для наглядности.

При ещё большем увеличении загрузки 1,10-фенантролина было получено ещё одно нехарактерное для металлосилесквиоксанов соединение **34** (рис. 29, слева), которое содержит циклические четырёхчленные силесквиоксанные лиганды. Все ионы марганца соединения **34** характеризуются искаженной октаэдрической геометрией, в то время как их роль различна: ионы Mn^{III} играют роль «закрывающего агента», а ионы Mn^{II} выступают в качестве линкера между силесквиоксанными лигандами. Кроме того, подобно **33**, комплекс **34** образует димерные надмолекулярные «агрегаты» в результате π - π стэкинг-взаимодействий 1,10-фенантролинов между соседними каркасами.

При переходе к другому типу хелатирующего N,N-лиганда – 4,7-дифенил-1,10-фенантролину (батифенантролину) – был получен аналог соединения **35** – каркасный комплекс $[(\text{Ph}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{BPhen})_4] \cdot 4\frac{1}{2}\text{DMF}$ с выходом 40% (рис. 29, справа). Основным отличием этого соединения от **34** является дискретная структура, обусловленная стерическими затруднениями, вносимыми дополнительными фенильными группами батифенантролина.

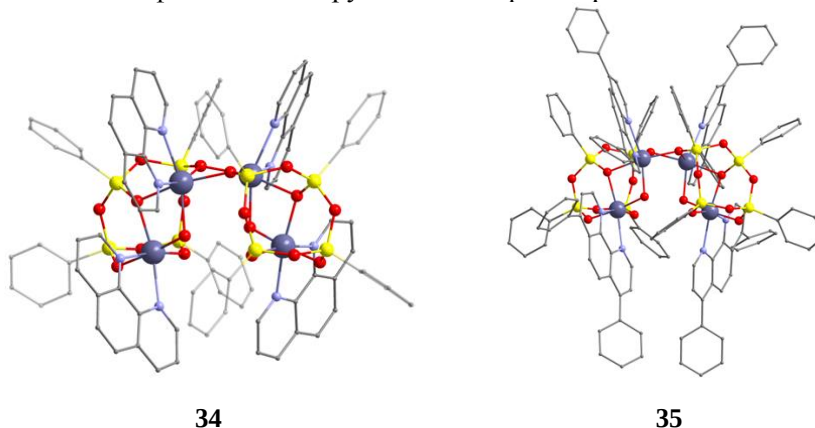


Рисунок 29. Молекулярные структуры Mn_4Phen_4 -фенилсилесквиоксана **34** (слева) и $\text{Mn}_4\text{Bphen}_4$ -фенилсилесквиоксана **35** (справа). Цветовой код: О – красный, Si – жёлтый, Na – розовый, Mn – тёмно-синий. Атомы водорода не показаны для наглядности.

3. Исследование каталитических свойств Cu-силесквиоксанов в реакциях окисления алканов и спиртов

На следующем этапе была исследована каталитическая активность ряда полученных медьсодержащих силесквиоксанов в гомогенных процессах окисления алканов и спиртов. Комплексы $[(\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24})\text{Cu}_4\text{Na}_4(\text{phen})_4] \cdot (\text{THF})_8$ **1**, $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{11})(\text{Ph}_6\text{Si}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_2)\text{Cu}_5(\text{phen})_3] \cdot (\text{DMF})_2$ **2**, $\{[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_7)(\text{OH})(\text{O})_3]_2\text{CuEn}_2\}_4 \cdot \{\text{CuEn}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Na}_2\text{EtOH}_6\}_4^+$ **7**, $[(\text{Me}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{MeCOO})_4\text{Cu}_6(\text{DMF})_4] \cdot \text{DMF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ **20** и $[(\text{Ph}_4\text{Ge}_4\text{O}_8)_2(\text{HCOO})_4\text{Cu}_6(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF}$ **21**, $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_4(\text{Cs}_{0.5})_4(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})\}_n$ **23** и $\{[(\text{PhSiO}_2)_6]_2(\text{Cu})_4(\text{Rb})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n \cdot 2n\text{EtO}$ **27** были протестированы как катализаторы окисления циклогексана 50% водным раствором H_2O_2 в мягких условиях (температура 50–60 °C) в MeCN как с использованием сокатализатора (HNO_3 или $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$), так и без сокатализатора (рис. 30). Выходы продуктов окисления (циклогексанона **Б** и циклогексанола **В**) после восстановления

образующегося циклогексилгидропероксида **A** трифенилфосфином (метод Шульпина¹⁵) составили 12–45% (рис. 30).

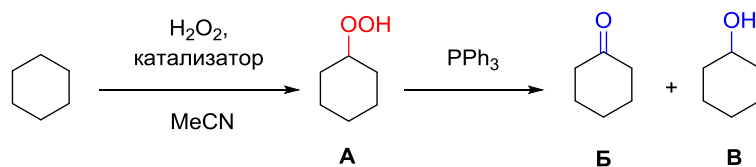


Рисунок 30. Схема окисления циклогексана H_2O_2 в присутствии катализаторов **1**, **2**, **7**, **20**, **21**, **23**, **27**.

Стоит отметить, что выход в 45%, достигнутый при использовании **27**, является одним из наиболее высоких значений, полученных при катализируемом комплексами металлов окислении циклогексана H_2O_2 , в то время как выходы обычно не превышают 5–20 %^{16,17}.

Кроме того, катализаторы $[(\text{Ph}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{PrCOO})_4\text{Cu}_8(\text{EtOH})_2(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_3]$ **14**, $[(\text{Me}_4\text{Si}_4\text{O}_8)_2(\text{MeCOO})_4\text{Cu}_6(\text{DMF})_4] \cdot \text{DMF} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ **20** и $[(\text{Ph}_4\text{Ge}_4\text{O}_8)_2(\text{HCOO})_4\text{Cu}_6(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF}$ **21** были протестированы в реакции окисления H_2O_2 на примере других циклоалканов (C_5 , C_7 , C_8). Наибольшие выходы продуктов окисления были получены для циклогептана и циклооктана при использовании **21** (26% и 25% соответственно).

В дальнейшем комплексы **1**, **2** и **27** были использованы в качестве катализаторов окисления спиртов (концентрация спирта – 0.5 М) в присутствии водного раствора *трет*-бутилгидропероксида (Т-HYDRO, 1.5 М) в MeCN (температура 50 °С, концентрация катализаторов – 5×10^{-4} М, 10 ч) до соответствующих кетонов. 1-фенилэтанол может быть окислен в присутствии **1** и **2** в ацетофенон с высокими выходами после обработки PPh_3 (90% и 92% соответственно). Циклогексанол и гептанол-2 менее эффективно окисляются при использовании **1** и **2**. Комплекс **27** при тех же параметрах реакции даёт следующие выходы кетонов: ацетофенон – 80%, циклогексанон – 56%, 2-гептанон – 44%.

4. Исследование каталитических свойств Cu-силсесквиоксанов в реакции окислительного гидрокарбоксилирования циклоалканов

Комплексы $[\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2(\text{Cu})_4(\text{Cs}_{0.5})_4(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ **23** и $[\{(\text{PhSiO}_2)_6\}_2(\text{Cu})_4(\text{Rb})_4(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n\text{EtO}$ **27** были протестированы как катализаторы реакции гидрокарбоксилирования циклоалканов. Схема реакции заключается во взаимодействии циклоалкана C_nH_{2n} с монооксидом углерода (под давлением 20 атм), воды как источника гидроксил-анионов и пероксодисульфата калия в качестве окислителя. Это приводит к удлинению углеродной цепи с образованием $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ как основного продукта реакции. В результате каталитического скрининга было показано, что **27** имеет бóльшую активность, чем **23** (табл. 1). В реакцию могут быть введены C_5 – C_8 циклоалканы (циклопентан, циклогексан, циклогептан и циклооктан) и выход соответствующих C_6 – C_9 циклоалканкарбоксильных кислот достигает 38% (табл. 1). Побочная реакция – образование спиртов и кетонов за счёт частичного окисления циклоалкана – происходит лишь в незначительной степени.

Таблица 1. Cu-катализируемое гидрокарбоксилирование циклоалканов C_5 – C_8

Циклоалкан	Cu-катализатор	Выход (%)			
		Циклоалканкарбоксильная кислота	Кетон	Спирт	Суммарный выход
C_5H_{10}	27	26.4	2.2	0.6	29.2
C_6H_{12}	27	37.8	1.4	0.5	39.7
C_7H_{14}	27	22.4	8.2	3.4	34.0
C_8H_{16}	27	8.9	9.4	6.0	24.3
C_5H_{10}	23	26.2	2.2	0.9	29.3
C_6H_{12}	23	35.7	1.1	0.3	37.1

¹⁵ G. Olivo et al. *Adv. Synth. Cat.* **2016**, 358, 843.

¹⁶ A.N. Bilyachenko et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 15360.

¹⁷ I. Garcia-Bosch et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 12873.

5. Исследование каталитических свойств Cu-силсесквиоксанов в реакции C-O арилирования Чана-Эванса-Лама

Соединения $(\text{Ph}_8\text{Si}_8\text{O}_{15})(\text{Cu})_3(\text{TMEDA})_2(\text{MeCN})_3$ **3** и $(\text{Me}_6\text{Si}_6\text{O}_{12})_2(\text{Cu})_6(\text{Py})_6\text{TMEDA}$ **4**, содержащие лиганд TMEDA, были исследованы в катализе О-арилирования бензойных кислот фенилбороновыми кислотами по Чану-Эвансу-Ламу. Для расширения круга тестируемых катализаторов также были взяты $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и Cu^{II} -силсесквиоксан $[\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{24}\text{Cu}_4\text{Na}_4] \cdot (\text{dppmO}_2)_2 \cdot (\text{PhMe})_4 \cdot (\text{EtOH})_4$ **4a**¹⁸ (рис. 31, слева), содержащий окисленную форму 1,1-бис-(дифенилфосфино)метана (dppmO_2).

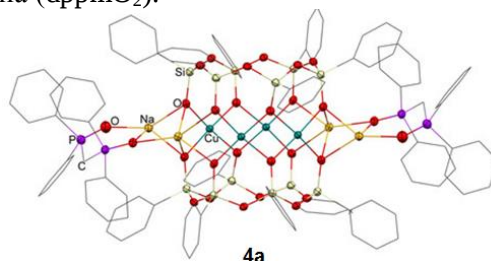


Рисунок 31. Молекулярная структура комплекса Cu^{II} -силсесквиоксана **4a** с dppmO_2 . Цветовой код: O – красный, Si – жёлтый, Na – тёмно-жёлтый, P – фиолетовый, Cu – бирюзовый. Атомы водорода и не связанные непосредством с каркасами сольваты не показаны для наглядности.

Реакции активируемого микроволновым излучением взаимодействия бензойной кислоты **36** и фенилбороновой кислоты **37** проводили в течение 40 мин с использованием ди-трет-бутилпероксида ($t\text{-BuO}_2$) (в качестве окислителя), и пиридина (в качестве основания) при 130 °C в растворе ацетонитрила. В результате было установлено, что наибольший выход сложного эфира **38** составляет 84% при загрузке 20 мол. % $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 3.5 экв. пиридина при почти полной конверсии **36** (рис. 32). При переходе к каркасам **3**, **4** и **4a** было отмечено, что наибольшую активность продемонстрировал Cu^{II} -силсесквиоксан **4a** (15 мол. % в пересчёте на Cu), при этом удалось снизить загрузку пиридина до 1 экв. (рис. 32).

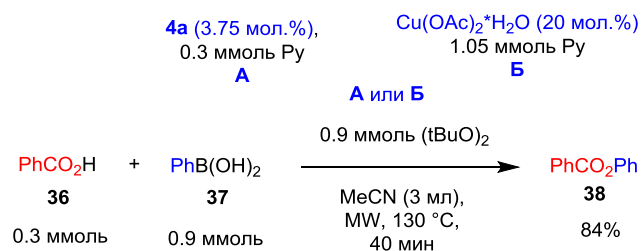


Рисунок 32. Схема О-арилирования бензойной кислоты **36** в условиях реакции Чана-Эванса-Лама.

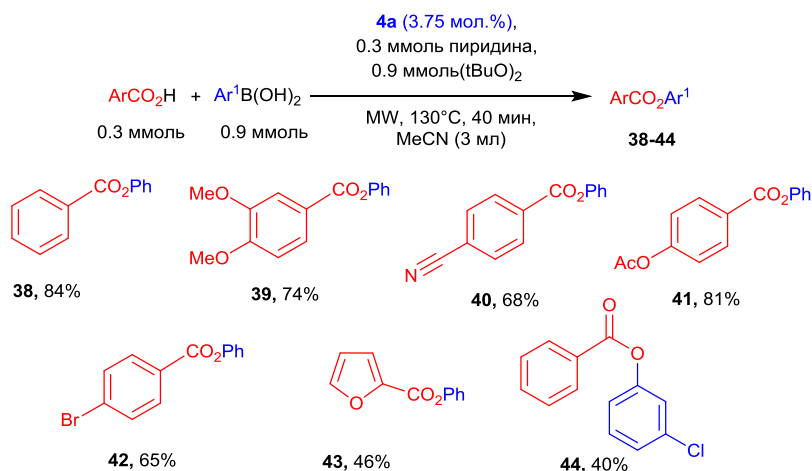


Рисунок 33. Скрининг каталитической активности **4a** с различными замещёнными бензойными кислотами и арилбороновыми кислотами. Выходы продуктов соответствуют выделенным чистым соединениям из реакционной смеси.

¹⁸ A.N. Kulakova et al. *Catalysts* **2019**, 9, 154.

Затем был проведён каталитический скрининг соединения **4a** в реакции О-арилрования по Чану-Эвансу-Ламу с использованием различных бензойных и арилбороновых кислот (рис. 33). Использование 3,4-диметоксибензойной кислоты даёт соответствующий эфир **40** с выходом 74%. Для субстратов с электроноакцепторными группами, такими как циано и ацетат, реакция также оказалась эффективной, с выходом сложных эфиров **46** и **47** 68% и 81% соответственно (рис. 33). Использование 4-бромбензойной кислоты даёт соответствующий эфир **43** с выходом 65%. Интересно, что, несмотря на жёсткие условия реакции (130°C, (t-BuO)₂), сложный эфир **44**, содержащий чувствительное фурановое кольцо, был получен с выходом 46%. Наконец, замена фенилбороновой кислоты на 3-хлорфенилбороновую кислоту даёт соответствующий эфир **45** с выходом 40%.

6. Исследование каталитических свойств Мп-силсесквиоксанов в реакции окислительного амидирования спиртов и альдегидов

Оценку каталитических свойств Мп-силсесквиоксанов проводили в реакции между бензиловым спиртом **45** и гидрохлоридом циклогексиламина **46** в условиях, описанных ранее для Cu^{II}-силсесквиоксанов¹⁹ (рис. 34).

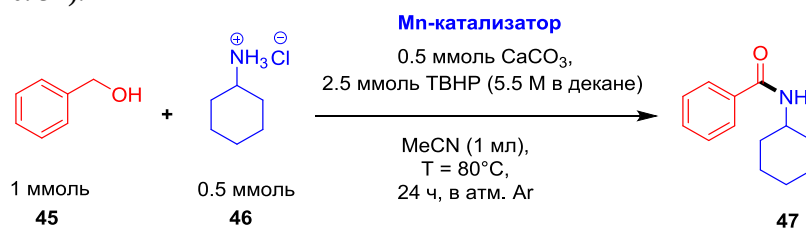


Рисунок 34. Схема реакции окислительного амидирования бензилового спирта **45** и гидрохлоридциклогексиламина **46** в присутствии различных Мп-силсесквиоксанов с образованием амида **47**.

Оптимизация загрузки катализаторов [(Ph₆Si₆O₁₂)₂Mn^{II}₂Mn^{III}₂Na₆O₂(EtOH)₉(MeOH)_{0.5}(H₂O)_{1.5}]·2EtOH **30**, [(Ph₆Si₆O₁₂)₂Mn^{II}₆Cl(C₄H₈O₂)₃(H₂O)₃][Na(C₄H₈O₂)_{0.875}(H₂O)_{5.125}]·0.75C₄H₈O₂ **31**, [(Ph₆Si₆O₁₂)₂Mn^{II}Mn^{III}₃Na₂Cl(Phen)(Py)₂(DMF)_{2.5}]·1¼DMF **32**, [(Ph₅Si₅O₁₀)₂Mn^{II}₃Mn^{III}₂Cl(OH)(Phen)₂(DMF)₂]·2⅓EtOH **33**, [(Ph₄Si₄O₈)₂Mn^{II}₂Mn^{III}₂(OH)₂(Phen)₄]·4½DMF **34** и [(Ph₄Si₄O₈)₂Mn^{II}₂Mn^{III}₂(OH)₂(BPhen)₄]·4½DMF **35** показала, что наибольшую каталитическую активность проявляют соединения **30** и **31** (при загрузке катализаторов в 5 мол.% в пересчёте на Mn), давая выход амида **47** 79% и 84% соответственно.

Затем была проверена каталитическая активность Мп-силсесквиоксана **30** на различных субстратах (рис. 35).

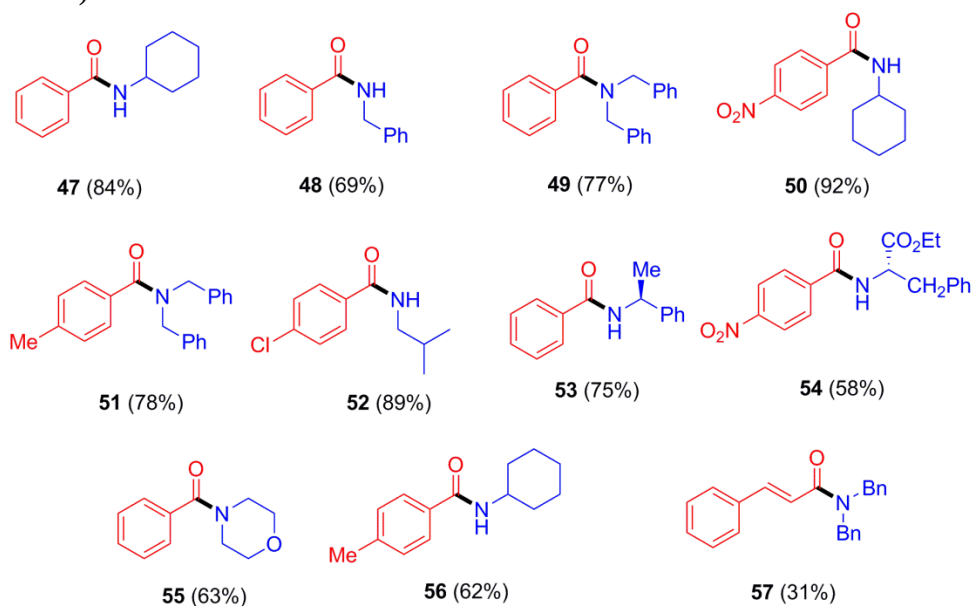


Рисунок 35. Синтезированные амиды **47-57**. В скобках указаны выходы выделенных амидов.

Было установлено, что бензиловый спирт **45** успешно реагирует с первичными и вторичными аминами с образованием амидов **48**, **49**, **53** и **55** со средними и хорошими выходами. Также реакция с аминами,

¹⁹ A.N. Bilyachenko et al. Chem. - Eur. J. 2015, 21, 8758.

содержащими электронодонорные группы, такие как Me-, Cl- в пара-положении, позволяет получить целевые амиды **51**, **52** и **56** с хорошими выходами. Реакция 4-нитрозамещенного бензильного спирта приводит к амидам **50** и **54** с отличным и средним выходами соответственно. Интересно, что неароматический спирт также может реагировать в этих условиях, давая **57** с выходом 31% (рис. 35).

Кроме того, представляло интерес выяснить, можно ли применить условия реакции ОА, катализируемой марганцем, к альдегидным субстратам. Были выбраны условия ОА в соответствии с методикой, первоначально разработанной для системы AgIO₃/CuI²⁰ (рис. 36). Низкая загрузка **30** (2.5 мол. % в пересчёте на Mn, или 0.625 мол. % **30**) даёт выход бензамида **47** с выходом 63% (рис. 37), который несколько ниже, чем в случае использования каталитической системы AgIO₃/CuI. Реакция с гидрохлоридбензиламином даёт хороший выход амида **48** (рис. 37), а замещённый бензильный спирт [(4-метилфенил)метанол **51a**] приводит к умеренному выходу амида **56** (рис. 37).

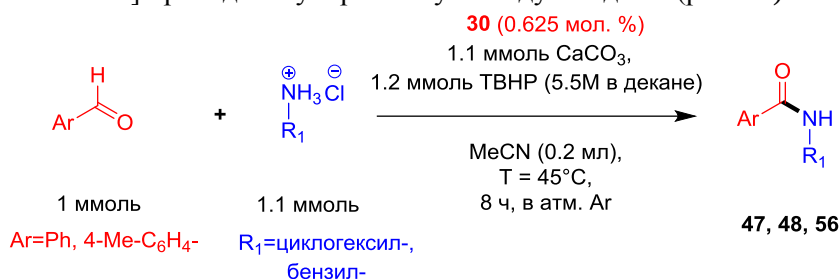


Рисунок 36. Синтез амидов из солей первичных аминов и альдегидов.

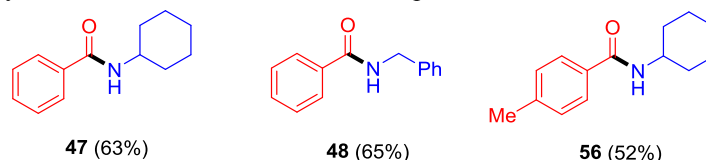


Рисунок 37. Синтезированные амиды **47**, **48** и **56** из солей первичных аминов и альдегидов. В скобках указаны выходы выделенных амидов.

Выводы:

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

²⁰ W.-J. Yoo, C.-J. Li. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13064.

Список работ, в которых изложен основной материал диссертации

Статьи в рецензируемых изданиях:

1. Astakhov, G. S. New Cu_4Na_4 - and Cu_5 -based phenylsilsesquioxanes. Synthesis via complexation with 1,10-phenanthroline, structures and high catalytic activity in alkane oxidations with peroxides in acetonitrile / G. S. Astakhov, M. M. Levitsky, A. A. Korlyukov, L. S. Shul'pina, E. S. Shubina, N. S. Ikonnikov, A. V. Vologzhanina, A. N. Bilyachenko, P. V. Dorovatovskii, Yu. N. Kozlov, G. B. Shul'pin // *Catalysts*. – **2019**. – Vol. 9. – № 9. – No. 701.
2. Astakhov, G. S. Cu(II) -silsesquioxanes as efficient precatalysts for Chan-Evans-Lam coupling / G. S. Astakhov, M. M. Levitsky, X. Bantreil, F. Lamaty, V. N. Khrustalev, Y. V. Zubavichus, P. V. Dorovatovskii, E. S. Shubina, A. N. Bilyachenko // *Journal of Organometallic Chemistry*. – **2020**. – Vol. 906. – No. 121022.
3. Astakhov, G. S. Coordination affinity of Cu(II) -based silsesquioxanes toward *N,N*-ligands and associated skeletal rearrangements: cage and ionic products exhibiting a high catalytic activity in oxidation reactions / G. S. Astakhov, A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky, L. S. Shul'pina, A. A. Korlyukov, Y. V. Zubavichus, V. N. Khrustalev, A. V. Vologzhanina, E. S. Shubina, P. V. Dorovatovskii, G. B. Shul'pin // *Inorganic Chemistry*. – **2020**. – Vol. 59. – № 7. – P. 4536–4545.
4. Astakhov, G. S. Cu_6 - and Cu_8 -cage sil- and germsesquioxanes: synthetic and structural features, oxidative rearrangements, and catalytic activity / G. S. Astakhov, M. M. Levitsky, Y. V. Zubavichus, V. N. Khrustalev, A. A. Titov, P. V. Dorovatovskii, A. F. Smol'yakov, E. S. Shubina, M. V. Kirillova, A. M. Kirillov, A. N. Bilyachenko // *Inorganic Chemistry*. – **2021**. – Vol. 60. – № 11. – P. 8062–8074.
5. Bilyachenko, A. N. Exploring cage-like organosilicon building blocks for the design of heterometallic Cu_4/M_4 architectures / A. N. Bilyachenko, G. S. Astakhov, A. N. Kulakova, A. A. Korlyukov, Y. V. Zubavichus, P. V. Dorovatovskii, L. S. Shul'pina, E. S. Shubina, N. S. Ikonnikov, M. V. Kirillova, A. Y. Zueva, A. M. Kirillov, G. B. Shul'pin // *Crystal Growth & Design*. – **2022**. – Vol. 22. – № 4. – P. 2146–2157.
6. Astakhov, G. S. Cage-like manganesilsesquioxanes. Features of synthesis, unique structure, and catalytic activity in oxidative amidations / G. S. Astakhov, V. N. Khrustalev, M. S. Dronova, E. I. Gutsul, A. A. Korlyukov, D. Gelman, Y. V. Zubavichus, D. A. Novichkov, A. L. Trigub, E. S. Shubina, A. N. Bilyachenko // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – **2022**. – Vol. 9. – № 17. – P. 4525–4537.

Тезисы конференций:

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

Астахов Григорий Сергеевич (Россия)

Синтез каркасных координационных соединений 3d-металлов на основе сесквиоксанных лигандов и их применение в катализе

В работе описаны подходы к синтезу каркасных медь- и марганецсодержащих сил- и гермсесквиоксанов, в том числе за счёт реакций комплексообразования с донорными N,N-лигандами (1,10-фенантролином, батофенантролином, этилендиамином, тетраметилэтилендиамином). Установлены закономерности образования супрамолекулярных ассоциатов каркасными металлосилсесквиоксанами. Полученные Cu^{II}-содержащие силсесквиоксаны демонстрируют высокую каталитическую активность в реакциях окислительной функционализации углеводородов и спиртов, в реакциях гидрокарбоксилирования C₅-C₈ циклоалканов и в реакции C–O арилировании бензойных кислот по Чану-Эвансу-Ламу. Марганецсодержащие силсесквиоксаны впервые показали каталитическую активность на примере реакции окислительного амидирования спиртов и альдегидов.

Astakhov Grigorii Sergeevich (Russian Federation)

Synthesis of 3d-metals cage-like coordination compounds based on sesquioxane ligands and their application in catalysis

The work describes approaches to the synthesis of cage-like copper- and manganese-containing sil- and germsesquioxanes, including methods of complexation with donor N,N-ligands (1,10-phenanthroline, bathophenanthroline, ethylenediamine, tetramethylethylenediamine). Regularities in the formation of supramolecular associates by cage-like metallasilsesquioxanes have been established. The obtained Cu^{II}-containing silsesquioxanes demonstrated high catalytic activity in the reactions of oxidative functionalization of hydrocarbons and alcohols, in the hydrocarboxylation reactions of C₅–C₈ cycloalkanes, and in the Chan-Evans-Lam reaction C–O arylation of benzoic acids. Manganese-containing silsesquioxanes have demonstrated catalytic activity in the model reaction oxidative amidation of alcohols and aldehydes.