

**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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2020**

Работа выполнена на кафедре неорганической химии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов» и в Институте Шарля Жерара (Университет Монпелье, Франция).

**Научные руководители:** **Хрусталёв Виктор Николаевич**,  
доктор химических наук, профессор РАН,  
заведующий кафедрой неорганической химии ФГАО ВО  
Российский университет дружбы народов  
**Биляченко Алексей Николаевич**  
кандидат химических наук,  
доцент кафедры неорганической химии ФГАО ВО Российский  
университет дружбы народов

**Официальные оппоненты:** **Леменовский Дмитрий Анатольевич**,  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий лабораторией координационных  
металлоорганических соединений Федерального  
государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Московский государственный  
университет имени М.В.Ломоносова»

**Соколов Максим Наильевич**,  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий лабораторией синтеза комплексных соединений  
Федерального государственного бюджетного учреждения  
науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева  
Российской академии наук

Защита диссертации состоится **22 декабря 2020 г. в 17 часов 00 минут** на заседании диссертационного совета ПДС 0200.002 Химические науки при ФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов по адресу: 117923, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, ауд. 708 (зал №2).

С авторефератом диссертации можно ознакомиться на сайте <http://dissovet.rudn.ru> и в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Е.Б. Маркова

## Общая характеристика работы

**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  $(REO_{1.5})_n$  ( $E = Si, Ge$ ). 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 ( $Cu(II)$ ,  $Fe(III)$ ), 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  $Cu(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Co(II)$  и  $Ni(II)$ , 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 силсекквиоксанов, содержащих ионы металлов с высокой магнитной анизотропией ( $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Fe(III)$ ), было отмечено проявление эффектов замедленной релаксации намагниченности (поведение спинового стекла). Развитие этого направления **актуально** для создания подходов к устройствам высокочастотного хранения информации. К началу нашего исследования в научной литературе отсутствовали данные о свойствах гермсекквиоксанов, проявляющих подобное поведение. 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:

- Разработка управляемых методов получения этих соединений (для получения комплексов, обладающих различной нуклеарностью, топологией каркасной архитектуры и типом супрамолекулярной организации);

- Исследование функциональных свойств каркасных металлосекквиоксанов (каталитических, магнитных, фотолюминесцентных).

**Научная новизна.** В работе впервые продемонстрирован потенциал широкого варьирования структур Cu(II)-содержащих сил- и гермесквиоксанов 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 никельгермесквиоксан и исследованы его необычные магнитные свойства (эффект спинового стекла). Впервые получен каркасный гермесквиоксан, включающий два типа ионов переходных металлов, Cu(II)/Fe(III), и показана его высокая каталитическая активность в гомогенных окислительных процессах – амидировании и C-H функционализации. Впервые описан тригетеролептический комплекс меди, содержащий три пары лигандов – гермесквиоксановые, 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 гермесквиоксанов в катализируемых окислительных реакциях амидирования и C-H 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)-гермесквиоксана 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 гермесквиоксановых 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 гермесквиоксановых комплексов в гомогенных окислительных процессах (амидировании и функционализации C-H соединений).

- Результаты исследования магнитных свойств Cu(II)-, Ni(II), Tb(III)- содержащих сил- и гермесквиоксановых 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  $\pi$ -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).

## Основное содержание диссертационной работы

**Во введении** обоснована актуальность тематики научного исследования.

**В обзоре литературы** проведен анализ опубликованных ранее работ, связанных с тематикой диссертационного исследования. Раздел состоит из двух частей, в первой рассмотрены каталитические свойства каркасных Cu- и Fe-содержащих сил- и гермесквioxанов, во второй рассмотрены магнитные и фотофизические свойства Cu-, Co-, Ni- и Ln-содержащих силсесквиоксанов. В заключении обзора сформулированы направление и задачи диссертационной работы.

**В обсуждении результатов** приводятся результаты синтетических, структурных, каталитических, магнитных и фотофизических исследований каркасных металлосил- и гермесквioxанов и обсуждаются особенности строения данных соединений и их влияние на функциональные свойства.

**В экспериментальной части** описаны методики синтеза, способы определения состава и строения полученных соединений, а также исследования их каталитических, магнитных и фотофизических свойств.

**В главе выводы** приведены результаты диссертационного исследования.

### Обсуждение результатов.

#### Глава 1. Особенности синтеза Cu-содержащих силсесквиоксанов

Для исследования возможности получения широкого круга медьсодержащих молекулярных архитектур (наиболее интересных как потенциальные катализаторы окислительных процессов) были изучены реакции самосборки, управляемые природой сольватирующих и координирующих лигандов. Кроме того, для оценки влияния стерических факторов, вносимых силсесквиоксановой матрицей, в качестве исходных реагентов использовали метил- и фенилзамещенные триалкоксисиланы.

#### 1.1. Медьметилсилсесквиоксаны

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

На первом этапе было исследовано влияние диметилсульфоксида (ДМСО), соединения, способного при формировании металлокомплексов выступать как O-, так и O,S-лиганд. В результате проведенного синтеза (рис. 1) с выходом 44% был получен первый пример девятиядерного силсесквиоксана - комплекс  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{18}(\text{CuO})_9]$  **1**. Одновременно, комплекс **1** — это первый пример силсесквиоксана, содержащего нечетное количество ионов меди. Соединение **1** характеризуется наличием металлоксидного пояса, координированного по принципу сэндвича двумя макроциклическими девятизвенными цисоидными лигандами состава  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_9]$ .

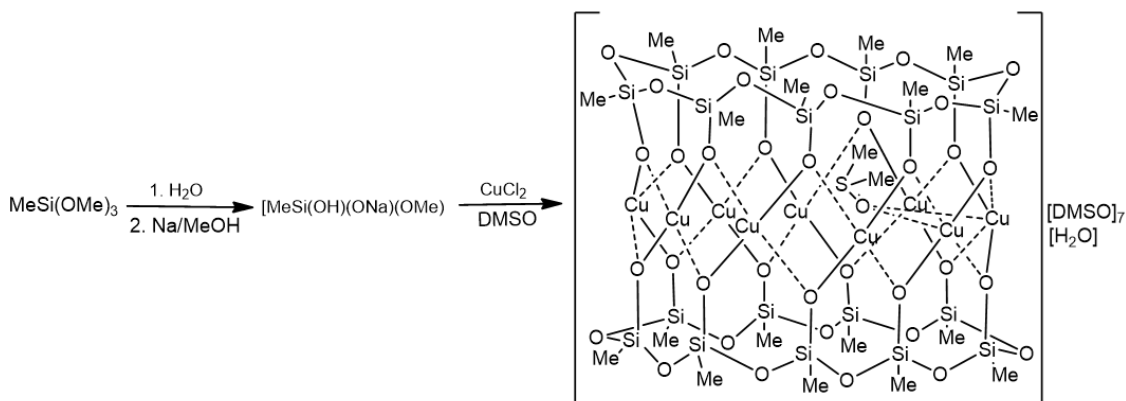


Рисунок 1. Схема синтеза комплекса  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{18}(\text{CuO})_9]$  **1**.

Необычной особенностью структуры **1** является инкапсулирование молекулы ДМСО внутренней полостью каркаса. При этом реализуется механизм действия ДМСО как

O,S-мостикового линкера, координирующего ионы меди обоими центрами. Примечательно, что аналогичная реакция самосборки в присутствии диметилформаида (DMФА, сольватирующего лиганда, склонного к координации только по атому кислорода) не вызвала эффекта инкапсулирования и привела к получению (с выходом 50%) гексаядерного комплекса  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \mathbf{2}$  (рис. 2). Ионы меди в структуре  $\mathbf{2}$  координированы шестизвенными силсесквиоксановыми лигандами.

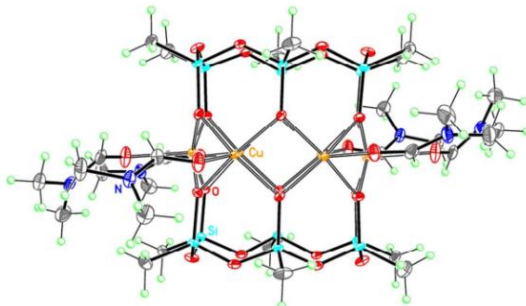


Рисунок 2. Структура комплекса  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \times 6\text{DMF } \mathbf{2}$ .

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

Реакция самосборки в присутствии 1,10-фенантролина привела к получению (с выходом 27%) первого примера металлосилсесквиоксана, содержащего фенантролиновые лиганды, - гексаядерному соединению  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{HO}_{0.5})_{3.33}(\text{CuO})_6(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \mathbf{3}$  (рис. 3). В отличие от гексаядерного соединения  $\mathbf{2}$ , шесть ионов  $\text{Cu(II)}$  комплекса  $\mathbf{3}$  (суммарный заряд  $12^+$ ) координированы двумя пятизвенными силсесквиоксановыми лигандами (несущими суммарный заряд  $10^-$ ). В структуре смешанного кристалла  $\mathbf{3}$  присутствуют два типа каркасных структур, содержащих различные «зарядокомпенсирующие» группы: две гидроксильные, либо две ацетатные. Появление групп второго типа может быть объяснено окислением этанола (используемого в качестве реакционной среды).

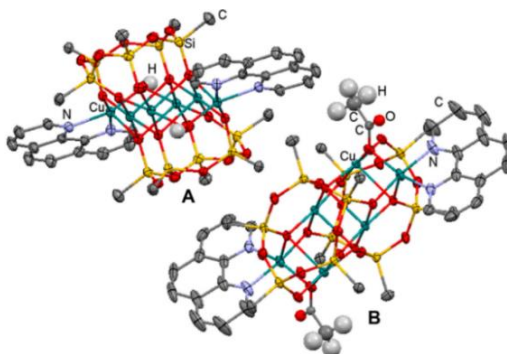


Рисунок 3. Структура комплекса  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{HO}_{0.5})_{3.33}(\text{CuO})_6(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \mathbf{3}$ .

Для исключения побочных реакций окисления синтез фенантролин-содержащего комплекса был воспроизведен в инертной среде. Это позволило с выходом 82% выделить соединение  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{MeO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \mathbf{4}$ , не содержащее окисленных группировок (зарядокомпенсирующие группы - два метокси-фрагмента).

Также были проведены реакции самосборки медьметилсилсесквиоксанов в присутствии 2,2'-бипиридина. За счет варьирования соотношения реагентов были получены два типа кристаллических продуктов,  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{MeO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \mathbf{5}$ , и  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \mathbf{6}$ , с выходами 20% и 16% соответственно (рис. 4).

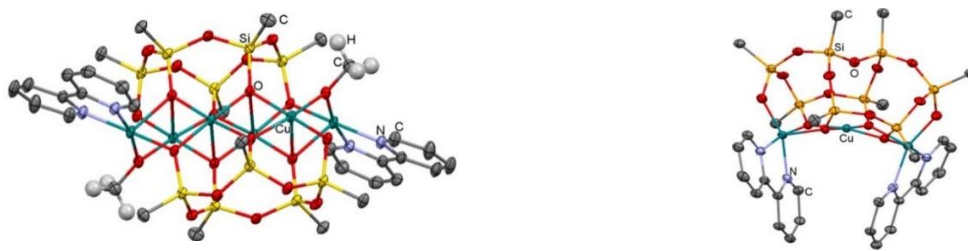


Рисунок 4. Структуры комплексов  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{MeO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$  **5** (слева) и  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$  **6** (справа).

Структура  $\text{Cu}_6$ -комплекса **5** аналогична архитектуре соединений **3 - 4** (рис 4, слева). Строение  $\text{Cu}_3$ -соединения **6** (рис 4, справа) достаточно необычно - наряду с комплексом **1**, каркас **6** образует редкое семейство силескквиоксанов, содержащих нечетное количество ионов меди. Кроме того, соединение **6** содержит ранее не описанный восьмизвенный силескквиоксанный лиганд, состоящий из двух конденсированных пятизвенных циклов.

## 1.2. Соединения, включающие структурный фрагмент $\text{PhSiO}_{1.5}$

В качестве исходного соединения был выбран комплекс  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4] \times [n\text{-BuOH}]$  **7** глобулярной геометрии (содержащий двенадцатизвенный силескквиоксанный лиганд). Для исследования возможности получения широкого семейства медьфенилсилескквиоксанов были рассмотрены несколько возможных направлений. На первом этапе было оценено влияние замены сольватирующих лигандов и ионов натрия комплекса **7** на другие сольваты и щелочные металлы.

### 1.2.1 Медьфенилсилескквиоксаны с глобулярной структурой каркаса

Замену 1-бутанольного окружения соединения **7** проводили с использованием «структурирующих» сольватов (для которых ранее отмечалась способность участвовать в организации структур металл-органических координационных полимеров, MOF) - ацетонитрила, диоксана, ДМСО. В результате проведенных реакций было установлено, что соответствующие продукты – комплексы с ДМСО (**8**), ацетонитрилом (**9**), диоксаном (**10 - 11**) сохраняют глобулярный тип геометрии каркаса, но отличаются типом супрамолекулярной организации. Комплекс **8** не проявляет склонности к межкаркасной агрегации, в то время как комплекс **9** образует в кристалле упаковку за счет водородных связей между молекулами воды и  $\text{MeCN}$ , координирующими соседние каркасы (рис. 5). Наконец, диоксан-содержащие соединения **10** и **11**, отличающиеся природой дополнительного сольвата (этанола и бензонитрила, соответственно), образуют различные типы координационных полимеров – 1D (**10**) и 2D (**11**) за счет диоксановых линкеров, координирующих ионы натрия соседних каркасов.

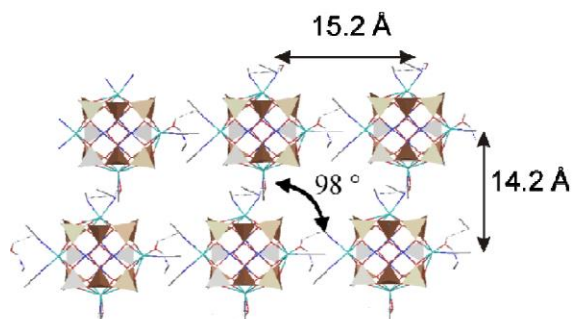


Рисунок 5. Организация молекул в кристалле  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4(\text{MeCN})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \times 2\text{MeCN}$  **9**.

Также были получены производные соединения **7**, с частичной заменой ионов натрия на ионы щелочных металлов с большим значением ионного радиуса (предполагалось, что такие ионы более доступны для контактов с потенциальными линкерами). Действительно, было найдено, что натрий/калиевый продукт



$[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{KO}_{0.5})_2]$  **12** образует 1D координационный полимер, причем в связывании соседних каркасов принимают участие исключительно ионы калия (рис. 6).

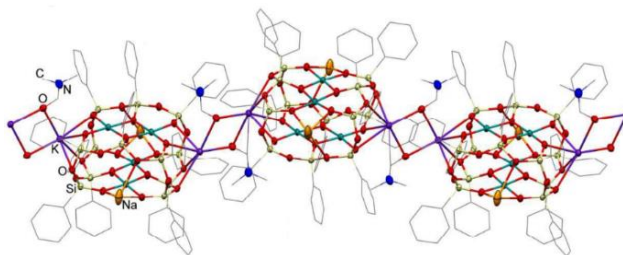


Рисунок 6. Организация молекул  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{KO}_{0.5})_2]$  **12** в кристалле.

Аналогичный эффект демонстрируют цезийсодержащие соединения  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_3(\text{CsO}_{0.5})]$  **13** и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})(\text{CsO}_{0.5})_3]$  **14** (рис. 7), образующие 1D и 2D надмолекулярную геометрию, соответственно.

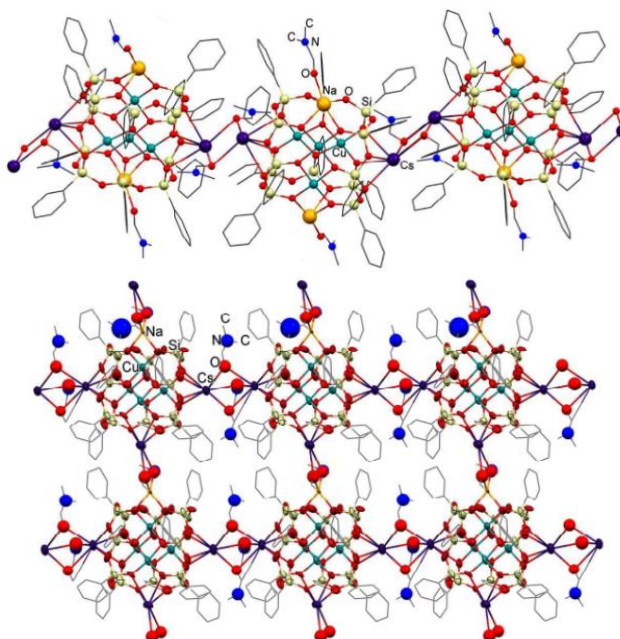


Рисунок 7. Организация молекул в кристалле  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_3(\text{CsO}_{0.5})]$  **13** (сверху) и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})(\text{CsO}_{0.5})_3]$  **14** (снизу).

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

Замена бутанольных сольватов соединения **7** на систему этанол<sub>aq</sub>/толуол вызвала перестройку глобулярной архитектуры **7** в структуру типа «Градирня»,  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_2(\text{NaO}_{0.5})_2]$  **15**. Вероятно, движущая сила образования **15** - формирование в условиях реакции стабильного десятизвенного силесквиоксанового лиганда, включающего конденсированные пяти- и четырехчленные циклические фрагменты. Соединение **15** образует в кристалле 1D супрамолекулярную структуру (рис. 8).

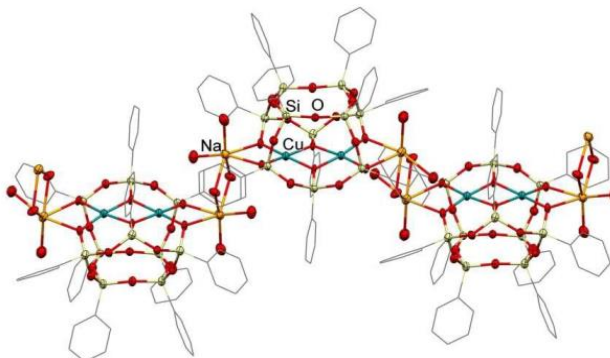


Рисунок 8. Организация молекул  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_2(\text{NaO}_{0.5})_2]$  **15** в кристалле.

### 1.2.3 Медьфенилсилсесквиоксаны с призматической структурой каркаса

Переметаллирование  $\text{Cu}_4\text{Na}_4$ -соединения **7** (частичная замена ионов натрия ионами цезия), кроме вышеописанных глобулярных комплексов **13** - **14**, позволило получить призматический комплекс  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{CsO}_{0.5})_2]$  **16** (рис. 9). Образование призматической геометрии вместо глобулярной объясняется идентичными соотношениями ключевых элементов ( $\text{Si}_{12}\text{Cu}_4\text{M}_4$ , где М – щелочной металл) и близкими энтальпиями образования этих каркасных форм.

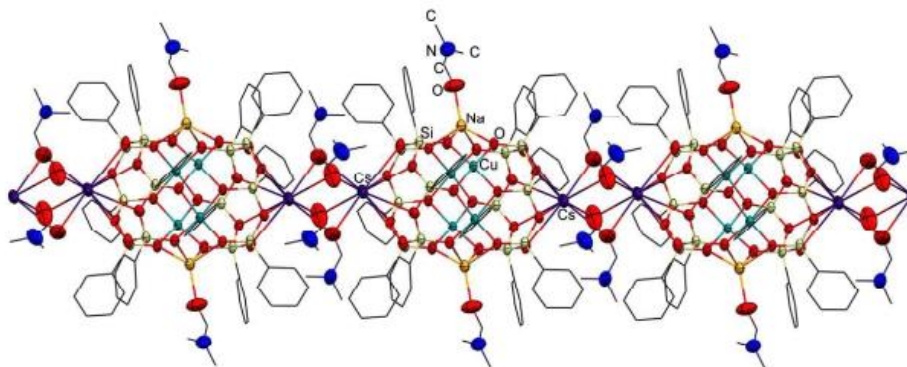


Рисунок 9. Организация молекул  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{CsO}_{0.5})_2]$  **16** в кристалле.

Для определения влияния лигандов на структурообразование медьфенилсилсесквиоксанов, не содержащих щелочных металлов в составе силанолятных SiOM групп, было также проведено несколько этапов исследования. На первом этапе исследовали взаимодействие силоксанолята натрия  $[(\text{PhSiO}_{1.5})(\text{NaO}_{0.5})]_n$  и хлорида меди(II) с варьированием природы сольватирующих лигандов. Было получено (с выходами 15% - 64%) семейство гексаядерных соединений, координированных  $\text{EtOH}/\text{DMF}$  (**17**),  $\text{DMF}/\text{TGF}$  (**18**),  $\text{DMSO}$  (**19**),  $\text{MeCN}$  (**20**),  $\text{PhCN}/\text{TGF}$  (**21**),  $\text{TGF}$  (**22**), соответственно (рис. 10).

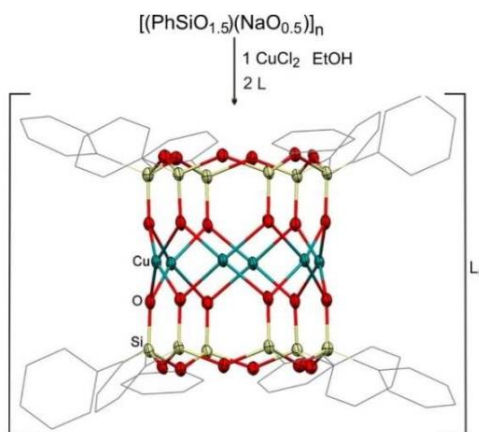


Рисунок 10. Схема синтеза соединений **17** – **22** общего состава  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_6] \times L_n$ .

Применение пиридина в той же реакции позволило изменить нуклеарность формирующегося призматического каркаса и получить (с выходом 66%) пентаядерный комплекс  $[\text{PhSiO}_{1.5}]_{10}[\text{CuO}]_5[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_5$  **23** (рис. 11).

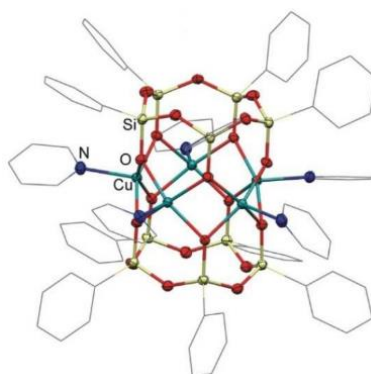


Рисунок 11. Структура комплекса  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_5][\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_5$  **23**.

Полученная пентаядерная геометрия достаточно стабильна и сохраняется при перекристаллизации соединения **23** из раствора ДМФА. В этом случае наблюдали образование пентаядерного комплекса  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_5]$  **24**, координированного ДМФА.

Интересно сравнить этот результат с «прямой» самосборкой каркаса взаимодействием  $[(\text{PhSiO}_{1.5})(\text{NaO}_{0.5})]_n$  и  $\text{CuCl}_2$  в среде ДМФА, приводящего к образованию классического гексаядерного соединения **25**.

Чтобы дополнительно подтвердить управляющую роль пиридина при сборке пентаядерных силсесквиоксанов, было проведено взаимодействие  $[(\text{PhSiO}_{1.5})(\text{NaO}_{0.5})]_x$  и смеси  $\text{CuCl}_2/\text{CoCl}_2$ . Примечательно, что полученное соединение  $\{[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CoO})_5(\text{H}_2\text{O})_2]_2[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_5]\}$  **26** представляет собой смешанный кристалл, включающий два типа пентаядерных каркасных соединений ( $\text{Co}_5$  и  $\text{Cu}_5$ ).

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

Были исследованы реакции самосборки в присутствии трех типов хелатирующих N,N-лигандов - 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина и 4,7-дифенил-1,10-фенантролина (батофенантролина). Строение формирующихся каркасов близко к вышеупомянутым соединениям **3** - **5**. В частности, реакции с 2,2'-бипиридином позволили получить (с выходами 10% - 61%) девять комплексов:  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$  (**27** - **33**, отличаются природой сольватов),  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{CH}_3\text{O}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$  **34** и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{CH}_3\text{COO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$  **35** (рис. 12).

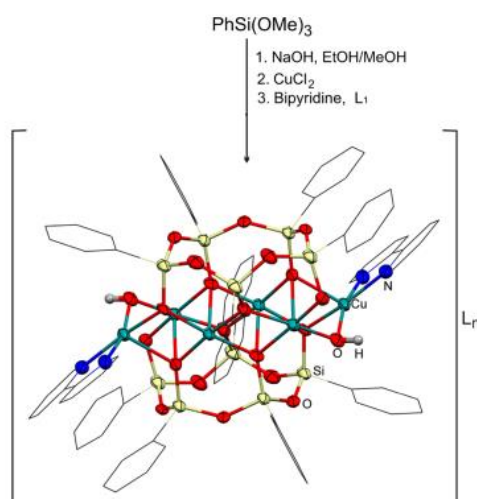


Рисунок 12. Схема синтеза соединений **27** – **35**  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{bipy})_2] \times L_n$ .

Соединения **27** - **35** также отличаются природой анионных зарядокомпенсирующих групп - гидроксильных (**27** – **33**), метоксидных (**34**), либо ацетатных (**35**).

Цикл реакций самосборки в присутствии 1,10-фенантролина позволил получить (с выходами 31% - 65%) четыре комплекса  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$  **36** - **39** с молекулярной архитектурой, аналогичной соединениям **27** - **35**. Комплексы отличаются природой сольватов, но во всех случаях «зарядокомпенсирующими» группами являются HO-фрагменты.

По аналогичной схеме синтеза были получены (с выходами 22% - 41%) первые примеры металлосилесквиоксанов, содержащих батофенантролиновые лиганды, соединения  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2]$  **40** - **42** (соединения отличаются природой сольватов). Комплексы аналогичны по принципу молекулярной геометрии каркасам **27** - **39**, во всех случаях «зарядокомпенсирующими» группами являются HO-фрагменты.

Примечательно, что изменение соотношения между компонентами реакции (сохранение части ионов натрия в составе продукта за счёт подбора стехиометрического соотношения между фенилсилолятом натрия и  $\text{CuCl}_2$ ) позволило получить (с выходом 24%) комплекс  $\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})(\text{O}^-)_{11}\text{Cu}_5\text{Na}(\text{bipy})_3$  **43** с ранее неизвестным типом архитектуры («велосипедный шлем») (рис. 13). Каркас характеризуется необычной нуклеарностью ( $\text{Cu}_5\text{Na}_1$ ) и присутствием трех бипиридиновых лигандов.

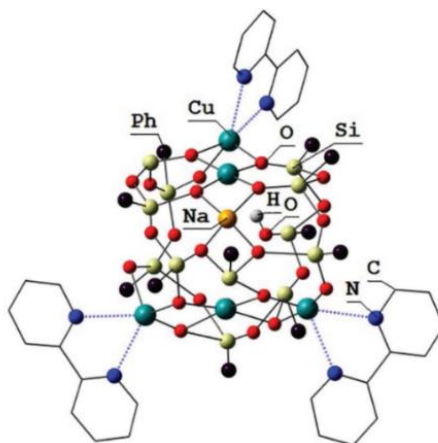


Рисунок 13. Структура комплекса  $\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})(\text{O}^-)_{11}\text{Cu}_5\text{Na}(\text{bipy})_3$  **43**.

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

Синтетический прием, примененный для получения бипиридинового комплекса **43** (сохранение части ионов натрия в составе силолятных фрагментов  $\text{SiONa}$ ), также оказался эффективным при переходе к другому типу хелатирующих лигандов, P,P. Было найдено, что взаимодействие фенилсилоксанолята натрия  $[(\text{PhSiO}_{1.5})(\text{NaO}_{0.5})_x]$  и  $\text{CuCl}_2$  в присутствии 1,2-бис(дифенилфосфино)этана (dppe) приводит к ранее неизвестному перераспределению ионов меди между силесквиоксановыми и фосфорными лигандами. Варьирование соотношений между реагентами позволило выделить два типа продуктов  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_8(\text{NaO}_{0.5})_4\{\text{Cu}(\text{O}_{0.5})_4\}] \times [\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2$  **44** (выход 42%) и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2] \times [\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2$  **45** (выход 46%) (рис. 14). Центральные каркасы (с нуклеарностью  $\text{Cu}_9\text{Na}_4$  и  $\text{Cu}_4\text{Na}_2$  для **44** и **45** соответственно) выступают в роли анионных компонентов комплекса. Строение  $\text{Cu}_9\text{Na}_4$ -фрагмента можно описать как сочленение двух фрагментов состава  $\text{Cu}_4\text{Na}_2$  через центральный, девятый ион меди.  $\text{Cu}_9\text{Na}_4$ -каркас включает как циклические шестизвенные силесквиоксановые лиганды, так и редкие ациклические четырехзвенные. В  $\text{Cu}_4\text{Na}_2$ -структуре присутствуют только шестизвенные Si-лиганды. Электронейтральность соединений **44** - **45** достигается за счет формирования двух катионных фрагментов  $\text{Cu}^+(\text{dppe})_2$ .



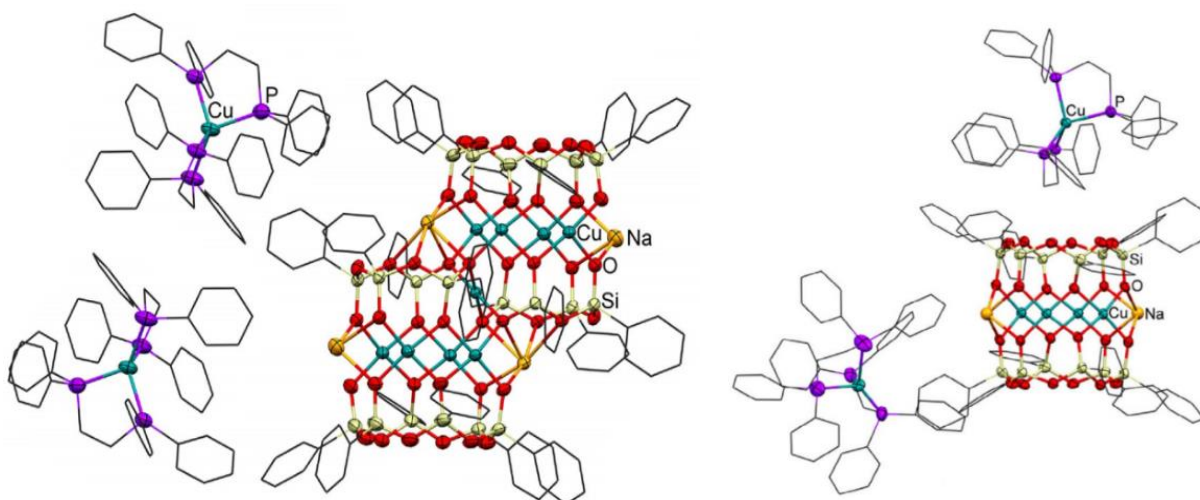


Рисунок 14. Структуры комплексов  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_8(\text{NaO}_{0.5})_4\{\text{Cu}(\text{O}_{0.5})_4\}] \times [\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2$  **44** (слева) и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2] \times [\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2$  **45** (справа).

Использование другого типа P,P-лиганда, 1,1-бис(дифенилфосфино)метана (dppm), приводит к реализации альтернативного принципа сборки каркасного продукта  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_6]_2[\text{CuO}]_4[\text{NaO}_{0.5}]_4[\text{dppmO}_2]_2$  **46**, полученного с выходом 22% (рис. 15). Промежуточной стадией синтеза является *in situ* окисление фосфиновых лигандов до соответствующих фосфиноксидных фрагментов. При формировании комплекса фосфиноксидные фрагменты координируют ионы натрия.

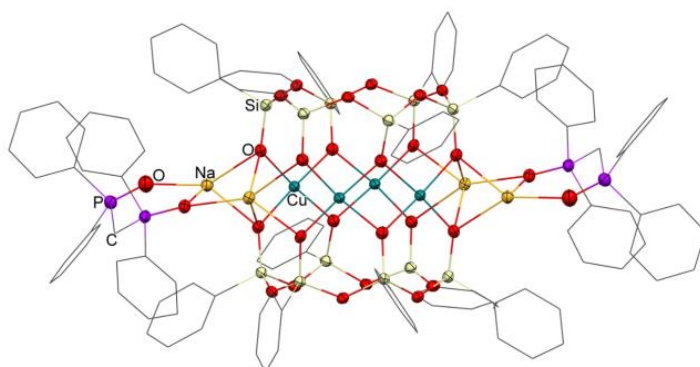


Рисунок 15. Структура комплекса  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_6]_2[\text{CuO}]_4[\text{NaO}_{0.5}]_4[\text{dppmO}_2]_2$  **46**.

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

Для установления различий при формировании металлокомплексов на основе кремний- и германийсесквиоксановых лигандов были исследованы методы получения медьсодержащих каркасных гермесеквиоксанов. Реакция самосборки за счет взаимодействия  $\text{PhGe}(\text{OMe})_3$  с  $\text{NaOH}$  и, затем, со смесью  $\text{CuCl}_2/\text{FeCl}_3$  в присутствии 2,2'-бипиридина позволила получить (с выходом 21%) комплекс  $(\text{PhGeO})_{12}(\text{PhGe}_2\text{O})[\text{Fe}_5\text{O}_{17}(\text{OH})]\text{Cu}_2(\text{bipy})_2$  **47** (рис. 16). Структура комплекса **47** включает гетерометаллический оксокластер  $\text{Cu}_2\text{Fe}_5$ , координированный лигандами двух ранее не известных типов: циклическим двенадцатизвенным  $\text{Ph}_{12}\text{Ge}_{12}\text{O}_{24}$  и ациклическим димерным  $\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ . Ионы меди дополнительно координированы бипиридиновыми лигандами.

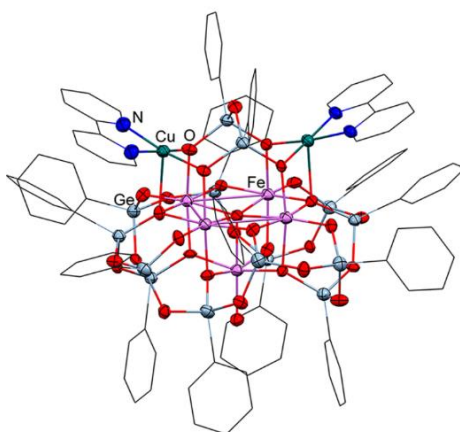


Рисунок 16. Структура комплекса  $(\text{PhGeO})_{12}(\text{PhGe}_2)\text{O}[\text{Fe}_5\text{O}_{17}(\text{OH})]\text{Cu}_2(\text{bipy})_2$  **47**.

Параллельно в качестве альтернативного германийсодержащего реагента был исследован фенилтрихлорид германия  $\text{PhGeCl}_3$ , преобразованный в олигомерное соединение  $[\text{PhGeO}_{1.5}]_n$  по реакции гидролитической поликонденсации. Щелочное расщепление этого олигомера в избытке гидроксида натрия (соотношение  $\text{Na}/\text{Ge} = 3/1$ ) и последующая обменная реакция с  $\text{CuCl}_2$  позволила получить высокоядерный комплекс  $[\text{Na}_4\text{Cu}_{42}(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{O}_5)_{12}(\text{OH})_{40}]$  **48** с выходом 20% (рис. 17). Комплекс **48** представляет собой димерную структуру, содержащую два каркасных фрагмента с нуклеарностью  $\text{Cu}_{21}$ . Все германийсодержащие фрагменты в каркасных фрагментах представляют собой мостиковые ациклические лиганды состава  $\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ . Соединение **48** - первый пример каркасного металлогермесеквиоксана, не содержащего циклических Ge-лигандов. Связывание двух каркасных компонентов в структуре **48** реализуется за счет внешнесферных ионов натрия, координированных кислородными центрами четырех гидроксильных групп и двух мостиковых молекул воды.

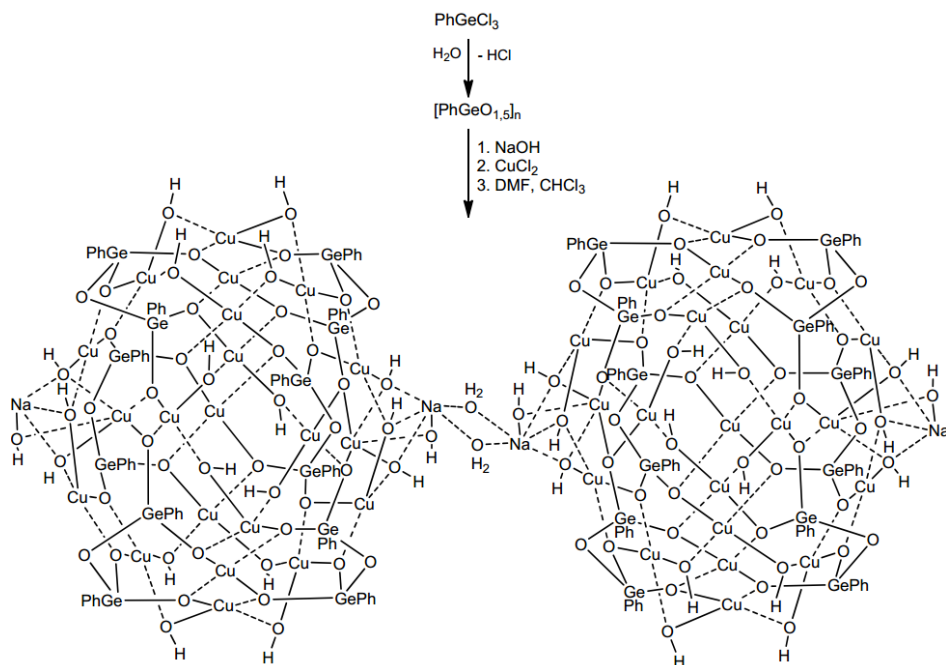


Рисунок 17. Схема синтеза комплекса  $[\text{Na}_4\text{Cu}_{42}(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{O}_5)_{12}(\text{OH})_{40}]$  **48**.

Исследование самосборки медьфенилгермесеквиоксанов в присутствии хелатирующих N,N-лигандов (1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина) привело к получению соответствующих комплексов  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$  **49** (выход 21%) и  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$  **50** (выход 39%) (рис. 18). Структуры комплексов **49**

– **50** практически аналогичны вышеописанным силсесквиоксановым комплексам **27 - 42** и включают заряд-балансирующие группы  $\text{HO}^-$ .

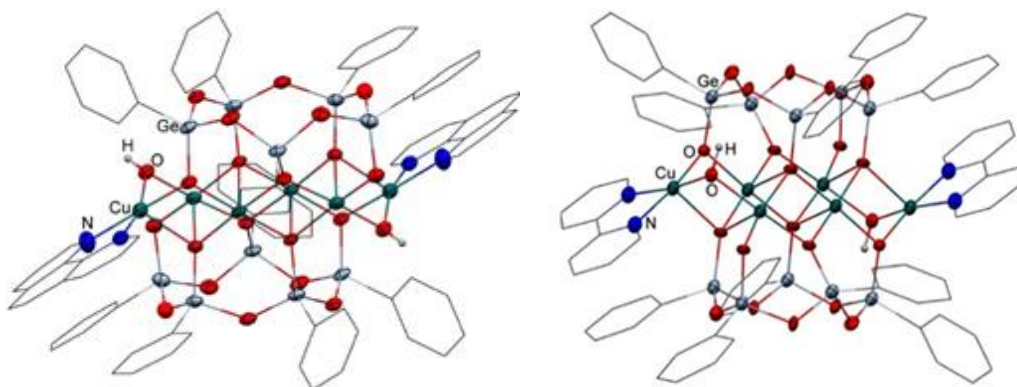


Рисунок 18. Структуры комплексов  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$  **49** (слева) и  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$  **50** (справа).

Реакция самосборки медьфенилгермсесквиоксана в присутствии двух различных типов N,N-лигандов (2,2'-бипиридина и 3,5-диметилпиразола) привела к получению трисгетеролептического комплекса  $(\text{PhGeO}_2)_{10}\text{Cu}_6(2,2\text{-bipy})_2(3,5\text{-dmpz})_2$  **51** с выходом 17% (рис. 19). Тип молекулярной архитектуры соединения **51** близок к строению соединений **49 - 50**. Важно отметить, что способы координации азотных лигандов существенно отличаются - атомы азота 2,2'-бипиридина координируют один и тот же ион меди в каркасе, а атомы азота 3,5-диметилпиразолатов образуют связи с соседними атомами меди. Кроме того, за счет депротонирования атомов азота пиразолатные фрагменты играют и роль заряд-балансирующих групп в составе комплекса.

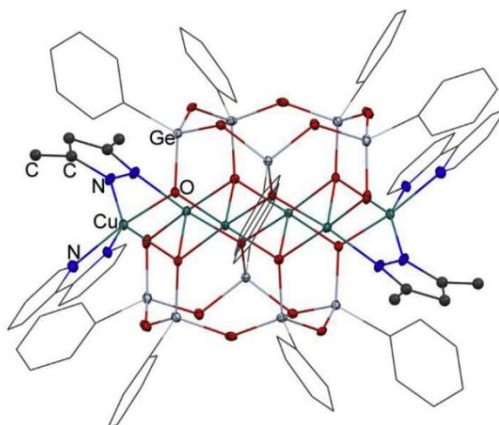


Рисунок 19. Структура комплекса  $[(\text{PhGeO}_2)_{10}\text{Cu}_6(2,2\text{-bipy})_2(\text{dmpz})_2]$  **51**.

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

### 2.1. Ni-содержащие силсесквиоксаны

Исследование соединений, содержащих ионы металлов с более высокой магнитной анизотропией, чем у меди, (например, Ni(II)) представляло большой интерес в контексте изучения магнитного поведения соответствующих каркасных продуктов. Ранее в литературе было описано использование мостиковых лигандов (4,4'-бипиридина, пиразина, терефталевой и 2,6-нафталиндикарбоновой кислот) для получения высококластерных медьсилсесквиоксанов. Однако проведение реакции между Ni,Na-фенилсилсесквиоксаном и мостиковым лигандом, 4',4''''-(1,4-фенилен)бис(2,2':6',2''-терпиридином, привело к продукту структурной перестройки – комплексу  $[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8\text{Na}] \times \text{Cl} \times \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \times \text{H}_2\text{O}$  **52** (выход 26%) (рис. 20). Наиболее вероятно, что образование карбонатных фрагментов произошло при контакте ионов натрия с атмосферным  $\text{CO}_2$  и формирование комплекса **52** проходит через стадию обменной

реакции карбоната натрия с ионами никеля. Комплекс **52** характеризуется плоско-квадратным расположением ядра  $[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)_4\text{Na}]^+$ , где четыре иона  $\text{Ni}(\text{II})$  координированы концевыми молекулами пиридина и соединены карбонатными линкерами. В центре этого фрагмента расположен ион натрия. Положительный заряд ядра  $[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)_4\text{Na}]^+$  компенсирован присутствием аниона  $\text{Cl}^-$ .

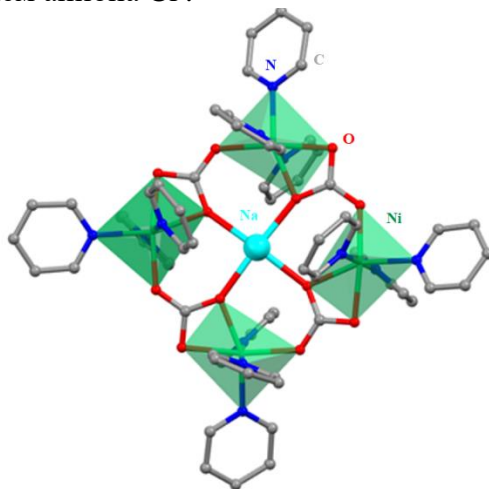


Рисунок 20. Структура комплекса  $[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8\text{Na}] \times \text{Cl} \times \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \times \text{H}_2\text{O}$  **52**.

## 2.2. Ni-содержащие гермесквиоксаны

Взаимодействие  $\text{PhGe}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{NaOH}$  и  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  позволило (с выходом 30%) получить комплекс состава  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{NiO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2]$  **53** (рис. 21).

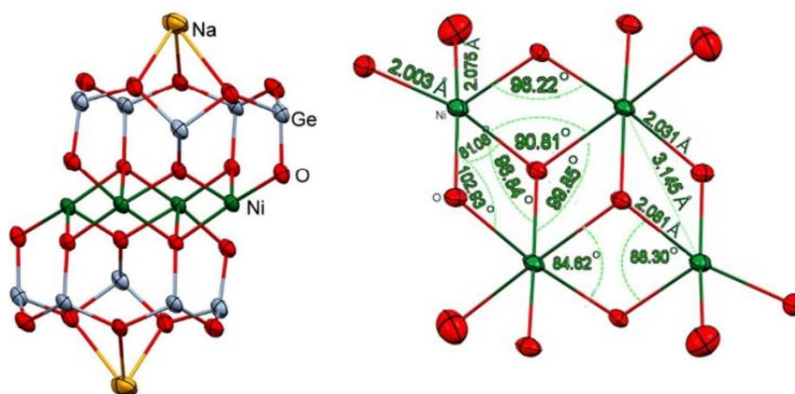


Рисунок 21. Структура комплекса  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{NiO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2]$  **53**.

Соединение **53** представляет собой новый тип молекулярной архитектуры металлогермесквиоксанов - скошенный сэндвич с двумя цисоидными гермесквиоксановыми  $(\text{PhGeO}_{1.5})_5$  лигандами, координирующими металлсодержащий пояс  $\{\text{NiO}\}_4$  (рис. 21, слева). Внешнесферные ионы натрия координированы циклическими гермесквиоксановыми лигандами.

## Глава 3. Синтез и структура лантанидсодержащих силсесквиоксанов

Исследования лантанидсодержащих сесквиоксановых комплексов представляли интерес из-за перспектив проявления такими объектами одновременно магнитных и люминесцентных свойств. Разработанная для их получения схема синтеза включает обменное взаимодействие фенилсилоксанолята натрия  $[(\text{PhSiO}_{1.5})(\text{NaO}_{0.5})]_x$  с нитратами лантаноидов и солями аммония  $\text{Et}_4\text{NCl}$  или фосфония  $\text{Ph}_4\text{PCl}$  (рис. 22). Были получены (с выходами 16% - 43%) четыре комплекса:  $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{EuO}_{1.5})_4(\text{O})(\text{NO}_{2.5})_6]$  **54**,  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{EuO}_{1.5})_4(\text{O})(\text{NO}_{2.5})_6]$  **55**,  $(\text{Et}_4\text{N})_2[(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{TbO}_{1.5})_4(\text{O})(\text{NO}_{2.5})_6]$  **56** и  $(\text{Ph}_4\text{P})_4[(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{TbO}_{1.5})_4(\text{O})_2(\text{NO}_{2.5})_8]$  **57**.



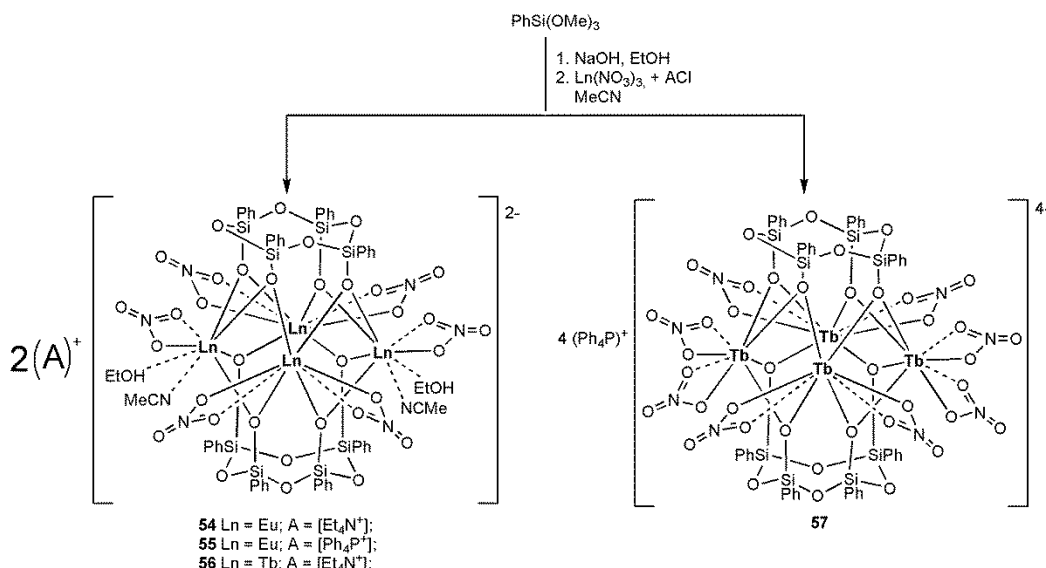


Рисунок 22. Схема синтеза комплексов 54 - 57.

Соединения имеют необычную молекулярную топологию - призматический каркас, образованный металлоксидным поясом (LnO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, который расположен между двумя циклическими четырехзвенными силсесквиоксанными лигандами (рис. 27, слева). Электронейтральность соединений достигается за счет присутствия нитрат-анионов и тетрааммониевых / тетрафосфониевых катионов.

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

### 4.1. Окислительное амидирование

В литературе описано эффективное использование сесквиоксанных производных меди(II) и железа(III) для катализа реакций гомогенного амидирования с использованием *трет*-бутилгидропероксида ТВНП как окислителя. Таким образом, особенный интерес вызывало исследование каталитических свойств (в модельной реакции взаимодействия бензилового спирта с аминами (рис. 23)) соединения (PhGeO)<sub>12</sub>(PhGe<sub>2</sub>)O[Fe<sub>5</sub>O<sub>17</sub>(OH)]Cu<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub> **47**, содержащего в составе каркаса одновременно ионы меди(II) и железа(III).

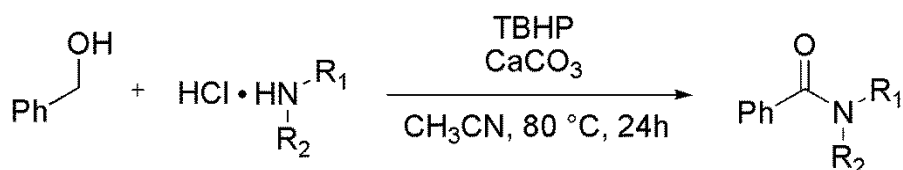


Рисунок 23. Схема синтеза амидов реакцией окислительного амидирования бензилового спирта

Оптимизация процесса показала, что катализатор **47** эффективен вплоть до низкой загрузки 0.4% мол. (по Cu/Fe). Вторичный (±)-N-(α-метилбензил)бензамид был получен с очень высоким выходом 93%. Использование циклогексиламина и *n*-бутиламина позволило получить соответствующие амиды с выходами 84 - 85%. Реакция также эффективна для вторичных аминов, соответствующие амиды (N-бензоилморфолин и N,N-дибензилбензамид) выделены с выходами 82% и 71%, соответственно.

Тестирование в аналогичных условиях катализаторов [(PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>10</sub>(CuO)<sub>6</sub>(HO<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **27** и [(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>] **36** выявило, что небольшие различия в их структуре (присутствие 1,10-фенантролиновых либо 2,2'-бипиридиновых лигандов) практически не сказывается на их каталитической активности в окислительном амидировании. Вторичные и третичные амиды были получены с выходами в диапазоне 59 - 86% (загрузка катализаторов 100 ppm Cu). При

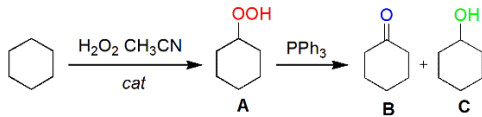
загрузке катализатора  $\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})(\text{O}^-)_{11}\text{Cu}_5\text{Na}(\text{bipy})_3$  **43**, равной 0.4% мол. (по Cu), были получены вторичные амиды (исходя из  $\alpha$ -метилбензиламина и циклогексиламина) с выходами 83 и 88% соответственно. В случае третичных аминов, были выделены N-бутилбензамид и N-дибензилбензамид с хорошими выходами (70% и 68%, соответственно). При низкой (100 ppm Cu) загрузке катализаторов  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{PhSiO}_{1.5})_8(\text{CuO})_8(\text{NaO}_{0.5})_4\{\text{Cu}(\text{O}_{0.5})_4\}] \times [\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2$  **44** и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2] \times [\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2$  **45** были получены различные амиды с хорошими выходами (64 – 84%), при этом отмечено, что первичные амины вступают в реакцию легче вторичных. Также было показано, что при загрузке по металлу катализатора  $[\text{Na}_4\text{Cu}_{42}(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{O}_5)_{12}(\text{OH})_{40}]$  **48**, равной 0.04 % мольн., гидрохлоридные соли  $\alpha$ -метилбензиламина и циклогексиламина могут быть эффективно преобразованы в соответствующие амиды с выходами 85% и 88%, соответственно. Третичные амиды N-морфолинамид и N,N-дибензилбензамид были выделены с выходами 71% и 86% соответственно. В случае тестирования комплекса  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$  **50**, реакции окислительного амидирования проводили в условиях низкой загрузки катализатора, 0.2 % мольн (по Cu). Вторичные амиды, получаемые исходя из соответствующих гидрохлоридных солей (n-бутила, циклогексила и  $\alpha$ -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). Полученные результаты значительно превосходят опубликованные значения для окислительного амидирования с использованием референтного катализатора CuO.

#### 4.2. Окислительная C-H функционализация

В литературе описано эффективное использование ряда металлесесквиоксанных катализаторов в гомогенных реакциях окисления алканов, аренов и спиртов пероксидами. При этом исследования каталитической активности таких соединений, дополнительно содержащих органические лиганды, практически не было изучено.

Комплексы  $\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})(\text{O}^-)_{11}\text{Cu}_5\text{Na}(\text{bipy})_3$  **43**,  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2] \times [\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2$  **45** и  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$  **49** были протестированы в катализе окисления циклогексана пероксидом водорода (табл. 1). Cu,Ge-содержащий комплекс **49** показал хорошую каталитическую активность в реакции окисления циклогексана водным раствором пероксида водорода при комнатной температуре с получением продуктов с выходом 29% после двух часов реакции.

Таблица 1. Эффективность катализаторов **43**, **45** и **49** в реакции окисления циклогексана  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

		
Прекатализатор, концентрация	Температура, °C	(TON, выход)
<b>43</b> $5 \times 10^{-4}$ М	50	20%, после 2 часов, TON = 190
<b>45</b> $5 \times 10^{-4}$ М	60	5.9%, B : C = 0.039 : 0.015 TON = 108, после 1 часа
<b>49</b> $5 \times 10^{-4}$ М	20	29%, после 2 часов

Было показано, что использование комплексов  $[(\text{MeSiO}_{1.5})_{18}(\text{CuO})_9]$  **1**,  $[\text{PhSiO}_{1.5}]_{10}[\text{CuO}]_5[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_5$  **23**,  $(\text{PhGeO})_{12}(\text{PhGe}_2\text{O})[\text{Fe}_5\text{O}_{17}(\text{OH})]\text{Cu}_2(\text{bipy})_2$  **47**,  $[\text{Na}_4\text{Cu}_{42}(\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{O}_5)_{12}(\text{OH})_{40}]$  **48** в качестве катализаторов окисления циклогексана в аналогичных условиях не приводит к образованию необходимых продуктов.

Эффективность катализа увеличивается при использовании кислотного сокатализатора (HNO<sub>3</sub>, 0.05 М). Окисление циклогексана при действии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50% водный, 2М) в присутствии комплекса **47** приводит к общему выходу продуктов окисления 28% через два часа реакции при 40 °С (TON = 182). При меньшей загрузке комплекса **48** (2.5 × 10<sup>-4</sup>М) в присутствии азотной кислоты были получены продукты окисления циклогексана с выходом 22 % после одного часа протекания реакции (TON = 400).

Другим направлением оценки каталитических свойств Cu- и Fe-содержащих комплексов [(MeSiO<sub>1.5</sub>)<sub>18</sub>(CuO)<sub>9</sub>] **1**, [PhSiO<sub>1.5</sub>]<sub>10</sub>[CuO]<sub>5</sub>[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]<sub>5</sub> **23**, [(PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>10</sub>(CuO)<sub>6</sub>(HO<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **36**, 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> **43**, [(PhSiO<sub>1.5</sub>)<sub>12</sub>(CuO)<sub>4</sub>(NaO<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>] × [Cu(dppe)]<sub>2</sub> **45**, (PhGeO)<sub>12</sub>(PhGe<sub>2</sub>O)[Fe<sub>5</sub>O<sub>17</sub>(OH)]Cu<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub> **47**, [(PhGeO<sub>1.5</sub>)<sub>10</sub>(CuO)<sub>6</sub>(HO<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **50** было проведение реакций окисления спиртов до кетонов с помощью ТВНР и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. В качестве модельной была выбрана реакция окисления 1-фенилэтанола с использованием ТВНР (70% водн.) в ацетонитриле в присутствии азотной кислоты (0.05 М). Лучший результат продемонстрировал комплекс **47** - выход продукта составил 100% после 5 часов протекания реакции. Другой модельной реакцией было окисление циклогексанола действием ТВНР (70% водн., 1.2 М) в ацетонитриле с образованием циклогексанона. Наилучшие результаты среди металлесеквиоксидов продемонстрировал комплекс **45**, выход циклогексанона составил 72% через пять часов (TON = 550).

Для установления природы окисляющих частиц, были изучены параметры селективности протекания процесса на реакциях окисления линейных (*n*-гептан, табл. 2), разветвленных и циклических (метилциклогексан) насыщенных углеводородов пероксидом водорода. Полученные результаты указывают, что реакция протекает с промежуточным образованием гидроксильных радикалов, которые атакуют С-Н-связи субстрата.

Окисление *цис*-1,2-диметилциклогексана в присутствии различных металлесеквиоксидных катализаторов привело к получению третичных спиртов с взаимной конфигурацией метильных групп (*транс* / *цис*) с соотношением от 0.7 (**1**) до 0.9 (**43**). Параметры селективности окисления метилциклогексана, катализируемое **46**, составляют 1 : 2 : 3 = 1.0: 5.4: 15.0, а для **50** комплекса 1 : 2 : 3 = 1.0: 5.4: 16.0.

Таблица 2. Данные изучения региоселективности в реакции окисления *n*-гептана, катализируемого комплексами **1**, **23**, **27**, **36**, **43**, **47** – **48**, **50**.

	Кат.	Время (мин)	C(1):C(2):C(3):C(4)
	<b>1</b>	60	1.0 : 6.0 : 6.5 : 6.0
	<b>23</b>	60	1.0 : 4.1 : 4.4 : 4.5
	<b>27</b>	60	1.0 : 5.2 : 5.2 : 4.7
	<b>36</b>	60	1.0 : 5.3 : 5.6 : 5.0
	<b>43</b>	60	1.0 : 5.5 : 5.0 : 4.5
	<b>47</b>	60	1.0 : 6.5 : 6.7 : 7.0
	<b>48</b>	60	1.0 : 7.4 : 7.2 : 7.9
	<b>50</b>	60	1.0 : 6.3 : 6.3 : 5.6

На основе полученных результатов был предложен механизм реакции (рис. 24). Параметры селективности окисления алканов позволили сделать вывод о том, что пероксиды H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и ТВНР под действием металлесеквиоксидов образуют радикальные частицы HO• и трет-БуО•, которые атакуют связи С-Н субстрата.

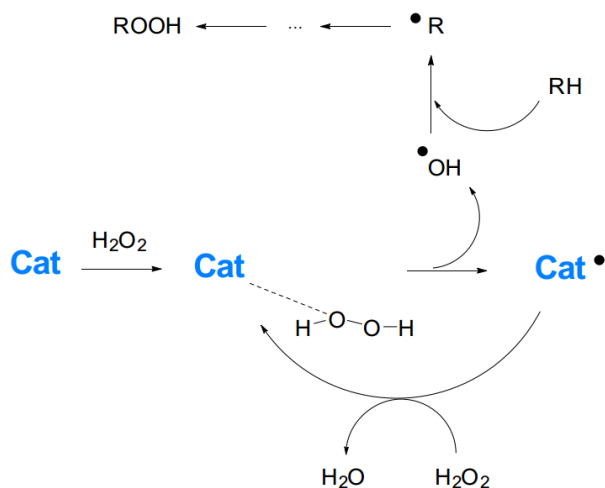


Рисунок 24. Предполагаемый механизм каталитического окисления насыщенных углеводородов.

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

Магнитные свойства ряда Cu(II)-содержащих фенилсилесквиоксанов (координационных полимеров с линейной  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})(\text{CsO}_{0.5})_3(\text{DMF})_4]$  **14** или зигзагообразной  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_2(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$  **15** 1D супрамолекулярной геометрией, и 2D координационных полимеров  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_4]$  **11** и  $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2(\text{CsO}_{0.5})_2(\text{DMF})_8]$  **16**) были исследованы с помощью магнитных измерений при использовании SQUID-MPMS. Для силесквиоксановых координационных полимеров, включающих центральные фрагменты  $\text{Cu}_4$  в составе каркасов (**11**, **14** и **16**), значения  $\chi T$  при 300 К составили  $1.58 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ ,  $1.49 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$  и  $1.74 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ , соответственно. Эти значения близки к величине  $1.65 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$  (соответствующей четырем независимым ионам меди  $S = 1/2$ ,  $g = 2.1$ ). Во всех случаях  $\chi T$  уменьшается при понижении температуры в связи с возникновением антиферромагнитного взаимодействия между ионами металлов. Для соединения **16** значение  $\chi T$  не равно нулю при низких температурах, что указывает на присутствие не связанных атомов металлов. Была выполнена аппроксимация данных путем учета мольной доли несвязанных ионов  $\rho$  в уравнении Блيني-Бауэрса, что позволило получить следующие параметры:  $J_{\text{Cu-Cu}} = -126 \pm 2 \text{ см}^{-1}$  и  $g = 1.63 \pm 0.05$  и  $\rho = 0.0017 \pm 0.0002$ , подтверждающие наличие сильных межмолекулярных взаимодействий в системе. В случае соединения **15**, значение  $\chi T$  при комнатной температуре ( $0.81 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ ) соответствует теоретическому значению  $0.83 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ , ожидаемому для двух не взаимодействующих ионов меди ( $S = 1/2$ ,  $g = 2.1$ ). Снижение значения  $\chi T$  при охлаждении указывает на антиферромагнитное взаимодействие ионов меди. При охлаждении ниже 30 К, величина  $\chi T$  практически равна нулю, что соответствует синглетному диамагнитному основному состоянию  $S = 0$ . Использование уравнения Блيني-Бауэрса и учета межмолекулярного взаимодействия между  $\text{Cu}_2$  фрагментами позволили оценить величину обменного взаимодействия между носителями спина ( $J_{\text{Cu-Cu}} = -189.8 \pm 0.6 \text{ см}^{-1}$ ,  $g = 2.08 \pm 0.02$ ,  $zJ = -24 \pm 9 \text{ см}^{-1}$ ).

Магнитные свойства никельсодержащего комплекса  $[\text{Ni}_4(\text{CO}_3)_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8\text{Na}] \times \text{Cl} \times \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \times \text{H}_2\text{O}$  **52** были исследованы в статическом и динамическом режимах (рис. 25). 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. 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  $\phi$  ( $\phi = (T_{\text{max}} - T_{\text{min}}) / (T_{\text{max}} \times \log \nu_{\text{max}} - \log \nu_{\text{min}})$ ), который описывает амплитуду сдвига противофазных пиков с изменением частоты. Для **52** этот параметр

равен 0.08, что ниже значений, наблюдаемых для классических суперпарамагнетиков ( $\phi \geq 0.1$ ), и, таким образом, указывает на наличие свойств спинового стекла.

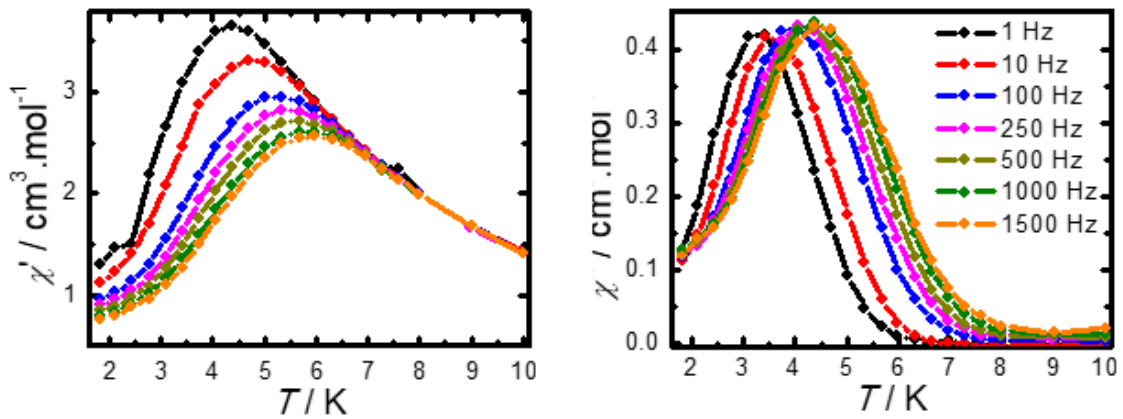


Рисунок 25. Температурная зависимость синфазной ( $\chi'$ ) и противофазной ( $\chi''$ ) восприимчивостей для **52** при нулевом постоянном поле.

Также были исследованы магнитные свойства никельсодержащего гермесквиоксана  $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{NiO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2]$  **53**. Динамика замедленной релаксации была исследована с использованием измерений переменного тока (АС). В поле с нулевым постоянным током наблюдалась четкая частотная зависимость как синфазной ( $\chi'$ ), так и антифазной ( $\chi''$ ) восприимчивостей (рис. 25 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).

Для каждой релаксации было выполнено моделирование зависимости времени релаксации от температуры с использованием закона Аррениуса,  $\tau = \tau_0 \exp(U_{\text{eff}} / k_B T)$ , где  $U_{\text{eff}}$  - средний энергетический барьер для обращения намагниченности,  $k_B$  постоянная Больцмана. После аппроксимации были получены следующие значения  $U_{\text{eff}} = 97 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tau_0 = 5.8 \times 10^{-13} \text{ с}$  и  $U_{\text{eff}} = 328 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tau_0 = 5.8 \times 10^{-13} \text{ с}$ , для LT и HT релаксаций соответственно. Для обеих релаксаций, величины  $\tau_0$  ниже ожидаемых для суперпарамагнетиков ( $10^{-8} - 10^{-12} \text{ с}$ ). Это наблюдение также подтверждается низкими значениями параметра Мидоша, 0.075 и 0.045 (для LT и HT релаксаций, соответственно). Эти результаты позволяют отнести соединение **53** к спиновым стеклам.

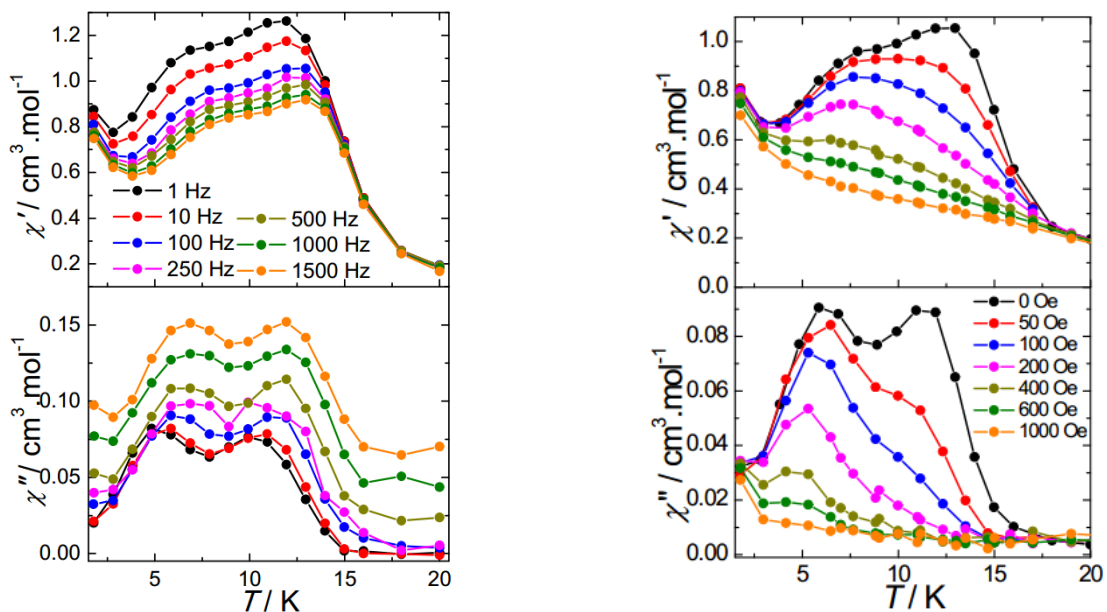


Рисунок 26. Зависимость синфазной и синфазной восприимчивостей от температуры для **53** в поле с нулевым постоянным током (слева); зависимость синфазной и синфазной восприимчивостей от температуры, измеренная при различных магнитных полях постоянного тока (справа).

Измерение релаксации намагниченности при временном охлаждении **53** 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 (рис. 27). Этот факт доказывает распределение времен релаксации, отражающее наличие свойства спинового стекла.

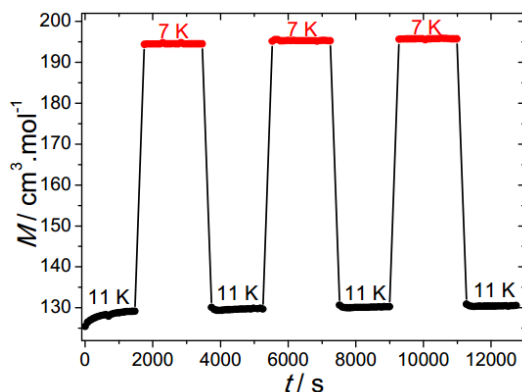


Рисунок 27. Кривая релаксации ZFC для **53** с временным охлаждением, измеренная при 11 и 7 К с магнитном поле 100 Э.

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>] **56** 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>] **57** были исследованы в диапазоне от 1.8 до 300 К и до 7 Тл. Температурная зависимость магнитной восприимчивости, выполненная в режиме постоянного тока, была получена в магнитном поле 1000 Э. Значения  $\chi T$  при комнатной температуре равны 46.10 см<sup>3</sup>·К/моль и 44.10 см<sup>3</sup>·К/моль для **56** и **57**, соответственно, что несколько ниже теоретического значения 47.28 см<sup>3</sup>·К/моль, 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). 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> (рис. 28). Полевые зависимости намагниченности, выполненные при 1.8 К, показывают S-образную кривую для **56**, свидетельствующую о наличии спин-флип перехода магнитного момента, связанного с присутствием различных ионов Tb<sup>3+</sup>, находящихся в антиферромагнитном взаимодействии в приложенном магнитном поле. В то же время для **57** в области слабых полей наблюдается линейное возрастание значения намагниченности от поля.

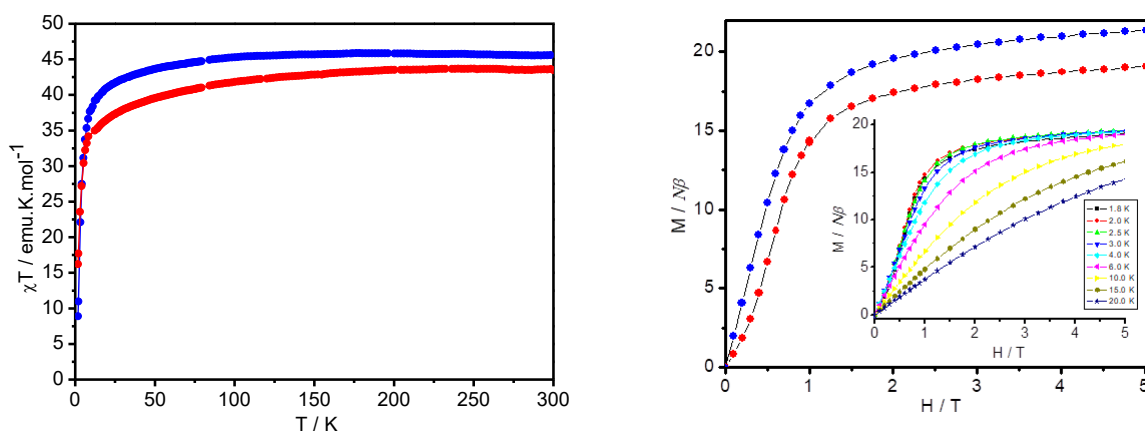


Рисунок 28. Зависимость  $\chi T - T$  в поле постоянного тока 1000 Э для **56** (синий) и **57** (красный) (слева); зависимость намагниченности от поля при 1.8 К для **56** (синий) и **57** (красный) (справа).



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

Фотолюминесценция  $(Et_4N)_2[(PhSiO_{1.5})_8(EuO_{1.5})_4(O)(NO_{2.5})_6]$  **54**,  $(Ph_4P)_2[(PhSiO_{1.5})_8(EuO_{1.5})_4(O)(NO_{2.5})_6]$  **55**,  $(Et_4N)_2[(PhSiO_{1.5})_8(TbO_{1.5})_4(O)(NO_{2.5})_6]$  **56** и  $(Ph_4P)_4[(PhSiO_{1.5})_8(TbO_{1.5})_4(O)_2(NO_{2.5})_8]$  **57** была исследована в твердом состоянии при 77 К. Для всех образцов возбуждение в ультрафиолетовой или синей области видимого света приводит к характерному излучению лантаноида,  $Eu^{3+}$  или  $Tb^{3+}$ . Спектры излучения **54** и **55**, выполненные при 77К, демонстрируют интра- $^4f_6$  линии  $Eu^{3+}$ , относящиеся к переходам  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$  (рис. 29, слева). Спектры излучения **56** и **57**, зарегистрированные при 77 К, демонстрируют пики излучения, относящиеся к интра- $^4f_8$ :  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-0}$  переходам (рис. 29, справа). Наиболее интенсивное излучение для двух комплексов отмечено при 543 нм, что соответствует переходу  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ .

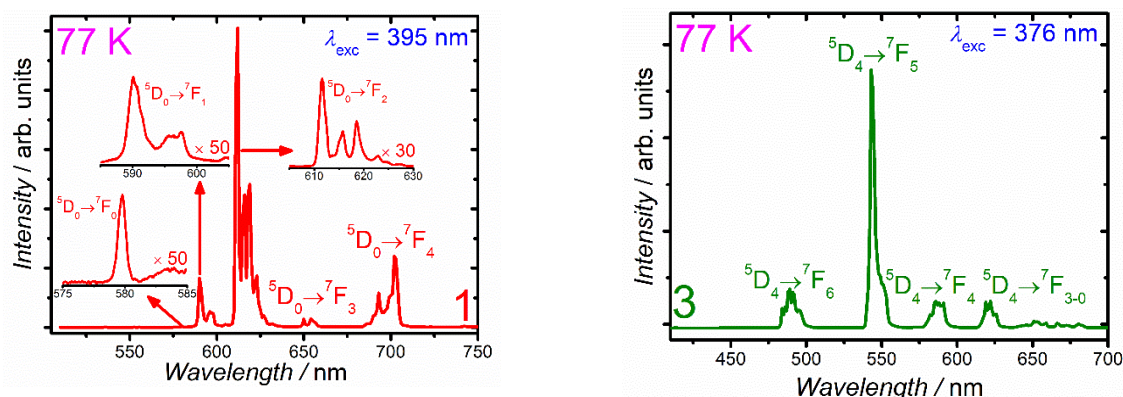


Рисунок 29. Низкотемпературные спектры излучения **54** (слева) и **56** (справа).

Отсутствие широких полос, связанных с лигандом в спектрах возбуждения всех соединений, ясно указывает на механизм прямой сенсibilизации ионов лантаноидов через  $f-f$ -переходы, а не на передачу энергии с участием лигандов. Таким образом, хотя силсесквиоксанные лиганды и координированные молекулы нитратов и сольватов не действуют как сенсibilизаторы, они также не гасят эмиссию  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ , что определяет перспективы получения люминесцентных материалов на основе металлосесквиоксанных комплексов.

### Выводы:

1. Разработан подход к направленному синтезу Cu(II)-содержащих сил- и гермесквиоксановых комплексов за счет реакций самосборки с участием различных (O,S-, N-, N,N-, P,P-) лигандов. Получено и структурно (РСИ) охарактеризовано 51 соединение, каркасные фрагменты которых содержат от 2 до 21 иона меди.
2. Определены закономерности получения координационных полимеров на основе Cu<sub>2</sub>- и Cu<sub>4</sub>-фенилсилсесквиоксанов. Показано, что замена ионов натрия в исходном Cu<sub>2</sub>Na-содержащем соединении ионами калия (либо цезия), а также использование мостиковых диоксановых линкеров эффективно для надмолекулярной организации медьсилсесквиоксанов. При этом тип архитектуры (1D или 2D) можно контролировать количеством вводимых ионов K<sup>+</sup> (Cs<sup>+</sup>), а также природой дополнительного к диоксану сольватирующего растворителя (этанола или бензонитрила). По данным магнитных измерений установлено, что ионы меди в полученных координационных полимерах 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 гермесквиоксановых комплексов в окислительном амидировании бензилового спирта. Установлено, что первичные амины в этой реакции активнее вторичных. Обнаружено, что амидирование эффективно при низких нагрузках 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 гермесквиоксановых 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 каталитического окисления алканов.
5. Впервые получены Ni<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>-фенилгермесквиоксан и Ni<sub>4</sub>-пиридин-карбонатный комплекс, являющийся продуктом структурной перегруппировки при получении Ni(II)-фенилсилсесквиоксана. 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 силсесквиоксаны. Их строение установлено РСИ. Полученные комплексы являются первыми примерами структурно охарактеризованных лантанидсилсесквиоксанов, проявляющих люминесцентные свойства. Исследования магнитных свойств аммонийного комплекса тербия выявили наличие спин-флип перехода.



Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Kulakova A.N., Bilyachenko A.N., Levitsky M.M., Khrustalev V.N., Shubina E.S., Felix G., Mamontova E., Long J., Guari Y., Larionova J. New Luminescent Tetranuclear Lanthanide-based Silsesquioxane Cage-like Architectures // *Chemistry European Journal*. – 2020, DOI: 10.1002/chem.202003351;
2. Kulakova A.N., Khrustalev V.N., Zubavichus Y.V., Shul'pina L.S., Shubina E.S., Levitsky M.M., Ikonnikov N.S., Bilyachenko A.N., Kozlov Y.N., Shul'pin G.B. Palanquin-Like  $\text{Cu}_4\text{Na}_4$  Silsesquioxane Synthesis (via Oxidation of 1,1-bis(Diphenylphosphino)methane), Structure and Catalytic Activity in Alkane or Alcohol Oxidation with Peroxides // *Catalysts*. – 2019 - № 9. – pp. 154;
3. Kulakova A.N., Korlyukov A.A., Zubavichus Y.V., Khrustalev V.N., Bantreil X., Shul'pina L.S., Levitsky M.M., Ikonnikov N.S., Shubina E.S., Lamaty F., Bilyachenko A.N., Shul'pin G.B. Hexacoppergermsesquioxanes as complexes with N-ligands: Synthesis, structure and catalytic properties // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2019. - № 884. – pp. 17 - 28;
4. Kulakova A.N., Sedykh E.E., Levitsky M.M., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Shul'pina L.S., Shubina E.S., Kozlov Y.N., Ikonnikova N.S., Bilyachenko A.N., Shul'pin G.B. The first tris-heteroleptic copper cage, ligated by germsesquioxanes, 2,2'-bipyridines and 3,5-dimethylpyrazolates. Synthesis, structure and unique catalytic activity in oxidation of alkanes and alcohols with peroxides // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2019. - № 899. – pp. 120911 - 120924;
5. Bilyachenko A.N., Khrustalev V.N., Zubavichus Y.V., Shul'pina L.S., Kulakova A.N., Bantreil X., Lamaty F., Levitsky M.M., Gutsul E.I., Shubina E.S., Shul'pin G.B. Heptanuclear  $\text{Fe}_5\text{Cu}_2$ -Phenylgermsesquioxane containing 2,2-Bipyridine: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Oxidation of CH Compounds // *Inorganic Chemistry*. – 2018. - № 57. – pp. 528 – 534;
6. Bilyachenko A.N., Kulakova A.N., Shul'pina L.S., Levitsky M.M., Korlyukov A.A., Khrustalev V.N., Zubavichus Y.V., Dorovatovskii P.V., Tsareva U.S., Shubina E.S., Petrov A.A., Vorontsov N.V., Shul'pin G.B. Family of penta- and hexanuclear metallasilsesquioxanes: Synthesis, structure and catalytic properties in oxidations // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2018. - № 867. – pp. 133 - 141;
7. Kulakova A.N., Bilyachenko A.N., Korlyukov A.A., Long J., Levitsky M.M., Shubina E.S., Guari Y., Larionova J. New  $\text{Ni}_4\text{Na}_2$ -Phenylgermsesquioxane Architecture: Synthesis, Structure and Slow Dynamic Behaviour // *Dalton Transactions*. – 2018. - № 47. – pp. 6893 - 6897;
8. Kulakova A.N., Bilyachenko A.N., Korlyukov A.A., Shul'pina L.S., Bantreil X., Lamaty F., Shubina E.S., Levitsky M.M., Ikonnikov N.S., Shul'pin G.B. A new “Bicycle Helmet”-like copper (II), sodiumphenylsilsesquioxane. Synthesis, structure and catalytic activity // *Dalton Transactions*. – 2018. - № 47. – pp. 15666 - 15669;
9. Kulakova A.N., Bilyachenko A.N., Khrustalev V.N., Zubavichus Y.V., Dorovatovskii P.V., Shul'pina L.S., Bantreil X., Lamaty F., Shubina E.S., Levitsky M.M., Shul'pin G.B.  $\text{Cu}_4\text{Ge}_2\text{Na}_4$  - A Giant Trimetallic Sesquioxane Cage: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity // *Catalysts*. – 2018. - № 8. – pp. 484;
10. Kulakova A.N., Bilyachenko A.N., Levitsky M.M., Khrustalev V.N., Korlyukov A.A., Zubavichus Y.V., Dorovatovskii P.V., Lamaty F., Bantreil X., Villemejeanne B., Martinez J., Shul'pina L.S., Shubina E.S., Gutsul E.I., Mikhailov I.A., Ikonnikov N.S., Tsareva U.S., Shul'pin G.B.  $\text{Si}_{10}\text{Cu}_6\text{N}_4$  Cage Hexacoppersilsesquioxanes Containing N-Ligands: Synthesis, Structure, and High Catalytic Activity in Peroxide Oxidations // *Inorganic Chemistry*. – 2017. - № 56. – pp. 15026 – 15040;
11. Bilyachenko A.N., Korlyukov A.A., Vologzhanina A.V., Khrustalev V.N., Kulakova A.N., Long J., Larionova J., Guari Y., Dronova M.S., Tsareva U.S., Dorovatovskii P.V., Shubina E.S., Levitsky M.M. Tuning linkage isomerism and magnetic properties of bi- and tri-metallic cage silsesquioxanes by cation and solvent effects // *Dalton Transactions*. – 2017. - № 46. – pp. 12935 - 12949;

12. Bilyachenko A.N., Kulakova A.N., Levitsky M.M., Korlyukov A.A., Khrustalev V.N., Vologzhanina A.V., Titov A.A., Dorovatovskii P.V., Shul'pina L.S., Lamaty F., Bantreil X., Villemejeanne B., Ruiz C., Martinez J., Shubina E.S., Shul'pin G.B. Ionic Complexes of Tetra- and Nonanuclear Cage Cu(II)-phenylsilsesquioxanes: Synthesis and High Activity in Oxidative Catalysis // *ChemCatChem*. – 2017. - № 9. – pp. 4437 – 4447;
13. Bilyachenko A.N., Kulakova A.N., Levitsky M.M., Petrov A.A., Korlyukov A.A., Shul'pina L.S., Khrustalev V.N., Dorovatovskii P.V., Vologzhanina A.V., Tsareva U.S., Golub I.E., Gulyaeva E., Shubina E.S., Shul'pin G.B. Unusual tri-, hexa- and nonanuclear Cu(II) cage methylsilsesquioxanes: Synthesis, Structures and Catalytic Activity in Oxidations with Peroxides // *Inorganic Chemistry*. – 2017. - № 56. – pp. 4093 - 4103;
14. Levitsky M.M., Yalymov A.I., Kulakova A.N., Petrov A.A., Bilyachenko A.N. Cage-like metallsilsesquioxanes in catalysis: A review // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2017. - № 426. – pp. 297-304;
15. Kulakova A.N., Bilyachenko A.N., Larionova J., Lamaty F. Metalla-Silsesquioxanes and Germesquioxanes: Synthesis, Structure, and Properties // 5th EuChem inorganic chemistry conference (EICC-5), 24th -28th June 2019, Moscow, Russia; Book of abstracts, YOP3, pp. 136;
16. Kulakova A.N., Bilyachenko A.N., Khrustalev V.N., Larionova J.I., Korlyukov A.A. Synthesis and properties of phenylgermesquioxane complexes with transition metals // The Fifth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”, 22-26 April 2019, Moscow, Russia, Book of abstracts, V2, pp. 44;
17. Kulakova A.N., Bilyachenko A.N., Yalymov A.I., Shubina E.S. Supramolecular architectures based on cage Ni(II)- and Cu(II)-silsesquioxanes. // «19th JCF-Fruhjahrssymposium», 29th March – 1st April 2017, Mainz, Germany; Book of abstracts, sat-033, pp. 300;
18. Kulakova A.N., Bilyachenko A.N., Korlyukov A.A., Khrustalev V.N., Larionova J. Trimetallic Sesquioxane Cage: Synthesis, Structure, and Properties // «21st JCF-Fruhjahrssymposium», 20th - 23rd March 2019, Bremen, Germany; Book of abstracts, PS1, pp. 35;
19. Kulakova A.N., Bilyachenko A.N., Yalymov A.I., Shubina E.S., Larionova J., Long J., Guari Y. The cage Ni(II)- and Cu(II)-silsesquioxanes as a basis for supramolecular compositions // La 13ème Journée de l'Ecole Doctorale Chimiques Balard, 4-6 December 2017, Montpellier, France; Book of abstracts, PO11;
20. Kulakova A., Bilyachenko A., Khrustalev V., Guari Y., Larionova J. New Lanthanide-based Silsesquioxane: Structure, and Properties, 7th ISGS Online Summer School on Hybrid Materials: From Basics to Cutting Edge Applications, 02 – 03 September 2020.