

Химия металлоорганосилоксанов. Современные тенденции развития и новые концепции

М.М.Левицкий, Б.Г.Завин, А.Н.Биличенко

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (495) 135–5085

Рассмотрено современное состояние химии металлоорганосилоксанов. Проанализированы синтетические методы формирования металоосилоксанового фрагмента и специфические превращения металлоорганосилоксанов, обусловленные координационными свойствами металлического центра. Особое внимание уделено формированию структуры соединений, содержащих металоосилоксановый фрагмент, и закономерностям перегруппировок этих фрагментов. Обобщены принципы создания каталитических систем на основе металлоорганосилоксанов, в том числе содержащих низкокоординационные металлические центры.

Библиография — 174 ссылки.

Оглавление

I. Введение	907
II. Синтетические методы в химии металлоорганосилоксанов	907
III. Строение металлоорганосилоксанов	915
IV. Перегруппировки металлоорганосилоксанов	918
V. Металоосилоксаны в катализе	920
VI. Заключение	923

I. Введение

Химия металлоорганосилоксанов (МОС) — соединений, содержащих фрагмент $>Si(R)OM$, где M — металл, — возникла как область химии кремнийорганических соединений и постепенно превратилась в самостоятельное научное направление. Большинство превращений МОС протекает с участием фрагмента $SiOM$, а в формировании их структуры решающую роль играют координационные свойства входящих в них металлов.

Интенсивное изучение индивидуальных металлоорганосилоксанов началось в 1950-х гг., основные результаты этих исследований отражены в ряде обзоров и монографий.^{1–8} Параллельно проходило изучение олигомерных^{9–11} и полимерных МОС, содержащих металоосилоксановые фрагменты в составе органосилоксановой цепи. Некоторые из этих соединений буквально в первые годы после их получения стали объектами промышленного производства.¹²

М.М.Левицкий. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений ИОЭО РАН. Телефон: (495)135–9371, e-mail: levitsk@ineos.ac.ru

Б.Г.Завин. Кандидат химических наук, заведующий той же лабораторией. Телефон: (495)135–9371, e-mail: zav@ineos.ac.ru

А.Н.Биличенко. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (495)135–9371, e-mail: xeloff@mail.ru
Область научных интересов авторов: химия кремнийорганических соединений, элементоорганические полимеры, координационная химия, механизмы реакций, катализ.

Дата поступления 12 апреля 2007 г.

За последние 15 лет наиболее интересные результаты в химии металлоорганосилоксанов получены при проведении исследований в следующих направлениях:

— разработка новых методов формирования металоосилоксанового фрагмента, что привело к обнаружению новых структурных типов МОС и позволило расширить диапазон вводимых в металоосилоксановый фрагмент ионов металлов;

— изучение своеобразных химических превращений МОС;

— развитие обобщенных представлений, описывающих формирование структуры МОС;

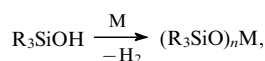
— создание концепции, интерпретирующей закономерности перегруппировок металлоорганосилоксановых фрагментов в структуре МОС;

— применения МОС в качестве каталитических систем для процессов органического синтеза.

II. Синтетические методы в химии металлоорганосилоксанов

Способы формирования металоосилоксанового фрагмента весьма разнообразны; некоторые методы, разработанные в предыдущие годы, используются в современных работах в модифицированном виде.

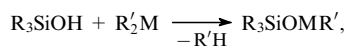
Один из первых способов основан на взаимодействии органосилоланов с активными металлами — щелочными,¹³ цинком,¹⁴ алюминием.¹⁵



$M = K, Na, Zn, Al$; n — степень окисления металла.

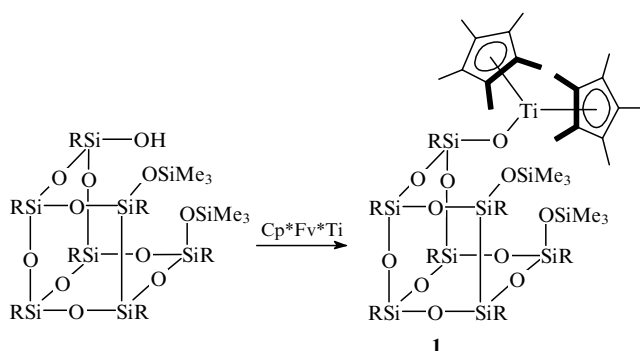
В настоящее время этот метод сохранил препаративное значение преимущественно для получения органосилолятов щелочных металлов.

Менее распространена методика, использующая реакцию органосилолов с металлоорганическими соединениями.^{16–18}

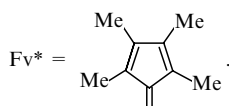


R = Me, Et, Ph; R' = Me, Et; M = Zn, Cd.

Обычно такая реакция сопровождается выделением соответствующего углеводорода, но недавние исследования показали,¹⁹ что в некоторых случаях происходит также перестройка углеводородного лиганда у металла (например, фульвена в цикlopentadiенил с образованием соединения 1).

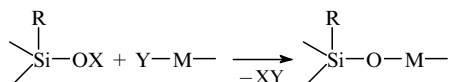


R = cyclo-C₆H₁₁; Cp* = η-C₅Me₅,

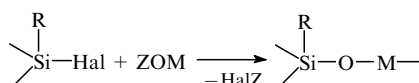


Наиболее универсальный метод синтеза МОС основан на гетерофункциональной конденсации, которая может быть проведена различными способами и позволяет получать как индивидуальные, так и олигомерные МОС (R, R' и R'' — органические заместители) (схема 1).

Схема 1

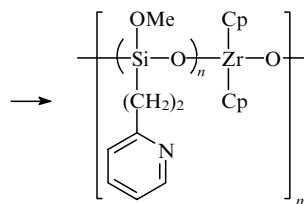
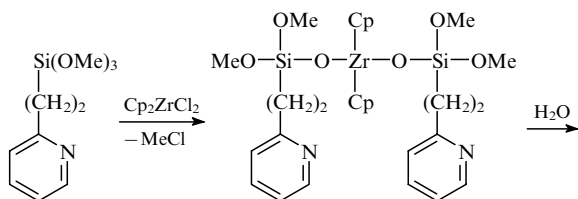


X = H; Y = Hal, R'O; X = R': Y = Hal, AcO; X = Ac, Y = Hal.

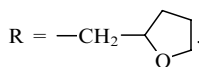
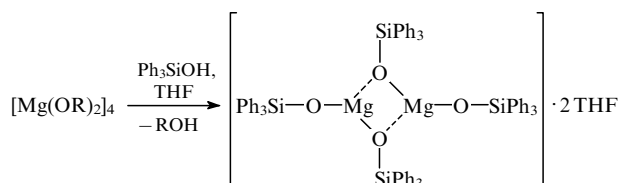


Z = H, R.

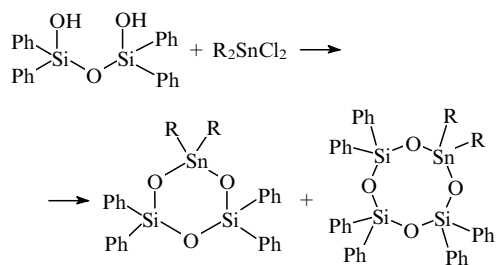
Мы рассмотрим лишь те варианты гетерофункциональной конденсации, которые применяются в современных исследованиях. Сочетание X = R', Y = Hal (см. схему 1) удобно для получения полимерных МОС, поскольку низкомолекулярный продукт конденсации (R'Hal) не приводит к деструкции цепи продукта.²⁰



Если самоконденсация силола R₃SiOH затруднена, используют металлоорганические производные с Y = OR', например:²¹

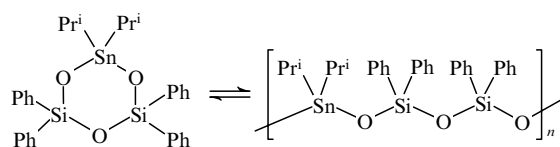


Гетерофункциональную конденсацию силолов с галогенидами металлов (X = H, Y = Hal на схеме 1) применяют в тех случаях, когда у атома кремния (или у атома металла) находится разветвленная группа (изопропильная или *трет*-бутильная).²²

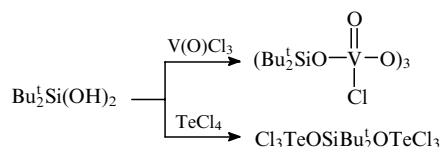


R = Prⁱ, Bu^t.

Если у атома Sn присутствуют изопропильные группы (а не *трет*-бутильные), возможна полимеризация циклических оловоорганосилоксанов.



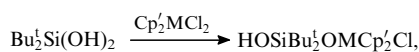
При получении МОС взаимодействием органосиландиолов с галогенидами металлов нередко происходит лишь частичное замещение ионов Cl[−] органосилоксигруппами.²³



Если в исходном кремнийорганическом соединении у атома Si находится Bu^t-группа, можно получить производные с одной или двумя Ср-группами у атома металла, что недостижимо при использовании исходных соединений с Et- и Ph-заместителями у атома кремния.²⁴

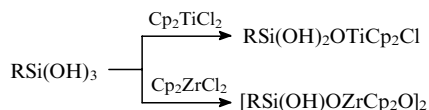


$\text{Cp}' = \eta\text{-C}_5\text{Me}_5, \eta\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et};$



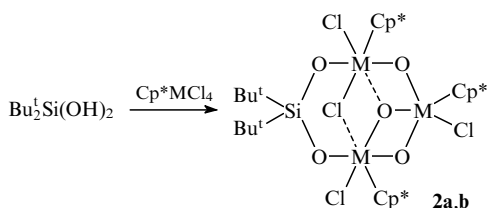
$\text{M} = \text{Ti, Zr}; \text{Cp}' = \eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}; \text{M} = \text{Hf}, \text{Cp}' = \eta\text{-C}_5\text{H}_5.$

Наличие разветвленной группы у атома кремния позволяет использовать в таких реакциях не только диорганосиландиолы, но и органосилантриолы, самоконденсация которых в этом случае затруднена.²⁵



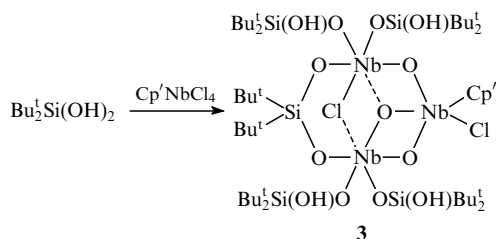
$\text{R} = 2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3.$

Примечательно, что при синтезе Nb- и Ta-содержащих МОС в полученных соединениях (например, **2a,b**) возникает металлоксидный фрагмент $\text{M}-\text{O}-\text{M}$,²⁶ образование которого нельзя объяснить гетерофункциональной конденсацией. Оно указывает на протекающую в процессе синтеза перегруппировку (подробнее об этом см. раздел IV).



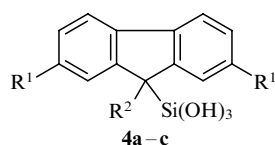
$\text{M} = \text{Nb (a)}, \text{Ta (b)}.$

В некоторых случаях реакция дополнительно осложняется конкурирующим процессом — замещением π -связанного лиганда органосилоксигруппой.²⁶ Примером может служить соединение **3**.



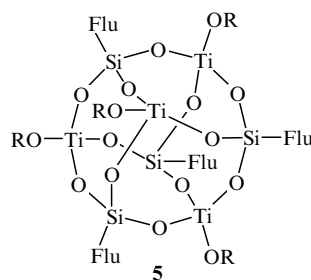
$\text{Cp}' = \eta\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}.$

Среди изученных органических заместителей у атома кремния наибольший экранирующий эффект демонстрирует флуоренильная группа, ее использование позволяет исключить самоконденсацию органосилантриола при его взаимодействии с алкоксидами металла. Флуоренильные производные органосилантриолов **4a-c**



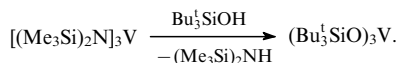
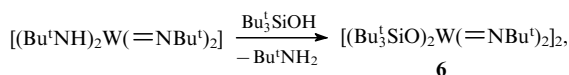
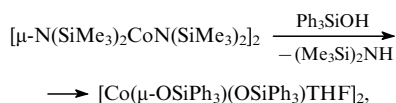
$\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{SiMe}_3 \text{ (a)}, \text{Me (b)}; \text{R}^1 = \text{Bu}^t, \text{R}^2 = \text{SiMe}_3 \text{ (c)}.$

при гетерофункциональной конденсации с алкоксидами титана $\text{Ti}(\text{OR})_4$ образуют каркасные титаносилоксаны **5**.^{27, 28}

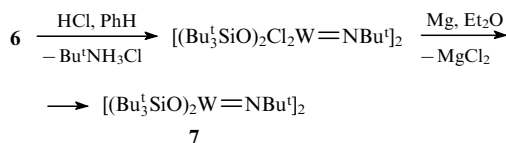


Flu — замещенный флуоренил; $\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}^i.$

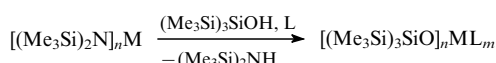
К гетерофункциональной конденсации можно также отнести сравнительно редко используемый вариант — взаимодействие органосиланолов с амидами и имидами металлов.^{29–31}



Наличие объемных групп в окружении атома кремния в комплексе **6** позволило получить неизвестное ранее трехкоординационное соединение вольфрама **7**.³⁰

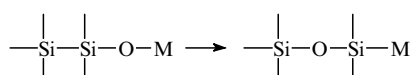


По аналогичной схеме взаимодействием силиламинов металлов с органосиланоллами получены МОС, содержащие дисилановые фрагменты $\text{Si}-\text{Si}$, роль объемной группы в этом случае играет трис(триметилсилил)силильный фрагмент $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$.^{32, 33}



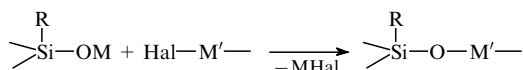
M	n	L
Co	2	THF, DME, MeCN, PhCN, 2,2'-bipy, 4,4'-bipy, Ph ₃ P
Fe	2	2,2'-bipy, 4,4'-bipy
La	3	THF
Gd	3	THF, MeCN, 4,4'-bipy

Реакционные центры в таких соединениях — связи $\text{Si}-\text{Si}$ — весьма чувствительны к окислению: при действии O_2 они превращаются в силоксановые фрагменты $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (см.³²); в отсутствие O_2 при пиролизе происходит миграция атома O, сопровождаемая перегруппировкой и образованием связи $\text{Si}-\text{M}$.^{34, 35}

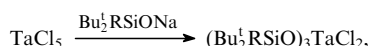
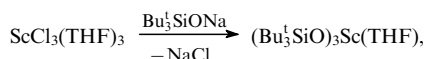


Широко распространенный вариант гетерофункциональной конденсации — взаимодействие органосиланолатов щелочных металлов с галогенидами поливалентных метал-

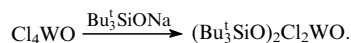
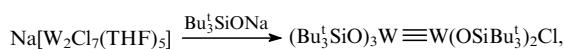
лов (M'), традиционно называемое в литературе обменной реакцией.



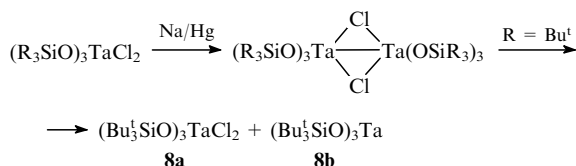
Эта реакция наиболее универсальна, с ее помощью были получены МОС, содержащие Mg, Zn, Al, Ga, Ti, Zr, Fe, Co, Ni, Cu и другие металлы,^{8,11} т.е. существенно расширен ряд металлов, вводимых в металлосилоксановый фрагмент.^{36–40} Решающую роль в развитии возможностей этого метода сыграло использование объемных органических групп у атома кремния.



R = H, Me, Ph;

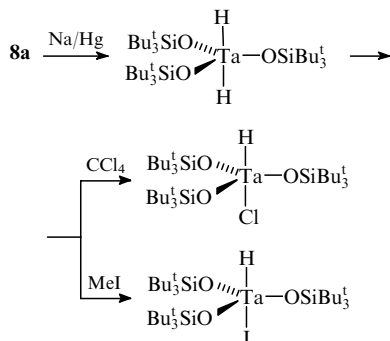


Присутствие объемных органических групп у атома кремния не только позволяет получать низкокоординационные соединения металлов, но и направленно изменять степень окисления металла при варьировании размера такой группы. Например, при восстановлении $(\text{Pr}^i_3\text{SiO})_3\text{TaCl}_2$ образуется стабильный мостиковый комплекс, содержащий Ta(IV); аналогичный мостиковый комплекс с Bu^t -группой вместо Pr^i нестабилен и диспропорционирует с образованием соединений Ta(V) (**8a**) и Ta(III) (**8b**).³⁷

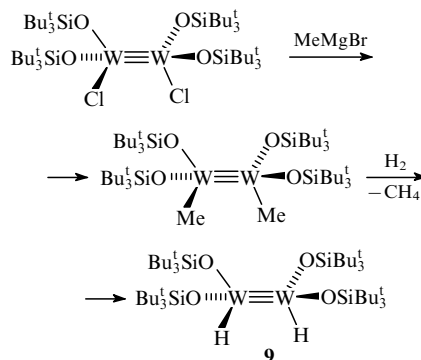


R = Pr^i , Bu^t .

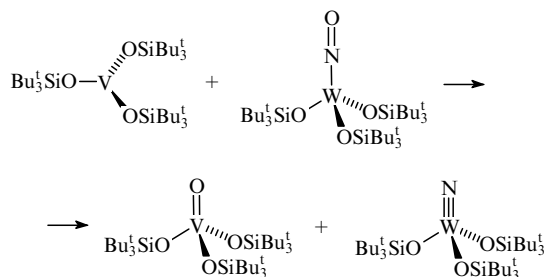
Группы Bu^t сохраняются при последующих превращениях МОС.³⁷



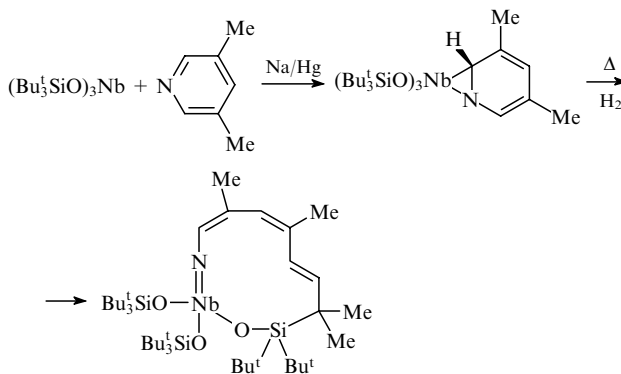
В восстановительных условиях (H_2 , 1 атм) силоксивольфрамовые соединения превращаются в необычные силоксигидриды **9**, представляющие новый класс соединений.³⁸ Их выделение оказалось возможным благодаря стабилизирующему влиянию R_3SiO -группы.



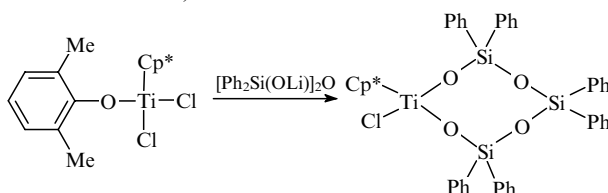
Соединения $(\text{Bu}_3^t\text{SiO})_3\text{M}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{W}$) могут вступать в окислительно-восстановительные реакции.³¹



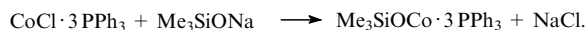
В рассмотренных выше примерах триорганосилоксигруппы у атомов металла играли роль объемных заместителей, позволяющих проводить различные окислительно-восстановительные превращения, получать низкокоординационные комплексы, выделять нестабильные соединения, но во взаимодействиях они не участвовали. Однако известны примеры прямого участия силоксигруппы в реакциях, например при перегруппировке гетероциклического фрагмента, который возникает после присоединения к металлическому центру 3,5-лутидина.⁴¹



Обменные реакции в некоторых случаях протекают необычно. Например, группа OAg у атома Ti может конкурировать с ионом Cl при взаимодействии с группой Si—OLi; образующийся на первом этапе напряженный трехзвенный цикл, ожидаемый в соответствии с общей схемой реакции, перегруппировывается в более устойчивый четырехзвенный цикл (под звеном подразумевается двухатомный фрагмент Si—O или M—O).⁴²



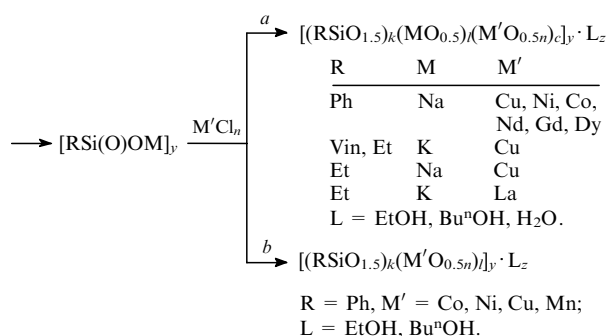
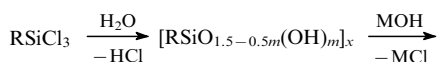
С использованием обменной реакции впервые удалось получить МОС, содержащий Co(I) (см. 43).



Кроме того, обменные реакции позволили синтезировать полиэдрические МОС на основе трифункциональных кремнийорганических фрагментов $\text{RSiO}_{1.5}$. В результате появилась новая группа МОС с необычной архитектурой каркасов.

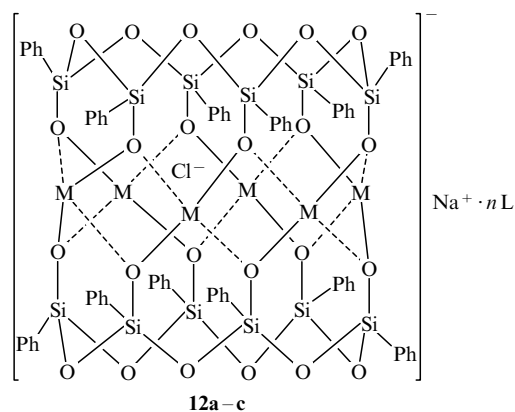
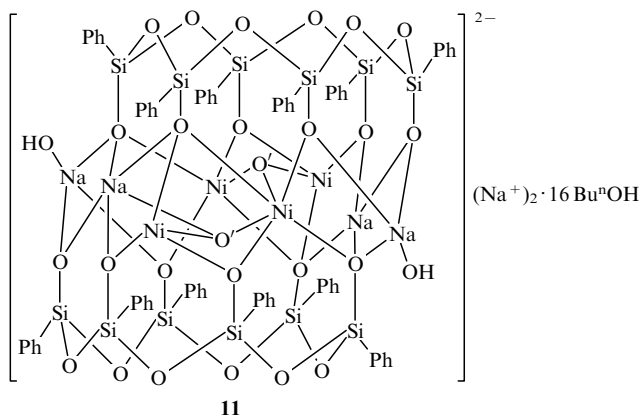
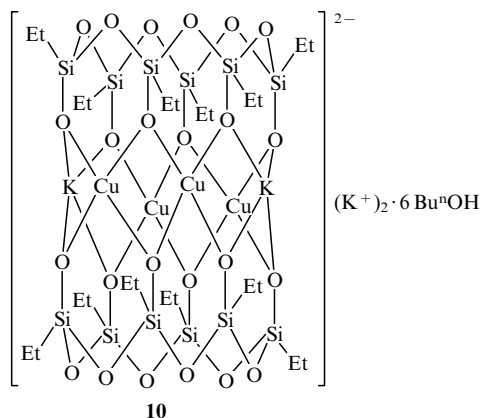
Общая схема реакции включает гидролиз органотрихлорсилана, щелочное расщепление полисилоксана и последующее обменное взаимодействие полученных органосилоанолатов с галогенидами поливалентных металлов. Продукт первой стадии процесса — полисилоксан — содержит силанольные группы $\text{Si}-\text{OH}$, которые способны к самоконденсации, сопровождающейся отщеплением воды. Это приводит к частичному выведению металла из сферы реакции в виде гидроксида. Поэтому на стадии расщепления полисилоксана щелочью был использован своеобразный прием — введение совместно со щелочью дозированного количества металлического натрия (на приведенной далее схеме реакции не показан), который реагирует с силанольными группами; это позволяет свести к минимуму возможную самоконденсацию последних.

Исследованы 44–49 два возможных способа проведения реакции: частичное (а) и полное (b) замещение силанолатных групп SiOM атомами поливалентного металла M' .



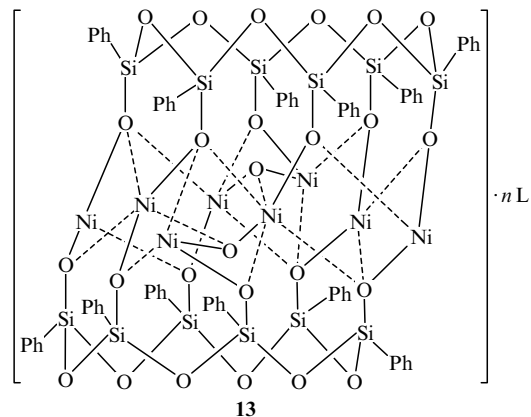
a, b — см. текст; *n* — степень окисления M' ; Vin — винил.

Большинство синтезированных по указанной схеме соединений, независимо от того, получены они в результате частичного или полного замещения силанолатных групп, образуют структуры в форме призмы (в некоторых случаях скошенной), в основаниях которой расположены циклосилоксановые фрагменты (соединения 10–14) (атомы O' в структуре 11 принадлежат молекулам H_2O).

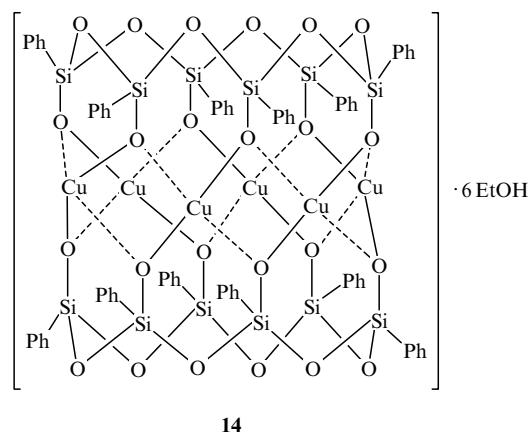


$\text{M} = \text{Co} \text{ (a)}, \text{Mn} \text{ (b)}, \text{Ni} \text{ (c)};$

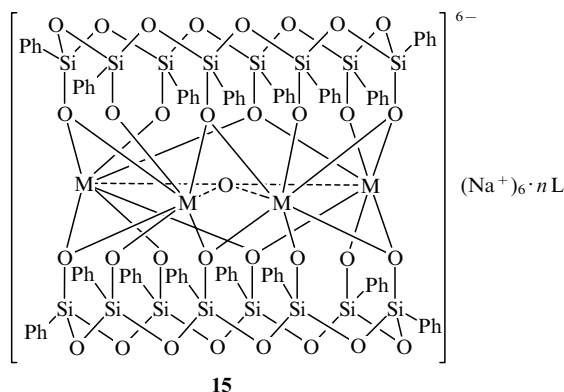
$\text{L} = \text{Bu}^n\text{OH}, \text{EtOH}, \text{H}_2\text{O}, \text{Me}_2\text{CO}, \text{CHCl}_3.$



$\text{L} = \text{Bu}^n\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{Me}_2\text{CO}.$

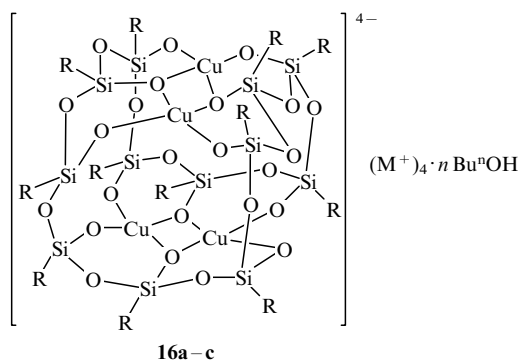


При введении в состав МОС лантанидов^{50–53} происходит расширение циклических фрагментов в основаниях призмы от шестизвенных до восьмизвенных (соединения **15**).



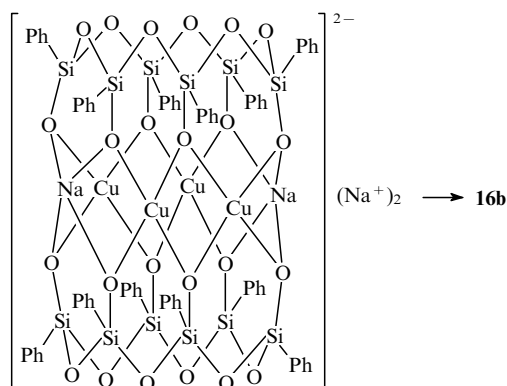
M = Nd, Gd, Dy; L = EtOH, H₂O.

Более редкий тип структуры каркасных МОС — глобулярная форма, которая реализуется только для некоторых Cu-содержащих МОС **16a–c**, включающих катионы щелочных металлов.^{54, 55}



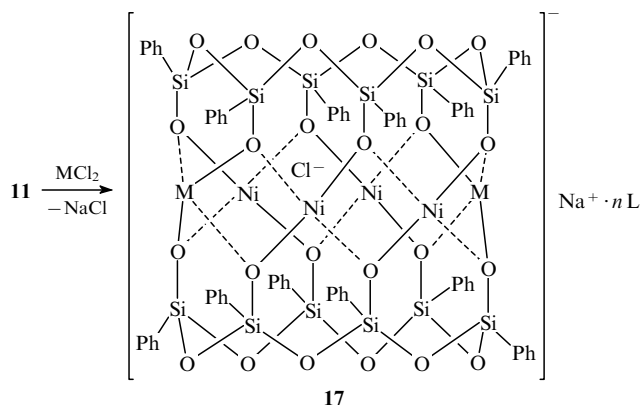
Соединение 16	M	R	n
a	Na	Et	4
b	Na	Ph	8
c	K	Vin	4

Призматическую структуру удалось превратить в каркас глобулярного типа при длительном нагревании соединения в органических растворителях (бутаноле, диоксане).⁵⁶



В тех случаях, когда МОС содержат одновременно переходные (поливалентные) и щелочные металлы (в составе незамещенных силанольных групп), возможно замещение ионов щелочных металлов ионами другого переходного металла. При этом происходит частичная перестройка

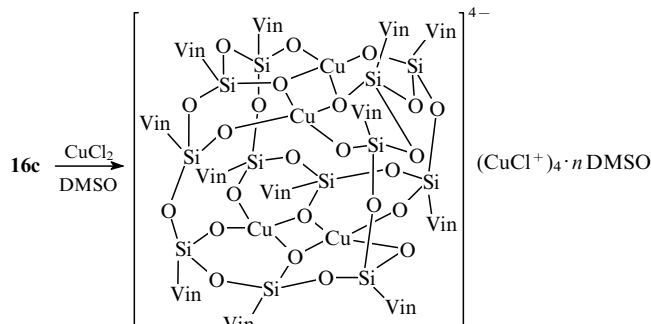
металлокислородной части каркаса и образуются биметаллические МОС **17**, также имеющие призматическую структуру.^{57–59}



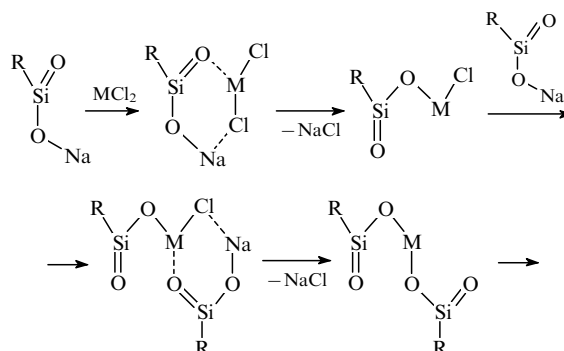
M = Co, Cu, FeOH, FeOMe; L = H₂O, DMSO.

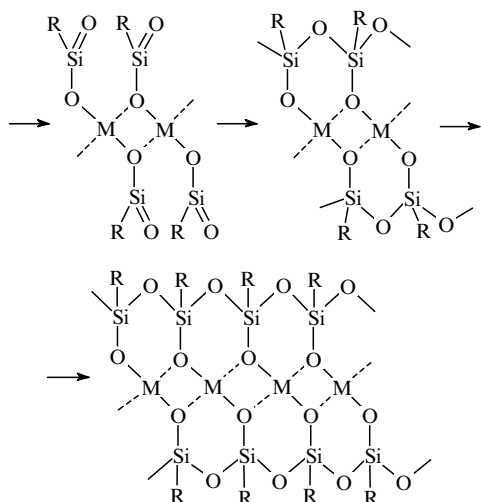
При взаимодействии Cu-, Co-, Ni- и Mn-содержащих МОС, имеющих призматические структуры, с ацетилацетоном наблюдается частичное удаление из каркасов ионов металлов в виде соответствующих ацетилацетонатов.⁶⁰

При замене ионов щелочного металла во внешней сфере глобулярного МОС **16c** ионом меди замещающий металл входит в виде необычного катиона MCl⁺ (см.⁶¹).

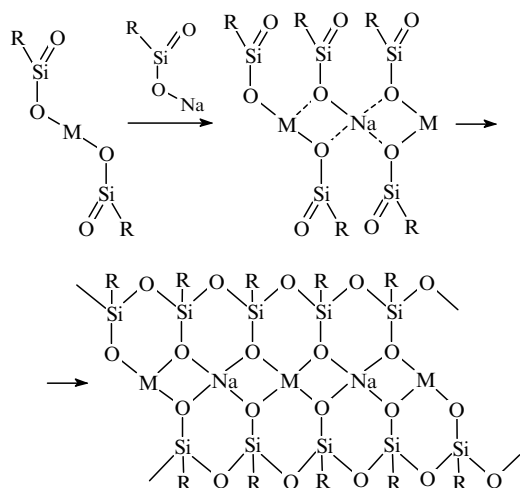


Общие элементы для структур обоих типов (призматических и глобулярных) — спироциклические фрагменты, которые собраны из звеньев M–O–M, соединенных с силановыми циклами. Получение группы новых каркасных МОС, естественно, потребовало объяснения механизма их образования. Предложена обобщенная схема формирования таких структур, которая предполагает присутствие в реакционной среде силанолов щелочных металлов в виде силановых производных, образующих ассоциаты. Перегруппировка этих ассоциатов приводит к структурным элементам, входящим в показанные выше призматические каркасы.⁶²



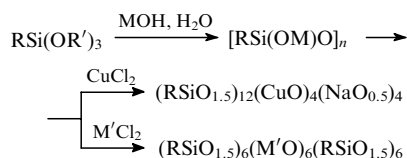


Образование MOC, содержащих незамещенные органо-силанольные группы, может быть описано аналогичным образом.



Рассмотренная методика синтеза каркасных MOC обладает рядом недостатков: сохраняющиеся в исходном органо-силосане OH-группы (несмотря на использование металлического натрия, о чем сказано выше) приводили к низким выходам конечных продуктов. Кроме того, метод исключал получение каркасных MOC с небольшими органическими группами у атомов кремния (например, с метильными), поскольку соответствующие исходные силосаны нерастворимы.

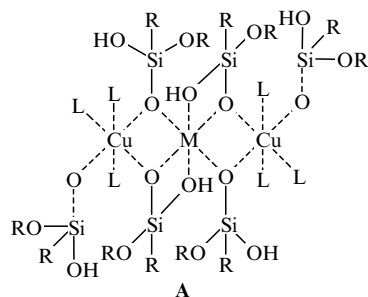
Идею модифицирования методики синтеза полиэдрических MOC подсказала показанная выше схема «сборки» каркасов, причем изменения коснулись первой стадии — процесса образования силанолатов. Вместо того чтобы расщеплять органо-силосаны на отдельные фрагменты действием оснований, было предложено собирать каркасную структуру из мономерных звеньев. При этом подразумевалось, что ионы поливалентного металла будут играть роль центров, вокруг которых группируются части полиэдра. В качестве источника мономерных звеньев были выбраны триалкоксиорганосиланы.^{63–67}



R = Me, Et, Vin, Ph, (CH₂)₃NH₂; R' = Me, Et, Buⁿ;
M = K, Na; M' = Mn, Ni.

Новая методика не только позволила синтезировать все описанные выше каркасные структуры с более высокими выходами, но и получить недоступные ранее каркасные Na, Cu-винил-, K, Cu-фенил- и Na, Cu-метилсилосаны.^{68, 69}

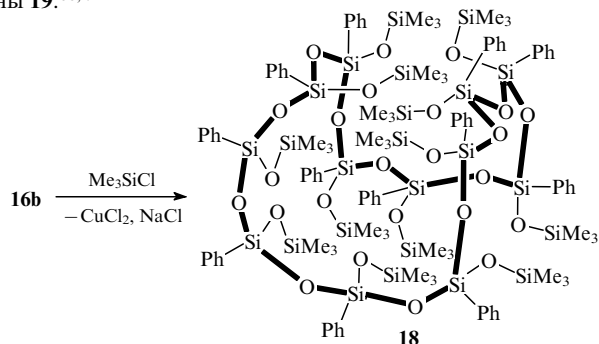
Рассмотренный выше механизм образования каркасов применительно к триалкоксиорганосиланам был несколько модифицирован. Предполагается образование металлосилоксановых ассоциатов А с последующей конденсацией функциональных групп у атома кремния и формированием спироциклических фрагментов вокруг ионов металлов.⁶⁷

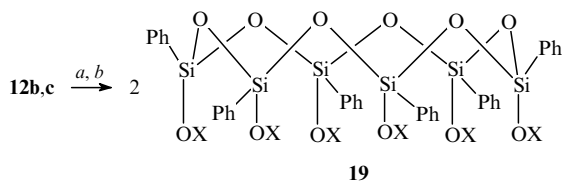


R = Me, Vin, Ph; M = K, Na; L = ROH, H₂O.

Следует отметить, что эта схема применима и к образованию каркасных MOC по предыдущей методике (без участия алкоксисиланов) и выглядит более предпочтительной, поскольку не предполагает образования на промежуточных стадиях крайне нестабильных силанолов.

Наиболее результативной оказалась идея использовать различную реакционную способность фрагментов Si—O—Si и Si—O—M в полиэдрических MOC: в то время как фрагмент Si—O—Si чувствителен к действию нуклеофильных агентов, фрагмент Si—O—M легко взаимодействует с электрофилами. При взаимодействии каркасных MOC с Me₃SiCl звенья Si—O—M расщепляются и образуются макроциклические органо-силосаны, молекулы которых сохраняют конфигурацию исходного MOC.^{64, 70, 71} При этом из глобулярных структур образуются 12-звенные циклы *cis*–*trans*-конфигурации (соединение **18**; фрагменты, входящие в замкнутый цикл, показаны утолщенными линиями), а из призматических — шестизвенные силосановые циклы *cis*-конфигурации. Если при проведении такой реакции заменить реагент Me₃SiCl минеральной кислотой (H₂S или HCl низкой концентрации при охлаждении), то получаются кремний-функциональные стереорегулярные гидроксидосилоксаны **19**.^{66, 72}





a — Me_3SiCl ($-\text{MCl}$); b — HCl или H_2S ($-\text{MCl}$ или M_2S);

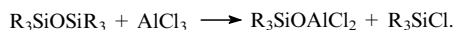
$\text{X} = \text{SiMe}_3, \text{H}; \text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}$.

Образующиеся в качестве побочных продуктов сульфиды металлов формируют нанокompозитные агрегаты, диспергированные в силоксановой матрице, что перспективно в плане разработки новых материалов. Кроме того, реакционноспособные гидроксидциклоксиланы представляют интерес как активные предшественники для создания на их основе структурно организованных систем.

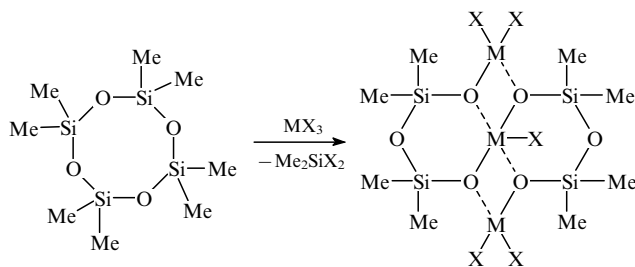
Стереорегулярные органосилоксановые циклы меньшего размера, например $[\text{PhSi}(\text{OSiMe}_3)\text{O}]_4$, были получены⁶⁵ аналогичным методом при взаимодействии циклического органосилонолята $[\text{PhSi}(\text{ONa})\text{O}]_4$ с Me_3SiCl .

В настоящее время это единственный метод, позволяющий получать стереорегулярные циклосилоксаны различного размера; более того, он открывает широкие возможности для последующих синтезов. Если в качестве органотрихлорсилана использовать соединение, содержащее функциональные группы в органических заместителях у атома кремния, то образуются стереоупорядоченные циклосилоксаны, например $(\text{PhSiO})_{12}[\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{CMe}]_{12}$, которые можно встраивать в полимерную силоксановую цепь.^{73,74}

Помимо рассмотренных выше способов формирования фрагментов $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ особый интерес представляет метод, основанный на расщеплении силоксановых звеньев соединениями металлов, что впервые было обнаружено⁷⁵ при действии галогенидов металлов.

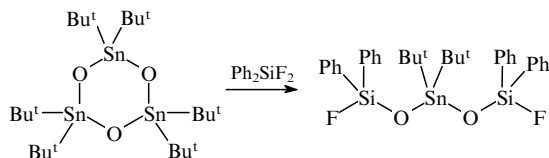


В дальнейшем было найдено,^{76–80} что некоторые галогениды и алкильные производные металлов расщепляют силоксановую связь в органосилоксановых циклах.



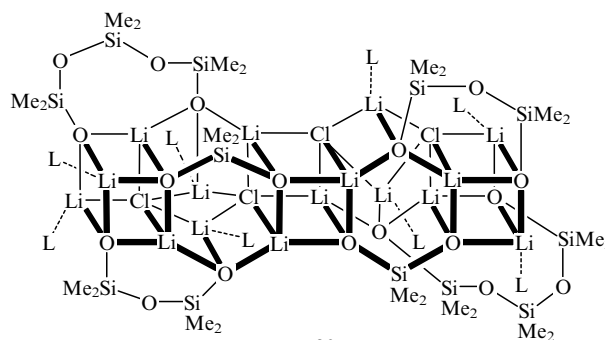
$\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}; \text{X} = \text{Hal}, \text{Alk}$.

При введении в состав МОС атомов олова можно осуществить процесс, где атомы кремния и олова меняются «ролями», а именно раскрытие металлоксановых циклов при действии галогенидов кремния.²²



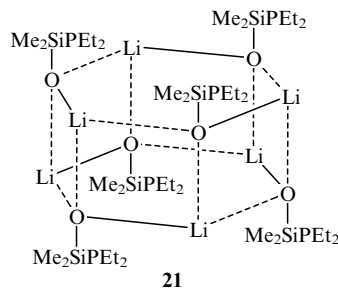
В тех вариантах, которые рассмотрены выше, эта реакция имеет весьма ограниченное использование. Широкое приме-

нение она получила после того, как было найдено, что металлоорганические соединения могут расщеплять полимерные органосилоксаны. Теперь, когда этот факт установлен, он не кажется неожиданным, однако долгое время сама идея проводить реакцию металлоорганических соединений с полимерными органосилоксанами казалась бесперспективной. Толчком послужило случайное наблюдение: при хранении некоторых металлоорганических соединений в соприкосновении с кремнийорганической смазкой (часто используемой для герметизации шлифов) образовывались производные МОС. Например, при контакте смеси реагентов Me_2GaCl и Bu^tAsLi_2 с кремнийорганическим полимером $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ получался (с выходом 48%) многоядерный литиевый комплекс **20**, не содержащий Ga и As.⁸¹

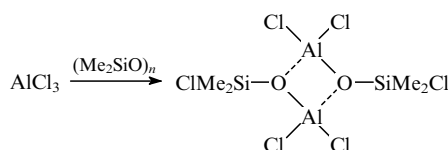


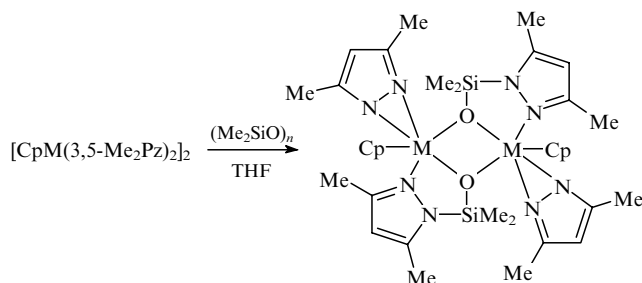
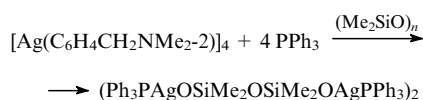
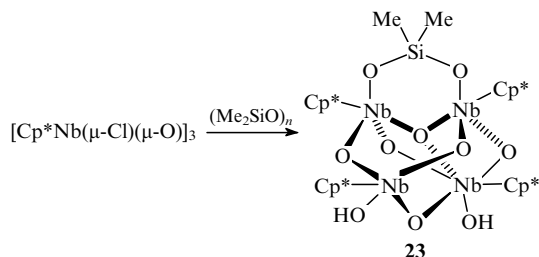
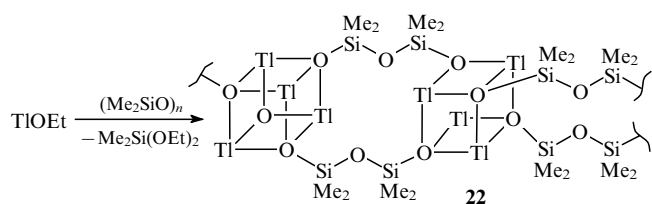
$\text{L} = \text{THF}$.

Аналогично длительное хранение раствора LiPEt_2 в диэтиловом эфире при 20°C в контакте с силиконовым полимером привело к образованию Li-содержащего МОС **21** со структурой гексагональной призмы.⁸²



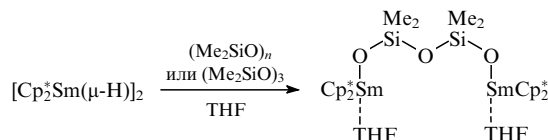
В современном варианте этой методики кремнийорганический компонент реакции — не индивидуальное соединение (например, $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ или $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$), а полимерный диорганосилоксан. Это позволяет в мягких условиях вводить группу Me_2SiO , участвующую в построении металлоксанового каркаса, причем кремнийорганические фрагменты входят в состав МОС в виде моно-, ди- и трисилоксановых звеньев. В качестве металлосодержащих соединений помимо галогенидов металлов⁸³ используют органические производные непереходных,^{84,85} переходных^{86,87} металлов и лантанидов^{88,89} (особенности строения получаемых МОС (например, соединений **22**, **23**) обсуждаются в следующем разделе).



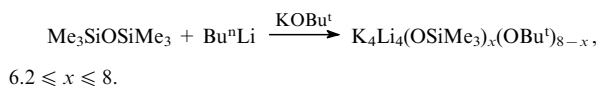


M = Yb, Tb, Dy, Ho; HPzMe₂ — 3,5-диметилпиразол.

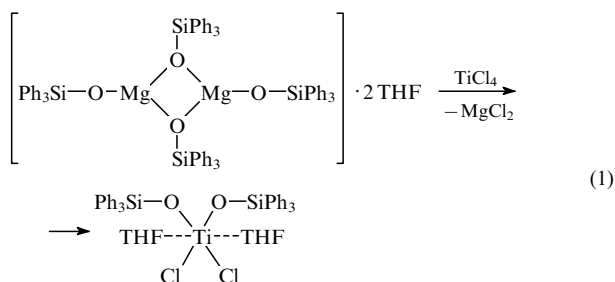
Отметим, что в некоторых случаях взаимодействие металлоорганического соединения с полиорганосилоксаном и с индивидуальным циклосилоксаном приводит к одинаковому результату.⁹⁰



Рассмотренный метод достаточно универсален и может быть использован также при получении МОС, содержащих щелочные металлы. Например, при взаимодействии дисилоксанов с металлоорганическими соединениями (или при их совместном действии с алкоголятами) щелочных металлов образуются смешанные силанолят-алкоголяты переменного состава.⁹¹

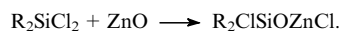


Еще один метод синтеза состоит в замене одного поливалентного металла другим. Как правило, реакция протекает с изменением структуры молекулы.²¹



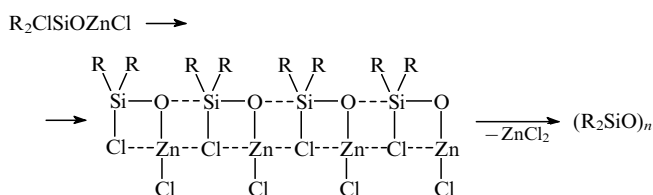
Это недавно открытое превращение послужило своеобразным толчком для развития представлений о закономерностях формирования структуры МОС (подробнее об этом сказано в следующих разделах).

Найден^{92,93} нетрадиционный способ формирования металлосилоксановых фрагментов взаимодействием органохлорсиланов с оксидом цинка.



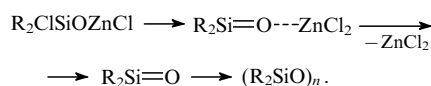
Образующиеся МОС представляют собой промежуточные реагенты в синтезе полисилоксанов. Авторы работ рассматривают два механизма превращения.

1. Образование полицикорганосилоксана с участием координационных мостиковых связей:



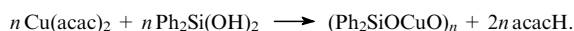
R = Me, Ph.

2. Образование и последующий распад промежуточного комплекса органосилоксана с галогенидом цинка:



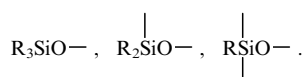
Квантово-химическими расчетами показано, что термодинамически более вероятен первый вариант. Данный метод позволяет формировать силоксановые фрагменты безгидролизным способом. Например, удалось получить на основе MeSiCl₃ полностью растворимый высокомолекулярный полиметилсилсеквиоксан (MeSiO_{1.5})_n с молекулярной массой ~25 000, что ранее было практически недостижимо.

Завершая рассмотрение синтетических методов в химии МОС, отметим, что сравнительно недавно была показана возможность получения МОС в условиях механохимической активации, что позволяет проводить процесс в отсутствие растворителей. Примером может служить взаимодействие ацетилацетоната меди и дифенилсиландиола.⁹⁴



III. Строение металлоорганосилоксанов

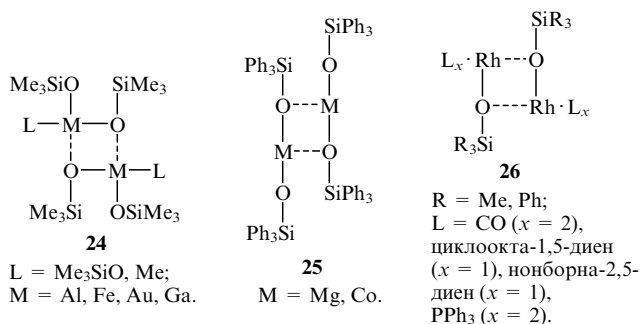
Рассмотренные в предыдущем разделе методы получения и превращения МОС трудно поддаются систематизации. Напротив, структуры индивидуальных МОС могут быть упорядочены сравнительно просто. Наиболее удобно разделить все синтезированные МОС на три крупные группы в соответствии с типом входящего в их состав кремнийорганического фрагмента:



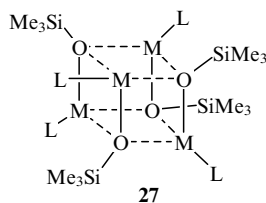
При этом похожие структуры окажутся в составе одной группы. В то же время при переходе от одной группы к другой общие принципы заполнения координационной сферы металла практически не меняются.

В подавляющем большинстве случаев координационная сфера металла заполняется мостиковыми атомами кислорода, входящими в соседние фрагменты Si-O-M. Для МОС, содержащих монофункциональные фрагменты R₃SiO, характерно объединение в координационные димеры (соединения 24–26). Однотипные структуры известны для широ-

кого ряда непереходных и переходных металлов,^{21, 29, 95–98} в том числе Ru, Rh и Pd.^{99–104}

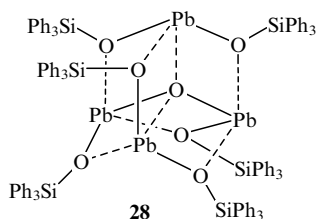


В некоторых случаях образуются координационные тетрамеры (соединения **27**)^{16, 105} или гексамеры (соединение **21**).

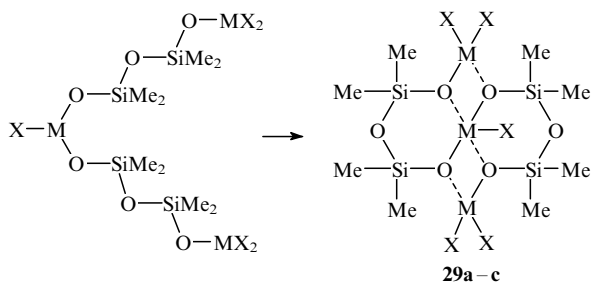


L = Me: M = Cd, Zn; L = PPh₃, M = Cu.

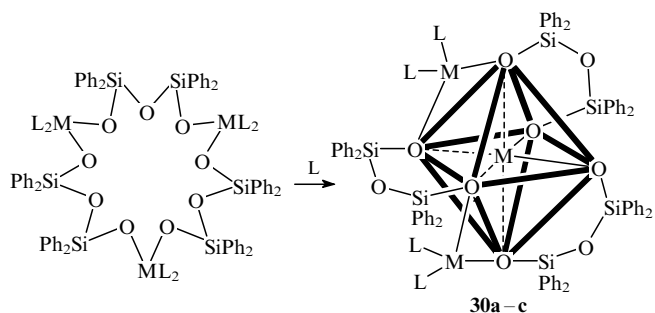
Наряду с атомами кислорода фрагментов Si–O–M в заполнении координационной сферы атомов металла участвуют высокоосновные атомы O фрагментов M–O–M (например, в Nb- (**23**) или Pb-органосилоксане (**28**)),¹⁰⁶ а также анионы (обычно галогениды), как в соединениях **2** и **3**.



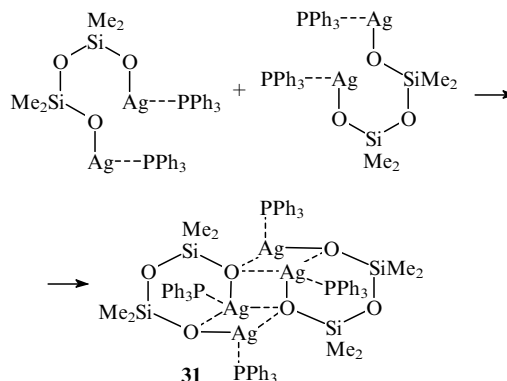
В МОС, содержащих гибкие дифункциональные кремнийорганические фрагменты SiR₂–O–SiR₂, заполнение координационной сферы металла реализуется при соответствующем изменении конформации молекулы. Основная движущая сила — координационная ненасыщенность металла — иногда вызывает молекулы сворачиваться весьма причудливым образом. При этом заполнение координационной сферы всегда происходит с участием атома O группировки Si–O–M, что можно наблюдать у металлоорганосилоксанов, содержащих алюминий или галлий (соединения **29a–c**),^{76–80} щелочноземельные металлы (соединения **30a–c**),^{107, 108} а также серебро (соединение **31**).⁸⁷



M = Al: X = Cl (**a**), Br (**b**); M = Ga, X = Cl (**c**).



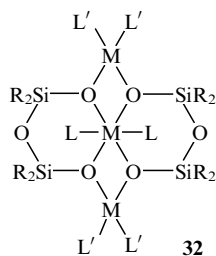
M = Ca (**a**), Sr (**b**), Ba (**c**); L = Py, тетраглим.



Трифункциональные фрагменты RSiO_{1.5} приводят к образованию МОС принципиально иного строения, однако общие принципы заполнения координационной сферы металла сохраняются — участие атомов O, входящих в фрагменты Si–O–M и M–O–M, а также в некоторых случаях стабилизирующих анионов Hal[–], что видно на примере каркасных структур **12–14**.

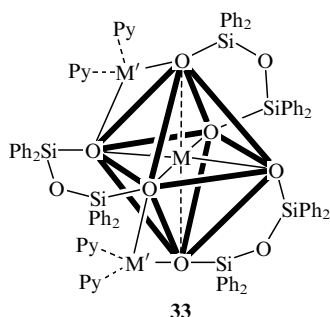
Следует отметить, что строение координационных полимеров иона металла демонстрирует незначительное число вариантов; в большинстве случаев полимер близок к тетраэдру (координационное число (КЧ) иона металла равно 4) или представляет собой тетрагональную бипирамиду (КЧ = 6).

Среди лигандов, участвующих в заполнении координационной сферы металла в МОС, существует один, занимающий особое место в химии МОС, — это силанолат-анион (SiO[–]). Он возникает в структуре МОС, содержащих поливалентный металл и силанолатные группировки Si–O–M, где M — щелочной металл. В результате формируются смешанно-металлические МОС, включающие атомы металлов различной природы (поливалентного и щелочного), причем щелочной металл в структуру каркаса не входит, а располагается вне его. Существование анионов в таких системах подтверждено электрохимическими методами.¹⁰⁹ К подобным соединениям относится большинство полученных к настоящему времени индивидуальных кристаллических МОС. Они образуются с высокими выходами (в некоторых случаях > 90%),⁶³ весьма устойчивы и не изменяют состав при последующих перекристаллизациях. С участием силанолат-анионов удалось получить различные структуры с более широким набором металлов. Например, синтезированы подобные тетрациклическим Al- и Ga-содержащим МОС (структуры **29a–c**) соединения **32**, содержащие Mg,¹¹⁰ Cr,¹¹¹ Co,¹¹² Cu,¹¹³ Gd,¹¹⁴ V,¹¹⁵ Sn.¹¹⁶



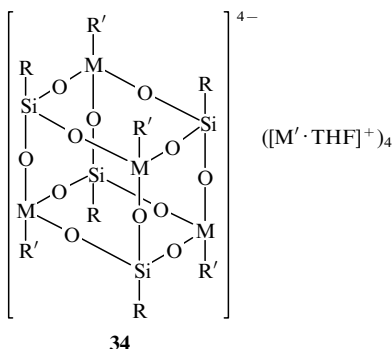
M = Mg, Cr, Co, Cu, Gd, V, Sn; R = Me, Ph; L, L' = Py, THF.

Аналогично благодаря силанолат-анионам в октаэдрические структуры, родственные Ca-, Sr- и Ba-органосилоксанам (соединения **30a–c**), удалось ввести переходные металлы — Ti,¹¹⁷ Zr,¹¹⁸ Hf,¹¹⁹ Ta (см.¹¹⁶) (соединения **33**).



M = Ti, Zr, Hf, Ta; M' = Na, Li.

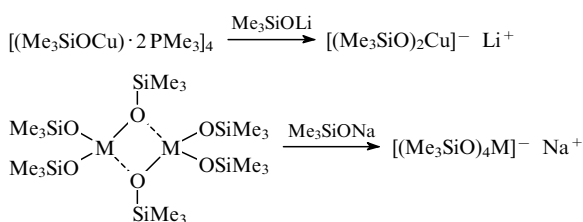
Не менее разнообразны МОС, содержащие силанолат-анионы и построенные на основе трифункциональных фрагментов $\text{RSiO}_{1.5}$. Примерами служат призматические Cu, K- (**8**) и Mn-, Co-, Cu-органосилоксаны (**12a–c**), а также кубано-подобные Al- (см.¹²⁰) и Ga(In)-органосилоксаны¹²¹ (соединения **34**).



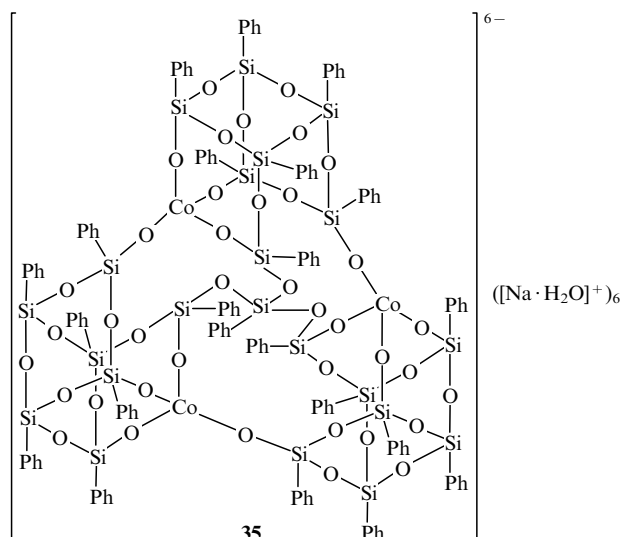
M = Al, Ga, In; M' = Li, Na; R = 2,6-Pr₂C₆H₃NSiMe₃; R' = Me, Et.

С участием силанолат-анионов получены также каркасные молекулы, специфические именно для такой группы соединений, например корзинообразный Co-органосилоксан **35** (см.⁴⁸) и глобулярные структуры **16a–c**.

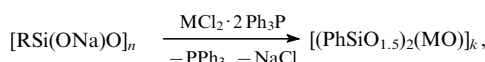
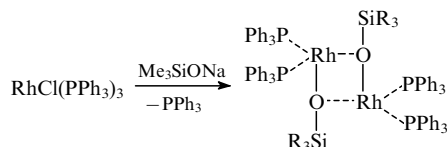
Координирующая способность силанолат-аниона столь высока, что он способен вытеснять из координационной сферы металла другие лиганды, например *p*-донорные лиганды,¹⁰⁵ а также типичный для МОС лиганд — атом O фрагмента Si—O—M.^{97, 122}



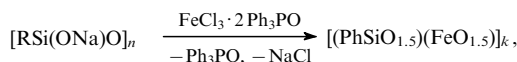
M = Al, Fe, Au.



Отметим, что атом O фрагмента Si—O—M также может вытеснять *p*-донорные лиганды из координационной сферы металла в индивидуальных¹⁰² и олигомерных МОС.¹²³



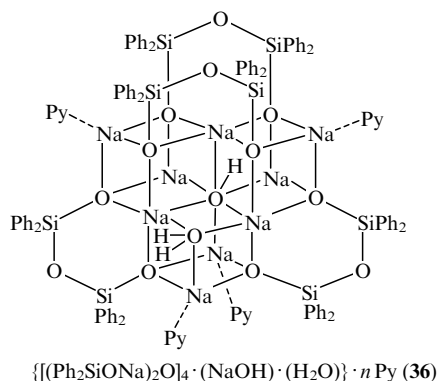
R = Ph, Bu^t; M = Co, Ni; n = 3, 4; k ≠ n;



R = Ph, Bu^t; n = 3, 4; k ≠ n.

Таким образом, с участием силанолат-анионов формируется наиболее устойчивое координационное окружение металла. Следует подчеркнуть, что для некоторых переходных металлов (Cr, Co, Cu, V, Ti, Zr, Hf) удалось синтезировать только МОС, содержащие силанолат-анионы.

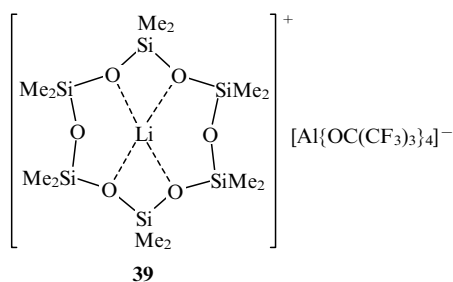
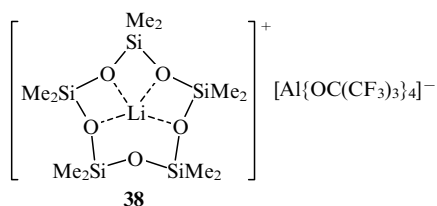
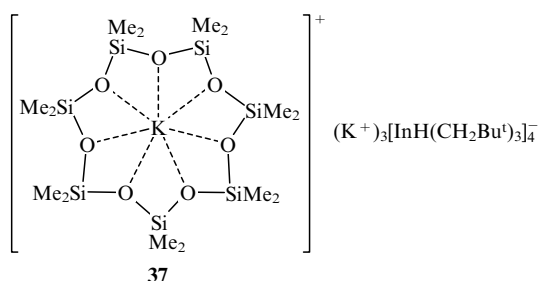
Можно выявить некоторые не отмеченные ранее закономерности, несколько замаскированные разнообразием структурных форм силаноксанов. Первая из них состоит в том, что атомы кислорода, находящиеся между двумя атомами кремния, т.е. входящие в состав силоксановых фрагментов Si—O—Si, практически никогда не входят в координационную сферу металла. Это отчетливо видно на примере структур **20**, **29**, **30**. В дифенилсиланолате натрия **36** атомы O дисилоксановых фрагментов также располагаются вне координационного кластера.¹²⁴



Аналогичная картина наблюдается в структуре таллий-силоксана **22**, где металлоксидные кубические фрагменты объединены в цепочечную структуру дисилоксановыми мостиками.

Эта закономерность строго соблюдается и в призматических структурах, построенных с участием трифункциональных фрагментов $\text{RSiO}_{1.5}$ (соединения **12–14**). Такое поведение силоксановых фрагментов в составе МОС обусловлено исключительно низкой основностью атома О в звене Si—O—Si . В литературе, посвященной МОС, этот факт практически не рассматривают, однако его нельзя назвать неожиданным. Независимо от исследований МОС указанное свойство силоксановых связей было установлено при изучении органосилоксанов.¹²⁵ По этой же причине попытки использовать диорганосилоксаны $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ ($n = 6–8$) в роли краун-эфиров оказались безуспешными.¹²⁶

Тем не менее известны примеры, когда эта закономерность нарушается: получены комплекс **37**, в котором катион K^+ координирует семизвенный органосилоксановый цикл,¹²⁷ а также комплексы **38** и **39**, в которых катион Li^+ координирует пяти- и шестизвенный органосилоксановые циклы соответственно.¹²⁸



Однако трактовать эти результаты как проявление повышенной основности атомов О в фрагментах Si—O—Si , скорее всего, преждевременно, тем более что катионы не входят внутрь цикла, а располагаются над его плоскостью.

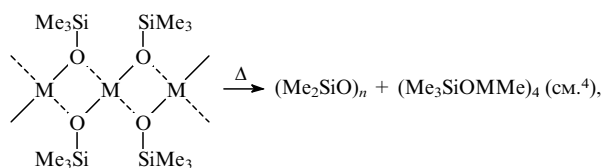
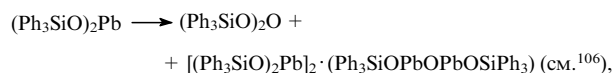
Другая, практически не отмечаемая исследователями особенность строения МОС, заключается в возникновении в некоторых случаях металлоксидных фрагментов M—O—M (соединения **2, 3, 4, 13, 23, 28**). Речь идет не о координационных взаимодействиях, а о звеньях, сформированных с участием σ -связей. Образование таких фрагментов не может быть объяснено схемой синтеза указанных МОС и представляет собой результат вторичного процесса — перегруппировки металлоксидных цепей. Следует отметить, что в МОС, содержащих силанол-анионы, образования фрагментов M—O—M не наблюдается.

IV. Перегруппировки металлоорганосилоксанов

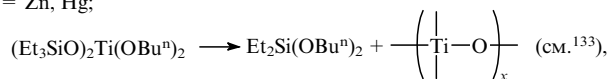
Структурное разнообразие синтезированных МОС обусловило интерес к вопросам, касающимся принципов их строения и особенностей формирования. Подробно исследовано влияние природы органической и алкоксигруппы у атома кремния в триалкоксидорганосилоксанах $\text{RSi}(\text{OR}')_3$, а также условий синтеза на селективное формирование каркасов определенного типа (призматического или глобулярного) при получении индивидуальных Na, Cu- и K, Cu- органосилоксанов.⁵⁷

Широкие возможности, открываемые при использовании объемных $\text{R}_3\text{SiO-}$ групп для получения некоторых труднодоступных МОС, представлены в виде своеобразной концепции, где такие группы рассматривают в качестве альтернативы циклопентадиенильному лиганду, поскольку обе группы имеют близкие размеры и некоторое сходство в электронодонорных свойствах.¹²⁹

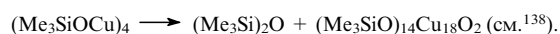
В большинстве исследований основное внимание сосредоточено на закономерностях синтеза и особенностях строения МОС; в то же время протекание побочных реакций и анализ последующих превращений синтезированных МОС долгое время оставались вне рассмотрения. Однако постепенно произошло накопление фактов, указывающих на то, что полученные соединения частично, а иногда и полностью перегруппировываются с образованием соединений с повышенным и соответственно пониженным (по сравнению с исходным МОС) содержанием металла. В некоторых случаях получались соединения, не содержащие металла, а иногда — не содержащие кремния. Часто перегруппировка сопровождается образованием металлоксидных звеньев M—O—M (в приведенных реакциях продукты, обогащенные кремнием, расположены первыми, а обогащенные металлом — вторыми).



$\text{M} = \text{Zn, Hg}$;



$\text{M} = \text{Ni, Co}$;



Расширение круга изучаемых объектов позволило установить, что подобные превращения наблюдаются и у олигомерных МОС.^{139–144}

В большинстве случаев, рассмотренных в предыдущем разделе, перегруппировка тормозится (как правило, из-за присутствия стабилизирующих анионов). Если такое торможение отсутствует, то в случае олиго-МОС процесс может

Таблица 1. Результаты перегруппировок олигомерных металло-органосилоксанов.

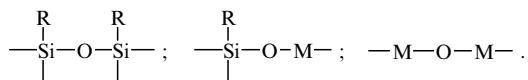
Мономерное звено	Диапазон изменения М:Si во фракциях	Ссылки
$\begin{array}{c} \\ \text{Ph}-\text{Si}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}- \\ \end{array}$	0.5–1	139
$\begin{array}{c} \qquad \qquad \text{Ph} \\ \text{Ph}-\text{Si}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}- \\ \qquad \qquad \end{array}$	0.27–0.32 ^a 0.05–0.28 ^b	139
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}-\text{Si}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}- \\ \end{array}$	0.31–2.0	140, 143
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{Si}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}- \\ \end{array}$	0.21–2.5	140, 143
$\begin{array}{c} \\ \text{Ph}-\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}- \\ \end{array}$	0.18–1.6	142, 144
$\begin{array}{c} \\ \text{Ph}-\text{Si}-\text{O}-\text{Co}-\text{O}- \\ \end{array}$	0.14–0.9	142, 144

^a Al:Si; ^b Cu:Si.

быть обнаружен с помощью фракционирования. При этом выделяемые фракции отличаются не величиной молекулярной массы, как наблюдается для большинства полимеров, а содержанием металла, т.е. значением атомного отношения $M:Si$, которое постепенно уменьшается от первых фракций к последующим (табл. 1).

В индивидуальных МОС влияние природы металла (переходный или непереходный) несколько замаскировано, за исключением того факта, что синтез МОС, содержащих некоторые переходные металлы (Cr, Co, Cu, V, Ti, Zr, Hf), удалось осуществить только в присутствии силанолят-ионов. Уто же время для непереходных металлов такое условие не обязательно. Можно предположить, что при синтезе МОС с перечисленными переходными элементами в отсутствие силанолят-анионов протекали перегруппировки, которые приводили к образованию набора продуктов, не представлявших интереса для химика-синтетика. В результате процесс перегруппировки оставался вне обсуждения.

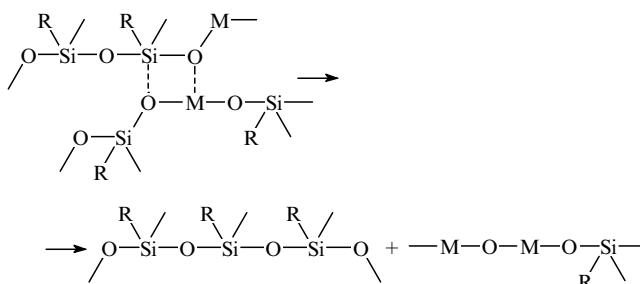
В случае олиго-МОС влияние природы металла выражено более контрастно: перегруппировки наблюдаются особенно отчетливо в тех случаях, когда М — переходный металл. Согласно сложившимся представлениям,^{142, 143} причина перегруппировки — координационная ненасыщенность металла в силоксановой структуре. В олиго-МОС атомы кислорода присутствуют в трех неэквивалентных звеньях — силоксановом, металлосилоксановом и металлоксидном:



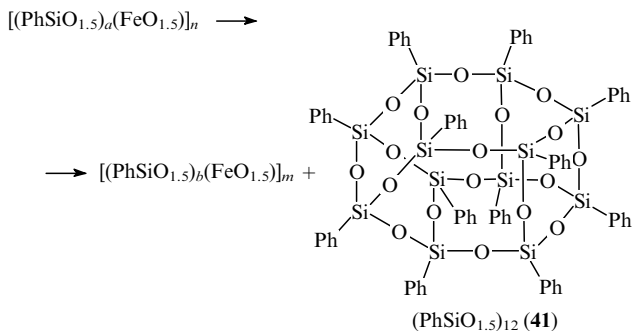
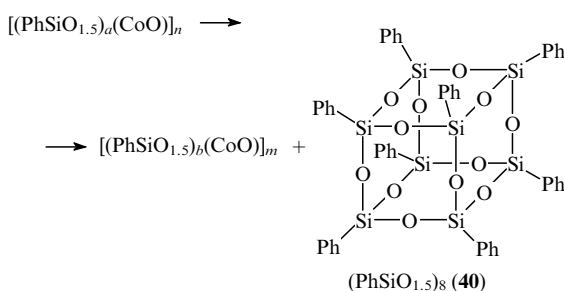
Как уже отмечалось, атомы кислорода силоксанового фрагмента не могут участвовать в заполнении координационной сферы металла, поскольку обладают крайне низкой основностью. Напротив, атомы О металлосилоксанового ($\text{Si}-\text{O}-\text{M}$) и металлоксидного ($\text{M}-\text{O}-\text{M}$) фрагментов обладают заметной основностью и участвуют в заполнении координационной сферы металла.

Таким образом, движущей силой перегруппировки является образование соединений с повышенным содержанием именно этих фрагментов. Она протекает через стадию формирования переходного комплекса и приводит к возник-

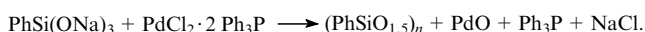
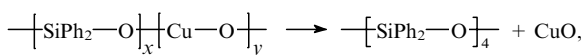
кновению металлоксидных фрагментов,¹⁴² появление которых не может быть объяснено механизмом получения МОС.



В определенных условиях (прежде всего при соответствующем выборе растворителей) один из продуктов перегруппировки (либо обедненный металлом, либо обогащенный) выводится из сферы реакции из-за малой растворимости. В этом случае перегруппировку можно наблюдать в реакционной системе, не проводя фракционирования. В зависимости от состава реакционной среды могут протекать два различных процесса. В первом случае происходит выделение труднорастворимых кристаллических органосилесквиоксанов ($\text{RSiO}_{1.5})_n$, не содержащих металла (например, соединений **40** и **41**).^{141, 145}



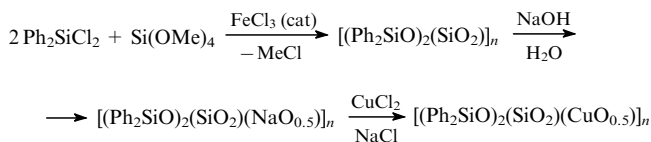
Во втором случае из реакционной среды выделяются труднорастворимые фракции с повышенным содержанием металла. Иногда процесс проходит до полного удаления металла (в форме оксида) из силоксановой цепи:¹⁴⁶



В целях более детального описания перегруппировок МОС было проведено кинетическое изучение этого процесса с помощью УФ-спектроскопии. В качестве объектов были выбраны Со-содержащие олигофенилсилоксаны.¹⁴⁷ Найдено, что реакция соответствует первому порядку, средняя эффективная константа скорости реакции $k_{\text{эфф}} = (4.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Первый порядок реакции указывает на то, что лимитирующая стадия перегруппировки — распад промежуточного комплекса с образованием соединений с

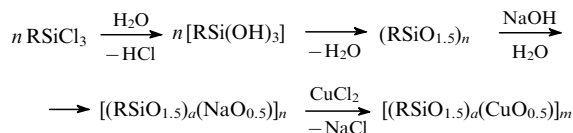
повышенным (по сравнению с исходным МОС) содержанием металла.

Исследование влияния числа однотипных органических групп у атома кремния на процесс перегруппировки МОС показало,¹⁴⁸ что разветвленная структура, содержащая фрагменты $\text{RSiO}_{1.5}$, создает более существенные препятствия для протекания перегруппировки, нежели линейная структура с фрагментами R_2SiO . Эти наблюдения указали один из способов торможения перегруппировки — увеличение пространственной затрудненности путем введения в молекулу силдиоксановых фрагментов SiO_2 (см.¹⁴⁹).



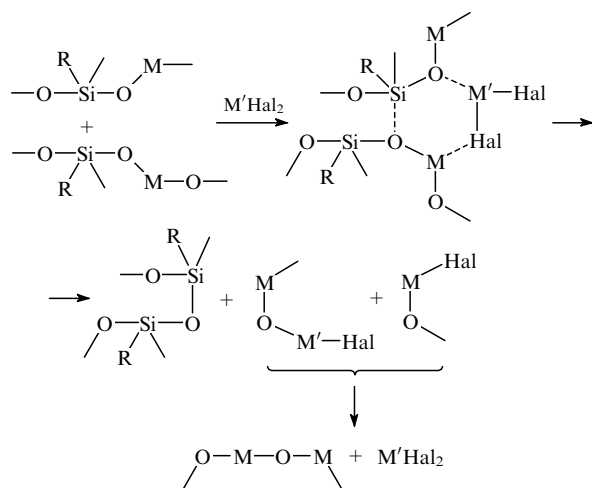
Установлено,¹⁴⁹ что введение силдиоксановых фрагментов в состав олиго-МОС затрудняет образование переходного комплекса, возникающего в процессе перегруппировки.

Иной способ торможения перегруппировки связан с использованием объемных алифатических групп у атома кремния, которые создают пространственные затруднения для межцепной координации МОС.¹⁵⁰



$\text{R} = n\text{-C}_9\text{H}_{19}, \text{Bu}^t$.

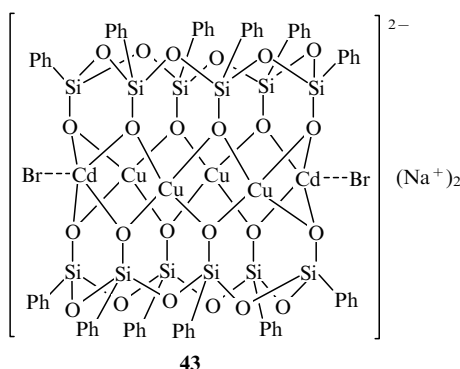
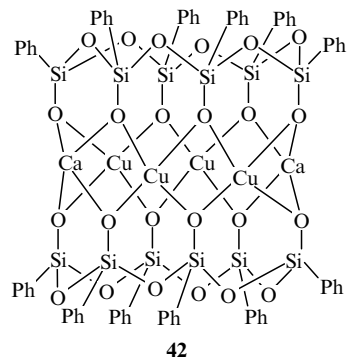
Найден также прием, ускоряющий этот процесс. Установлено, что в присутствии каталитических количеств галогенидов металлов наблюдается быстрое протекание перегруппировки в сторону образования соединений, обогащенных металлом.¹⁴⁹ Перегруппировка проходит предположительно через образование шестичленного переходного комплекса, наиболее типичного для органосилоксановых соединений.



$\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}; \text{M}' = \text{Co}, \text{Fe}$.

Упомянутая в разделе II реакция (1), в которой происходит замена атома Mg в структуре МОС на атом Ti, указывает на то, что магний может играть роль щелочного металла в обменной реакции. Электроотрицательность Mg (1.2) близка к значениям этого параметра для щелочных металлов (0.91–0.97), что, естественно, приводит к выводу о том, что ион Mg способен создавать в структуре МОС стабилизирующие силанолат-анионы. Для проверки этого предположения был синтезирован¹⁵¹ биметаллический Cu,Ca-органосилоксан **42**. Выбор щелочноземельного ме-

талла был продиктован тем, что по электроотрицательности (1.04) он ближе к щелочным металлам; это позволяло ожидать заметного стабилизирующего эффекта. Для сравнения был синтезирован¹⁵¹ биметаллический Cu,Cd-органосилоксан **43** (для обеих структур молекулы сольватирующих растворителей опущены).



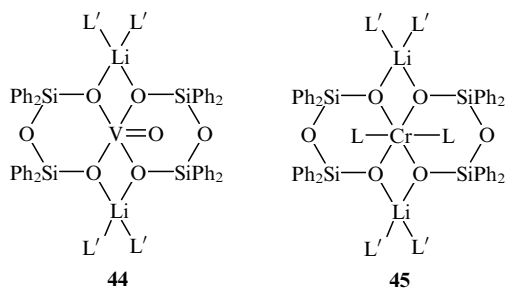
Сравнение структур **42** и **43** показывает, что силанолат-анионы, поставляемые в структуру двумя ионами Ca, входят в координационные сферы четырех ионов Cu. В то же время кадмий, электроотрицательность которого (1.46) заметно выше, чем у кальция, не может поставлять в систему силанолат-анионы. В результате образование устойчивой кристаллической структуры оказывается возможным только с участием дополнительных координирующихся анионов, в данном случае Br^- .

V. Металлоорганосилоксаны в катализе

Традиционно органосиланолаты щелочных металлов использовали как катализаторы анионной полимеризации органосилоксанов для получения линейных полимерных органосилоксанов.⁸ В дальнейшем было обнаружено, что применение смешанных силанолат-алкоголятов $\text{K}_4\text{Li}_4(\text{OSiMe}_3)_{6-8}(\text{OBu}^t)_{1-2}$ позволяет синтезировать высокомолекулярные органосилоксаны с низкой полидисперсностью.⁹¹

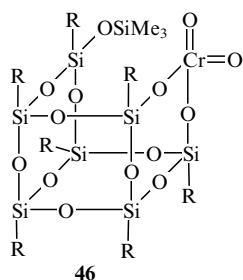
В большинстве случаев каталитические свойства МОС обусловлены природой металла, представляющего собой каталитический центр. Силоксигруппы, как правило, играют второстепенную роль, позволяя соответствующим образом сформировать каталитический центр; однако в некоторых случаях участие силоксановой матрицы становится определяющим.

Ряд работ посвящен исследованию каталитических свойств МОС в реакциях конверсии алкенов. Так, были созданы катализаторы, имитирующие катализаторы Циглера–Натты. В этих системах сочетается комплекс переходного металла с AlR_3 . Например, показано,^{111,115} что спироциклические V(IV)- и Cr(II)-органосилоксаны (соединения **44** и **45** соответственно) совместно с AlMe_3 катализуют полимеризацию этилена и пропилена.



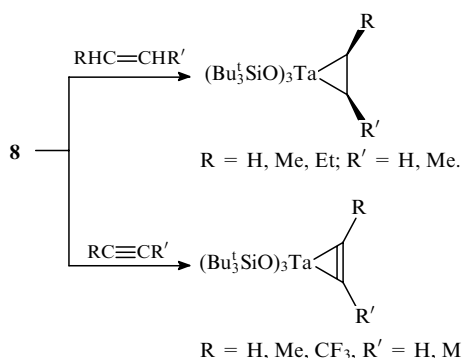
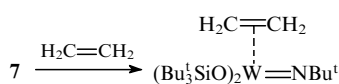
L, L' = Py, THF.

Более оригинальна идея¹⁵² использовать органосилоксановый каркас в роли силикатной матрицы, применяемой обычно в качестве неорганического носителя каталитически активных центров. Например, полиэдрический Cr(VI)-органосилоксан **46** по каталитической активности не уступает¹⁵³ классическому катализатору Филлипса (Cr/SiO₂).

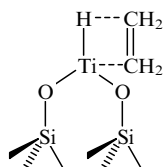


R = cyclo-C₆H₁₁.

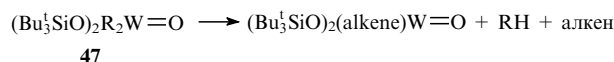
Современные исследования МОС-катализаторов для конверсии алкенов ориентированы в первую очередь на использование низкокоординационных комплексов. Некоторые триорганосилоксипроизводные металлов (особенно трехкоординационное соединение вольфрама **7**) представляют интерес как перспективные катализаторы, активирующие алкены и алкины:



Диорганосилоксигидридотитан (активированный триметилфосфином) образует интермедиат с этиленом¹⁵⁴ и катализует превращение, приводящее к образованию бут-1-ена и высших олигомеров этилена.

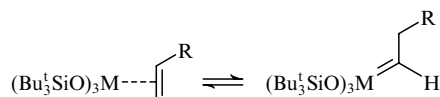


В некоторых случаях генерирование алкена происходит при конверсии алкилсилоксипроизводного металла: так, при термолитическом соединении вольфрама **47** получаются алкены в результате β-элиминирования алкильных групп, одновременно с этим образуются алкеновые комплексы.⁴⁰



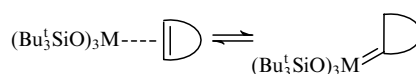
R = Et, Buⁿ.

Наиболее отчетливо преимущество объемных триорганосилоксизаместителей у атомов металла проявилось при изучении каталитических свойств Nb- и Ta-органосилоксанов. Следует отметить, что именно с этих металлов Ричард Шрок (лауреат Нобелевской премии по химии 2005 г.) начал поиски катализаторов реакции метатезиса, вводя в окружение металлического центра *трет*-бутоксигруппы, чтобы придать стабильность получаемым из них металлокарбенам. Более поздние исследования показали,¹⁵⁵ что той же цели можно достичь иным путем — с помощью *трет*-бутилсилоксигрупп, причем с эффективным результатом, поскольку к каталитическому центру удается присоединить большее число объемных органических групп. Установлено,¹⁵⁵ что триорганосилоксипроизводные ниобия и тантала способны присоединять алкены с образованием металлокарбенов, катализирующих реакции метатезиса.



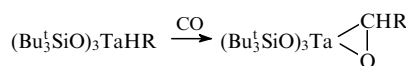
M = Nb; R = H, Me, Et, Bu^t, Ph, 4-MeOC₆H₄;

M = Ta; R = H, Me, Et, Ph, 4-MeOC₆H₄, 4-CF₃C₆H₄.

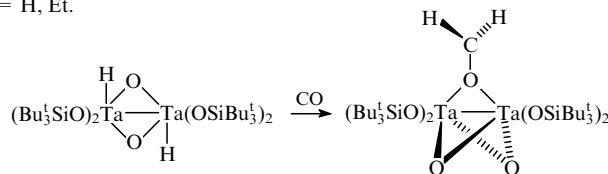


M = Nb, Ta; $\text{D} = \text{cyclopentadiene}, \text{cyclohexadiene}, \text{norbornadiene}.$

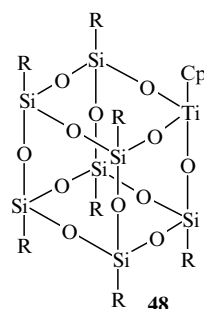
К другому типу катализаторов относятся триорганосилоксизамещенные гидриды тантала, способные присоединять CO, что позволяет рассматривать их как перспективные катализаторы реакции Фишера – Тропша.^{156–159}



R = H, Et.



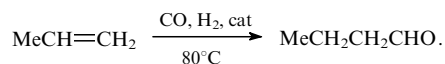
Полиэдрические Ti^{III}- и Ti^{IV}-силсекквиоксаны, представляющие собой замкнутые (соединение **48**) или частично



R = cyclo-C₆H₁₁.

замкнутые (соединение 1) полиэдры,^{160, 161} используют как гомогенные или гетерогенные катализаторы эпексидирования алкенов.

Триорганосилоксипроизводные платиновых металлов находят традиционное применение, определяемое природой металлического центра. Роль органосилоксигрупп — повышение стабильности катализаторов при многократном использовании. Триорганосилоксипроизводное родия $[\text{Ph}_3\text{SiORh}(\text{CO})_2]_2$ — эффективный катализатор гидроформилирования.¹⁰⁰



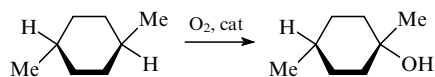
В процессах гидрирования CO комплексы $\text{RMOSiPh}_3 \cdot 2\text{L}$ ($\text{M} = \text{Pt, Pd}$; $\text{R} = \text{Me, Et, Ph}$; L — циклоокта-1,5-диен) более эффективны по сравнению с соединениями $\text{R}_2\text{M} \cdot 2\text{L}$ или $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{SiO}_2$ (см.¹⁶²).

При каталитическом действии комплексов Pd в процессах кросс-сочетания с участием кремнийорганических реагентов постулируется¹⁶³ образование фрагмента $\text{Si} - \text{O} - \text{Pd}$ в интермедиате.

Олигомерные МОС также применяют в катализе. Следует отметить, что использование их в качестве связующих для наполненных материалов малоперспективно, поскольку в большинстве случаев они образуют полимерные системы со сравнительно невысокой молекулярной массой (2000–5000), не обладающие конструкционной прочностью. В то же время изучение их каталитических свойств привело к интересным и в некоторых случаях неожиданным результатам.

Достаточно очевидная идея использовать эти соединения в качестве аналогов неорганических силикатов обусловила выбор катализируемых реакций, прежде всего процессов нефтехимического синтеза. Было установлено, что при высокотемпературной поликонденсации олиго-МОС постепенно теряют органические группы, превращаясь в неорганические силикаты, но при этом сохраняют особенности структуры исходных МОС. Такие соединения успешно конкурируют с близкими по составу катализаторами — неорганическими силикатами, — однако МОС обладают более высокой активностью и селективностью в процессах крекинга, галогенирования, дегидратации, алкилирования и др.¹¹

В дальнейшем олиго-МОС стали применять в таких каталитических реакциях, где металлосиликаты практически не используют. Примером может служить стереоселективное окисление углеводородов (в частности, 1,4-диметилциклогексана) в присутствии олигоферрофенилсилоксана.^{164, 165}

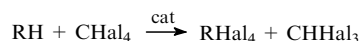


Наиболее важное применение олиго-МОС нашли в конверсии галогенуглеводородов. Эти процессы лежат в основе целого ряда многотоннажных производств (получение поливинилхлорида, дихлорэтана, хлорбензола, хлоралканов и т.д.). Своеобразие галогенуглеводородов заключается в низкой склонности к координации с большинством металлокомплексов, что затрудняет подбор катализаторов. Выбор был основан на следующем соображении: наиболее эффективный катализ следует ожидать в тех случаях, когда становится возможным радикально-цепной механизм с участием ионов металлов переменной валентности. Переходные металлы, входящие в структуру органосилоксановой матрицы, могут изменять степень окисления (ключевой момент катализа для указанного класса реакций), оставаясь в составе силоксанового скелета. Были приняты во внимание и некоторые дополнительные достоинства олиго-МОС: их растворимость в органических растворителях позволяла использовать их в гомогенном катализе, а в случае гетерогенного

катализа их можно химически связать с широко применяемыми минеральными носителями (SiO_2 , Al_2O_3 и др.). Кроме того, доступны системы с участием почти любых переходных металлов или их сочетаний в заданном соотношении. Варьирование их свойств может быть реализовано также путем изменения параметров высокотемпературных конденсационных процессов, влияющих на формирование поверхности образующегося катализатора.

Были исследованы¹⁶⁶ каталитические свойства олигомерных Cu-, Co- и Fe-органосилоксанов в изомеризации несимметричного 3,4-дихлорбут-1-ена в симметричный 1,4-дихлорбут-2-ен (ключевая стадия в процессе производства хлоропренового каучука). Наибольшую каталитическую активность показал Cu-содержащий МОС, что подтвердило существующие представления о частичном восстановлении ионов металла в ходе каталитической реакции — среди исследованных металлов наиболее легко восстанавливается ион меди. Тем не менее Co- и Fe-содержащие олиго-МОС также представляют интерес, поскольку их действие более селективно: в их присутствии не происходит образования *цис*-изомера 1,4-дихлорбут-2-ена. Главным отличием олиго-МОС от традиционных катализаторов (нафтената или галогенида меди) оказалась исключительно высокая стабильность: многократное их использование (6–10 раз) не приводит к заметному снижению активности, в то время как традиционные катализаторы практически полностью теряют активность после первого применения.

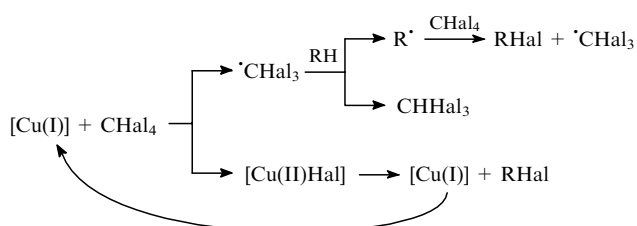
Были изучены каталитические свойства олиго-МОС в процессах обменного галогенирования, позволяющих получать галогенуглеводороды без использования галогенов в виде простых веществ.



$\text{R} = \text{Alk, Ar}$; $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$.

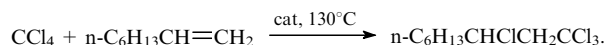
В случае хлоруглеводородов данный метод позволяет осуществить экологически более предпочтительное производство. Это особенно актуально при получении бромпроизводных, поскольку прямое бромирование молекулярным бромом протекает с трудом и неселективно; кроме того, получение бромидов обычно представляет собой многостадийный процесс.

Детальное изучение^{148, 167, 168} обменного галогенирования углеводородов $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$, $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12}$, $p\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ с участием CCl_4 или CBr_4 (в присутствии каталитических количеств олиго-Cu-фенилсилоксана) позволило выяснить механизм процесса. Реакция протекает по радикальному механизму: передача по цепочке радикального центра от радикала $\cdot\text{CCl}_3$ к углеводороду показана в верхней ветви схемы, превращение каталитического центра показано в нижней ветви (согласно классическим представлениям, катализатор после участия в реакции возвращается в исходное состояние, что отмечено изогнутой стрелкой). Активность олиго-Cu-фенилсилоксана практически не снижается после пятикратного использования, в то время как стандартный катализатор $\text{CuCl}_2 \cdot (\text{DMF})_n$ теряет работоспособность в течение одного цикла.



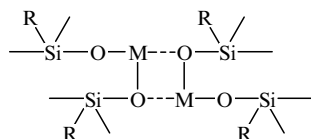
Рассмотренная реакция обменного галогенирования приводит к смеси моногалогенпроизводных с различным

расположением атома галогена. Процесс присоединения галогенуглеводородов к алкенам более селективен, поскольку в этом случае положение двойной связи указывает место присоединения атома Cl и фрагмента CCl_3 .



В качестве катализаторов этой реакции были исследованы монофенил- и дифенилсодержащие олигомерные Си-органосилоксаны.¹⁶⁹ Процесс протекает по радикальному механизму, подобному описанному выше. Отличие состоит в том, что образование радикального центра при участии двойной связи алкена облегчено. Показано,¹⁶⁹ что у структурированных (содержащих каркасные фрагменты) монофенилпроизводных, включающих трифункциональные фрагменты $\text{RSiO}_{1.5}$, доступность каталитических центров и, соответственно, каталитическая активность ниже, чем у дифенилпроизводных, построенных из линейных фрагментов.

Кинетическое изучение двух указанных типов процессов галогенирования позволило установить, что заметная часть каталитических центров оказывается «выключенной» из каталитического процесса из-за того, что значительная доля ионов металла связана в межцепные координационные кластеры. Металл стремится заполнить свою координационную сферу, привлекая атомы кислорода соседних фрагментов $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ (что обсуждалось в предыдущих разделах).



В результате ион металла оказывается координационно насыщенным и структурно малодоступным для взаимодействия с CCl_4 . Таким образом, основная задача — затруднить образование межцепных металлоксидных кластеров. Если заблокировать металл каким-либо лигандом, то это затормозит межцепную координацию, но не поможет решить основную проблему — лиганд также станет затруднять приближение реагента. Было найдено¹⁵⁰ решение, достаточно простое для реализации, — заменить связанную с кремнием фенильную группу нонильной. При этом ион Cu в составе олигононисилоксана оказывается (по данным УФ-спектроскопии) координационно ненасыщенным.

Таким образом, объемная алифатическая группа эффективно затрудняет координационное взаимодействие атомов меди в соседних цепях, «укрывая» металлические центры, но в реакционной среде она обладает подвижностью полимерного сегмента и не препятствует приближению органического реагента (CCl_4) к каталитическому центру (рис. 1).

Результаты реализации этой идеи достаточно убедительны:¹⁷⁰ при каталитическом присоединении CCl_4 к окт-1-ену активность нонилсодержащих полимерных Си-МОС вдвое выше, чем у медьфенилсилоксанов.

VI. Заключение

Рассмотренный в обзоре материал убедительно показывает, что металлоорганосилоксаны представляют собой класс соединений, чрезвычайно интересный и с теоретической, и с практической точек зрения. Этим обусловлено большое количество исследований, посвященных их получению, и разнообразие существующих синтетических подходов к формированию фрагмента $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$. Особенно широкое развитие получил метод, основанный на расщеплении силоксановой связи металлоорганическими соединениями. Практически очень полезной оказалась идея использовать

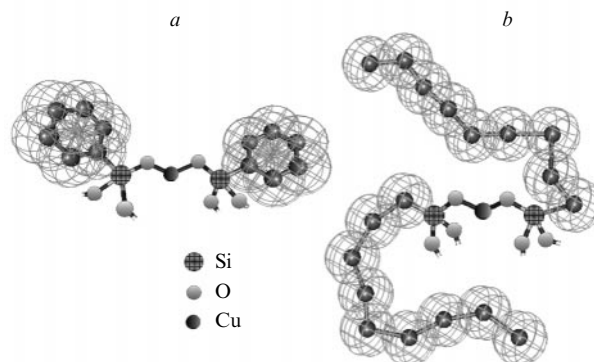


Рис. 1. Строение фрагментов $(-\text{O})_2\text{RSi}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{SiR}(\text{O}-)_2$: R = Ph (a), $n\text{-C}_9\text{H}_{19}$ (b). Сетчатые поверхности условно обозначают ван-дер-ваальсовы радиусы.

объемные алифатические группы в качестве заместителей у атома кремния. Таким путем были получены многие недоступные прежде МОС ниобия, тантала, вольфрама и др., в том числе низкокоординационные соединения этих металлов.

В свою очередь сами металлоорганосилоксаны служат реагентами для синтеза ряда силоксанов, которые невозможно получить другими способами. Так, расщепление каркасных МОС электрофильными реагентами приводит к образованию стереорегулярных органоциклосилоксанов.

С теоретической точки зрения особое внимание привлекают вопросы, связанные с особенностями строения МОС, в том числе факторы, приводящие к формированию МОС определенного структурного типа. В настоящее время установлено, что во многих случаях конечный продукт является результатом перегруппировки первоначально образующегося МОС. Подобные перегруппировки приводят к соединениям, обогащенным соответственно металлом или кремнием (в предельном случае металл полностью выводится из силоксановой матрицы в виде оксида). Предложены эффективные способы торможения и, наоборот, ускорения процесса перегруппировки в зависимости от задач, стоящих перед химиком-синтетиком. Отмечено, что устойчивые структуры, не склонные к перегруппировкам, возникают в тех случаях, когда в заполнении координационной сферы иона переходного металла участвуют анионы, прежде всего силанолят-анион.

На основе каркасных МОС возможно создание сферических фуллереноподобных органосилоксановых молекул, получение которых другими методами представляет собой весьма трудную задачу.^{171, 172} Квантово-химическими расчетами показано,^{173, 174} что при определенных структурных параметрах теоретически возможно также образование конструкций в форме нанотруб.

В перспективе следует ожидать появления класса катенановых МОС. Уже получен¹³⁸ один из представителей этого класса, причем с весьма необычной топологией: молекула включает два взаимопроникающих бициклических фрагмента (Me-группы у атомов Si не показаны) (рис. 2).

Практическое применение металлоорганосилоксаны в основном находят в качестве катализаторов, причем каталитические свойства, как правило, обусловлены природой переходного металла. В последнее время особое внимание исследователей привлекают низкокоординационные комплексы металлов, в частности вольфрама, содержащие объемные органические заместители у атома кремния.

Значительным потенциалом в качестве каталитических систем обладают олигомерные МОС. Первоначально их использовали как аналоги неорганических силикатов в про-

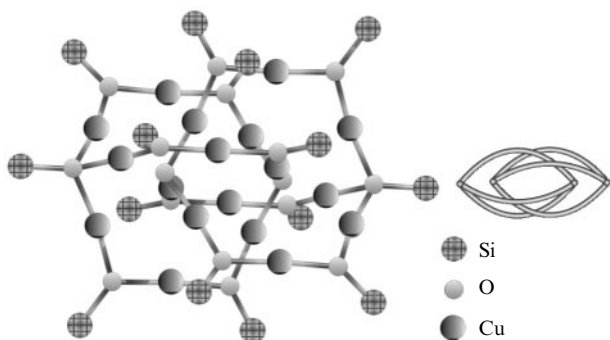


Рис. 2. Структура металлоорганосилоксана $\text{Cu}_{18}\text{O}_2(\text{OSiMe}_3)_{14}$ (см. ¹³⁸).

цессах нефтехимического синтеза, однако впоследствии была обнаружена их активность и в других промышленно важных реакциях, в частности в конверсии галогенуглеводородов и в процессах обменного галогенирования. Следует отметить, что в случае олигомерных МОС важную роль играет не только природа металла, но и тип силоксановой матрицы, который определяет доступность каталитического центра.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа государственной поддержки молодых ученых — кандидатов наук, грант МК-126.2007.3) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 06-03-32347 и № 08-03-00026).

Литература

- С.Н.Борисов. *Успехи химии*, **28**, 63 (1959)
- А.Л.Суворов, С.С.Спаский. *Успехи химии*, **28**, 1267 (1959)
- H.Schmidbaur. *Angew. Chem.*, **77**, 206 (1965)
- F.Schindler, H.Schmidbaur. *Angew. Chem.*, **79**, 697 (1967)
- D.C.Bradley. *Coord. Chem. Rev.*, **2**, 299 (1967)
- С.Н.Борисов, М.Г.Воронков, Э.Я.Лукевич. *Кремний-элементоорганические соединения*. Химия, Ленинград, 1966
- G.E.Coates, B.I.Aylett, L.H.Green. *Organometallic Compounds. Groups IV and V*. Chapman and Hall, London, 1979
- М.Г.Воронков, Е.А.Малетина, В.К.Роман. *Гетеросилоксаны*. Наука, Новосибирск, 1984
- К.А.Андрианов, А.А.Жданов. *J. Polym. Sci.*, **30**, 513 (1958)
- К.А.Андрианов. *Полимеры с неорганическими главными цепями молекул*. Изд-во АН СССР, Москва, 1962
- А.А.Жданов, М.М.Левицкий. В кн. *Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров*. (Под ред. В.В.Коршака). Наука, Москва, 1988. С. 143
- К.А.Андрианов, Л.М.Хананашвили. *Технология элементоорганических мономеров и полимеров*. Химия, Москва, 1973
- W.S.Tatlock, E.G.Rochow. *J. Org. Chem.*, **17**, 1555 (1952)
- E.D.Hornbaker, F.Conrad. *J. Org. Chem.*, **24**, 1858 (1959)
- К.А.Андрианов, А.А.Жданов. *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*, 1076 (1958)
- F.Schindler, H.Schmidbaur, U.Kruger. *Angew. Chem.*, **77**, 865 (1965)
- Г.Г.Петухов, Р.Ф.Галиуллина, Ю.Н.Краснов, А.Д.Чернова. *Журн. общ. химии*, **42**, 1046 (1972)
- В.В.Панкратова, Л.П.Степовик, И.В.Ломакова, Л.А.Погодина. *Журн. общ. химии*, **42**, 1752 (1972)
- F.T.Edelmann, S.Gießmann, A.Fischer. *Chem. Commun.*, 2153 (2000)
- T.Sugama, N.Carciello, S.L.Rast. *Thin Solid Films*, **258**, 174 (1995)
- P.Sobota, S.Przybylak, J.Ejfler, M.Kobylka, L.B.Jerzykiewicz. *Inorg. Chim. Acta*, **334**, 159 (2002)
- J.Beckmann, K.Jurkschat. *Coord. Chem. Rev.*, **215**, 267 (2001)
- H.J.Gosink, H.W.Roesky, M.Noltmeyer, H.G.Schmidt, C.Freire-Erdbrugger, G.M.Sheldrick. *Chem. Ber.*, **126**, 279 (1993)
- F.Q.Liu, I.Uson, H.W.Roesky. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2453 (1995)
- A.Voigt, R.Murugavel, H.W.Roesky, H.G.Schmidt. *J. Mol. Struct.*, **437**, 49 (1997)
- H.G.Gosink, H.W.Roesky, H.G.Schmidt, M.Noltmeyer, E.Irmer, R.Herbst-Irmer. *Organometallics*, **13**, 3420 (1994)
- H.M.Lindeman, M.Schneider, B.Neumann, H.-G.Stammler, A.Stammler, P.Jutzi. *Organometallics*, **21**, 3009 (2002)
- J.-O.Nolte, M.Schneider, B.Neumann, H.-G.Stammler, P.Jutzi. *Organometallics*, **22**, 1010 (2003)
- G.A.Sigel, R.A.Bartlett, D.Decker, M.M.Olmstead, P.P.Power. *Inorg. Chem.*, **26**, 1773 (1987)
- D.F.Eppley, P.T.Wolczanski, G.D.Van Duyne. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 584 (1991)
- A.S.Veige, LeGrande.M.Slaughter, E.B.Lobkovsky, P.T.Wolczanski, N.Matsunaga, S.A.Decker, T.R.Cundari. *Inorg. Chem.*, **42**, 6204 (2003)
- T.A.Chesnokova, E.V.Zhezlova, A.N.Kornev, Ya.V.Fedotova, L.N.Zakharov, G.K.Fukin, Yu.A.Kursky, T.G.Mushtina, G.A.Domrachev. *J. Organomet. Chem.*, **642**, 20 (2002)
- A.N.Kornev, T.A.Chesnokova, E.V.Zhezlova, L.N.Zakharov, G.K.Fukin, Yu.A.Kursky, G.A.Domrachev, P.D.Lickiss. *J. Organomet. Chem.*, **587**, 113 (1999)
- В.В.Семенов, Н.Ф.Черепенникова, А.Н.Корнев, Е.В.Наумова, Н.П.Макаренко, С.Я.Хоршев, Г.А.Домрачев, О.А.Бочкова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2561 (1996)
- A.N.Kornev, T.A.Chesnokova, V.V.Semenov, E.V.Zhezlova, L.N.Zakharov, L.G.Klapshina, G.A.Domrachev, V.S.Rusakov. *J. Organomet. Chem.*, **547**, 113 (1997)
- K.J.Covert, D.R.Neithamer, M.C.Zonneville, R.E.La Pointe, C.P.Schaller, P.T.Wolczanski. *Inorg. Chem.*, **30**, 2494 (1991)
- A.R.Chadeayne, P.T.Wolczanski, E.B.Lobkovsky. *Inorg. Chem.*, **43**, 3421 (2004)
- R.L.Miller, K.A.Lawler, J.L.Bennet, P.T.Wolczanski. *Inorg. Chem.*, **35**, 3242 (1996)
- O.L.Sydora, P.T.Wolczanski, E.B.Lobkovsky, C.Buda, T.R.Cundari. *Inorg. Chem.*, **44**, 2606 (2005)
- D.C.Rosenfeld, D.S.Kuiper, E.B.Lobkovsky, P.T.Wolczanski. *Polyhedron*, **25**, 251 (2006)
- J.B.Bonanno, A.S.Veige, P.T.Wolczanski, E.B.Lobkovsky. *Inorg. Chim. Acta*, **345**, 173 (2003)
- R.Murugavel, V.S.Shete, K.Baheti, P.Davis. *J. Organomet. Chem.*, **625**, 195 (2001)
- I.Kownacki, M.Kubicki, B.Marciniak. *Polyhedron*, **20**, 3015 (2001)
- М.М.Левицкий, О.И.Шеголихина, А.А.Жданов, В.А.Игонин, Ю.Е.Овчинников, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков. *J. Organomet. Chem.*, **401**, 199 (1991)
- В.А.Игонин, С.В.Линдеман, К.А.Потехин, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, О.И.Шеголихина, А.А.Жданов, И.В.Разумовская. *Металлоорг. химия*, **4**, 790 (1991)
- В.А.Игонин, О.И.Шеголихина, С.В.Линдеман, М.М.Левицкий, Ю.Т.Стручков, А.А.Жданов. *J. Organomet. Chem.*, **423**, 351 (1992)
- О.И.Шеголихина, А.А.Жданов, В.А.Игонин, Ю.Э.Овчинников, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков. *Металлоорг. химия*, **4**, 74 (1991)
- Ю.Э.Овчинников, А.А.Жданов, М.М.Левицкий, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1206 (1986)
- В.А.Игонин, С.В.Линдеман, Ю.Т.Стручков, Ю.А.Молодцова, И.В.Разумовская, О.И.Шеголихина, А.А.Жданов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 752 (1993)
- В.И.Игонин, С.В.Линдеман, Ю.Т.Стручков, О.И.Шеголихина, Ю.А.Молодцова, Ю.А.Позднякова, А.А.Жданов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 184 (1993)
- В.И.Игонин, С.В.Линдеман, Ю.Т.Стручков, Ю.А.Молодцова, Ю.А.Позднякова, О.И.Шеголихина, А.А.Жданов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 193 (1993)
- G.Palyi, C.Zucchi, M.Borsari, A.Fabretti, Yu.A.Pozdniakova, S.V.Lindeman, A.A.Zhdanov, E.Rentschler, D.Gatteschi, R.Ugo, R.Psaro, G.Gavioli, A.Cornia, O.I.Shchegolikhina. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **107**, 313 (1996)
- O.I.Shchegolikhina, Yu.A.Pozdniakova, S.V.Lindeman, A.A.Zhdanov, R.Psaro, R.Ugo, G.Gavioli, R.Battistuzzi, M.Borsari, T.Ruffer, C.Zucchi, G.Palyi. *J. Organomet. Chem.*, **514**, 29 (1995)

54. C.Zucchi, M.Mattioli, G.Gavioli, M.Moret, A.Sironi, R.Ugo, M.Pizzotti, O.I.Shchegolikhina, G.Palyi. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1327 (2000)
55. В.И.Игонин, С.В.Линдеман, Ю.Т.Стручков, О.И.Щеголихина, А.А.Жданов, Ю.А.Молодцова, И.В.Разумовская. *Металлоорг. химия*, **4**, 1355 (1991)
56. B.G.Zavin, N.V.Sergienko, E.V.Gorodnichev, V.D.Myakushev, A.A.Korlyukov, M.Yu.Antipin. *Mendeleev Commun.*, 245 (2005)
57. G.Gavioli, R.Battistuzzi, P.Santi, C.Zucchi, G.Palyi, R.Ugo, A.Vizi-Orosz, O.I.Shchegolikhina, Yu.A.Pozdniakova, S.V.Lindeman, A.A.Zhdanov. *J. Organomet. Chem.*, **485**, 257 (1995)
58. C.Zucchi, M.Mattioli, A.Cornia, A.C.Fabretti, G.Gavioli, M.Pizzotti, R.Ugo, Yu.A.Pozdniakova, O.I.Shchegolikhina, A.A.Zhdanov, G.Palyi. *Inorg. Chim. Acta*, **280**, 282 (1998)
59. A.Cornia, A.C.Fabretti, G.Gavioli, C.Zucchi, M.Pizzotti, A.Vizi-Orosz, O.I.Shchegolikhina, Yu.A.Pozdniakova, G.Palyi. *J. Cluster Sci.*, **9**, 295 (1998)
60. Н.В.Черкун, Н.В.Сергиенко, Б.Г.Завин. *Наука о полимерах 21-му веку (Тез. устных и стендовых докл. четвертой Всероссийской каргинской конф.)*. Т. 2. Москва, 2007. С. 307
61. Н.В.Сергиенко, Е.С.Транкина, В.И.Павлов, А.А.Жданов, К.А.Лысенко, М.Ю.Антипин, Е.И.Ахметьева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 337 (2004)
62. А.А.Жданов, О.И.Щеголихина, Ю.А.Молодцова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 957 (1993)
63. А.А.Жданов, Н.В.Сергиенко, Е.С.Транкина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2530 (1998)
64. Yu.A.Molodtsova, Yu.A.Pozdniakova, K.A.Lysenko, I.V.Blagodatskikh, D.Katsoulis, O.I.Shchegolikhina. *J. Organomet. Chem.*, **571**, 31 (1998)
65. O.I.Shchegolikhina, Yu.A.Pozdniakova, M.Yu.Antipin, D.Katsoulis, N.Auner, B.Herrschaft. *Organometallics*, **19**, 1077 (2000)
66. O.I.Shchegolikhina, Yu.A.Pozdniakova, Yu.A.Molodtsova, S.D.Korkin, S.S.Bukalov, L.A.Leites, K.A.Lysenko, A.S.Peregudov, N.Auner, D.Katsoulis. *Inorg. Chem.*, **41**, 6892 (2002)
67. Ю.А.Молодцова, Ю.А.Позднякова, И.В.Благодатских, А.С.Перегудов, О.И.Щеголихина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2577 (2003)
68. Ю.А.Позднякова, Ю.А.Молодцова, О.И.Щеголихина. *Петербургские встречи. (Тез. докл. 3-го Междунар. симп. по химии фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений)*. Санкт-Петербург, 1998. С. 155
69. Yu.A.Molodtsova, Yu.A.Pozdniakova, I.V.Blagodatskikh, K.A.Lysenko, O.I.Shchegolikhina. In *Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistry. (Abstracts of Mark Vol'pin Memorial International Symposium)*. Moscow, 2003. P. 133
70. А.А.Жданов, О.И.Щеголихина, Ю.А.Молодцова, Т.И.Стрелкова. *Докл. АН*, **325**, 1186 (1992)
71. V.A.Igonin, A.A.Zhdanov, Yu.A.Pozdniakova, S.V.Lindeman, T.V.Strelkova, O.I.Shchegolikhina, Yu.A.Molodtsova. *J. Organomet. Chem.*, **562**, 141 (1998)
72. А.А.Жданов, Н.В.Сергиенко, Е.С.Транкина. *Докл. АН*, **370**, 50 (2000)
73. Л.И.Макарова, Н.В.Сергиенко, Е.С.Транкина, А.А.Жданов, Е.И.Ахметьева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 160 (2002)
74. А.А.Жданов, Л.И.Макарова, Н.В.Сергиенко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2527 (1998)
75. М.Г.Воронков, Ю.И.Худобин. *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*, 713 (1956)
76. В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, М.М.Левицкий, А.А.Жданов. *Журн. структ. химии*, **27** (6), 120 (1986)
77. A.W.Apblett, A.H.Barron. *Organometallics*, **9**, 2137 (1990)
78. C.C.Landry, J.A.Davis, A.W.Apblett, A.R.Barron. *J. Mater. Chem.*, **3**, 597 (1993)
79. A.W.Apblett, A.C.Warren, A.R.Barron. *Chem. Mater.*, **4**, 167 (1992)
80. E.Mulhaupt, J.Calabrese, S.D.Ittel. *Organometallics*, **10**, 3403 (1991)
81. E.Irvani, A.Dashti-Mommertz, B.Neumuller. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, 1136 (2003)
82. R.A.Jones, S.U.Koschmieder, J.L.Atwood, S.G.Bott. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 726 (1992)
83. M.R.Alexander, F.S.Mair, R.G.Pritchard, J.E.Warren. *Appl. Organomet. Chem.*, **17**, 730 (2003)
84. M.L.Cole, C.Jones, P.C.Junk. *New J. Chem.*, **26**, 89 (2002)
85. S.Harvey, M.F.Lappert, C.L.Raston, B.W.Skeltoii, G.Srivastava, A.H.White. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1216 (1988)
86. F.Bottomley, S.Karsioglu. *Organometallics*, **11**, 326 (1992)
87. D.A.Edwards, M.Harker, M.F.Mahon, K.C.Molloy. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3509 (1997)
88. X.Zhou, Z.X.Huang, X.Z.You. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2483 (1995)
89. X.Zhou, Z.X.Huang, R.Cai, L.Zhang, Y.Liu, C.Duan. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30**, 649 (2000)
90. W.J.Evans, T.A.Ulbarri, J.W.Ziller. *Organometallics*, **10**, 134 (1991)
91. K.B.Renkema, R.J.Matthews, T.L.Bush, S.K.Hendges, R.N.Redding, F.W.Vance, M.E.Silver, S.A.Snow, J.C.Huffman. *Inorg. Chim. Acta*, **244**, 185 (1996)
92. А.Ю.Рабкина, Л.И.Кутейникова, М.Н.Ильина, И.И.Дубовик, Б.Г.Завин, В.С.Папков. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **45**, 562 (2003)
93. Yu.A.Borisov, V.S.Papkov, A.Yu.Rabkina, B.G.Zavin. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **664–665**, 157 (2003)
94. А.А.Капустина, Н.П.Шапкин, Н.И.Гаврилова, М.Ю.Калугина, В.И.Бессонова. *Журн. общ. химии*, **70**, 258 (2000)
95. H.Schmidbaur. *Chem. Ber.*, **96**, 2696 (1963)
96. H.Schmidbaur, W.Richter. *Chem. Ber.*, **107**, 2427 (1974)
97. H.Schmidbaur, M.Bergfeld. *Inorg. Chem.*, **5**, 2069 (1966)
98. H.Schmidbaur, B.Armer, M.Bergfeld. *Z. Chem.*, **8**, 254 (1968)
99. L.Marko, A.Vizi-Orosz. *Trans. Met. Chem.*, **7**, 216 (1982)
100. G.Palyi, C.Zucchi, R.Ugo, R.Psaro, A.Sironi, A.Vizi-Orosz. *J. Mater. Catal.*, **74**, 51 (1992)
101. A.J.Vizi-Orosz, R.Ugo, R.Psaro, A.Sironi, M.Moret, C.Zucchi, F.Ghelfi, G.Palyi. *Inorg. Chem.*, **33**, 4600 (1994)
102. B.Marciniec, P.Krzyzanowski. *J. Organomet. Chem.*, **493**, 261 (1995)
103. P.Krzyzanowski, M.Kubicki, B.Marciniec. *Polyhedron*, **15**, 1 (1996)
104. B.Marciniec, P.Krzyzanowski, M.Kubicki. *Polyhedron*, **15**, 4233 (1996)
105. H.Schmidbaur, J.Adlkofer, A.Shiotani. *Chem. Ber.*, **105**, 3389 (1972)
106. C.Gaffney, P.Harrison, T.King. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1251 (1980)
107. I.Baxter, J.Darr, S.Drake, M.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2875 (1997)
108. J.Darr, S.Drake, D.Williams, A.Slawin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 866 (1993)
109. M.Borsari, G.Gavioli, C.Zucchi, G.Palyi, R.Psaro, R.Ugo, O.I.Shchegolikhina, A.A.Zhdanov. *Inorg. Chim. Acta*, **258**, 139 (1997)
110. M.Motevalli, D.Shah, S.Shah, A.Sullivan. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2427 (1994)
111. M.Motevalli, M.Sangane, P.Savage, S.Shah, A.Sullivan. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1132 (1993)
112. M.Hursthouse, M.Mazid, M.Motevalli, M.Sangane, A.Sullivan. *J. Organomet. Chem.*, **381**, C43 (1990)
113. M.Hursthouse, M.Motevalli, M.Sangane, A.Sullivan. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1709 (1991)
114. V.Lorenz, A.Fischer, K.Jacob, W.Bruser. *Chem. Commun.*, 2217 (1998)
115. M.Motevalli, D.Shah, S.Shah, A.Sullivan. *Organometallics*, **13**, 4109 (1994)
116. I.Abrahams, M.Motevalli, S.Shah, A.Sullivan. *J. Organomet. Chem.*, **492**, 99 (1995)
117. M.Lazelli, M.Motevalli, S.A.A.Shah, C.K.S.Simon, A.C.Sullivan. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1449 (1996)
118. M.A.Hossian, M.B.Hursthouse, A.Ibrahim, M.Mazid, A.C.Sullivan. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2347 (1989)
119. M.Motevalli, D.Shah, A.C.Sullivan. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2849 (1993)
120. M.L.Montero, A.Voigt, M.Teichert, I.Uson, H.W.Roesky. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2504 (1995)

121. A.Voigt, A.Murugavel, E.Parisini, H.W.Roesky. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 748 (1996)
122. H.Schmidbaur, H.Hussek, F.Schindler. *Chem. Ber.*, **97**, 255 (1964)
123. A.N.Bilyachenko, M.M.Levitsky, B.G.Zavin, A.Yu.Rabkina, L.M.Sidorova, V.E.Evshov. *Siliconorganic Compounds: Synthesis, Properties, Application. (Abstracts of Reports of the 10th Russia Conference)*. Moscow, 2005. 1C5
124. I.Abrahams, M.Lazell, M.Motevalli, S.A.A.Shah, A.C.Sullivan. *J. Organomet. Chem.*, **553**, 23 (1998)
125. М.Г.Воронков, В.П.Милешкевич, Ю.А.Южелевский. *Силоксановая связь*. Наука, Новосибирск, 1976
126. Ю.А.Южелевский, В.В.Пчелинцев, Н.Н.Федосеева. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **18**, 873 (1976)
127. M.R.Churchill, C.H.Lake, S.H.L.Chao, O.T.Beachley. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1577 (1993)
128. A.Decken, J.Passmore, X.Wang. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 2773 (2006)
129. P.T.Wolczanski. *Polyhedron*, **14**, 3335 (1995)
130. R.Okawara. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1342 (1961)
131. A.Ghosh, C.E.Hansing, A.I.Stutz, A.G.MacDiarmid. *J. Chem. Soc.*, 403 (1962)
132. М.Г.Воронков, С.В.Власенко, В.Ю.Витковский, С.М.Юздрин, Р.Г.Мирсков. *Металлоорг. химия*, **2**, 310 (1989)
133. Л.И.Фридман, Е.Л.Хрусталева, А.Л.Суворов. *Журн. общ. химии*, **56**, 2103 (1986)
134. M.Schmidt, H.Schmidbaur. *Angew. Chem.*, **71**, 220 (1959)
135. D.Brandes, A.Blaschette. *J. Organomet. Chem.*, **49**, C6 (1973)
136. D.Brandes, A.Blaschette. *J. Organomet. Chem.*, **73**, 217 (1974)
137. H.-F.Klein, H.H.Karsch. *Chem. Ber.*, **108**, 944 (1975)
138. T.Greiser, O.Jarchow, K.-H.Klaska, E.Weiss. *Chem. Ber.*, **111**, 3360 (1978)
139. М.М.Левицкий, А.И.Кокорин, В.В.Смирнов, Н.В.Карпиловская, А.В.Кудряшов, С.М.Невская, Е.Н.Голубева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1946 (1998)
140. М.М.Левицкий, А.И.Кокорин, В.В.Смирнов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1813 (2000)
141. А.А.Жданов, М.М.Левицкий, О.Ю.Шилклопер. *Изв. АН. Сер. хим.*, 958 (1985)
142. А.А.Жданов, М.М.Левицкий, А.Ю.Дьяконов, О.И.Щеголихина, А.Д.Колбановский, Р.А.Стукан, А.Г.Книжник, А.Л.Бучаченко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2512 (1990)
143. М.М.Левицкий, А.Р.Арутюнян, Б.Г.Завин, В.В.Ерохин, А.Л.Бучаченко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1691 (1999)
144. А.Ю.Дьяконов, В.Д.Масломов, Р.К.Кахол, Н.Пинто, М.М.Левитский, А.Л.Бучаченко. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **274**, 199 (1995)
145. В.Е.Шкловер, Ю.Э.Овчинников, Ю.Т.Стручков, М.М.Левицкий, А.А.Жданов. *Металлоорг. химия*, **1**, 1273 (1988)
146. М.М.Левицкий, Н.В.Карпиловская, А.Н.Гаврилова, Б.Г.Завин, Е.С.Шубина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 782 (1996)
147. А.Н.Биличенко, Б.Г.Завин, Е.С.Шубина, А.М.Филин, М.М.Левицкий. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1912 (2004)
148. В.В.Смирнов, Е.Н.Голубева, О.А.Загорская, С.М.Невская, М.М.Левицкий, В.Ю.Зуфман. *Кинетика и катализ*, **41**, 439 (2000)
149. A.N.Bilyachenko, B.G.Zavin, M.M.Levitsky. In *International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds*. Moscow, 2004. P. 8
150. М.М.Левицкий, Б.Г.Завин, А.Н.Биличенко. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **46**, 1680 (2004)
151. А.Н.Биличенко, Н.В.Сергиенко, А.А.Корлюков, М.Ю.Антипин, Б.Г.Завин, М.М.Левицкий. *Изв. АН. Сер. хим.*, 909 (2006)
152. O.A.Beliakova, Ya.V.Zubavichus, Yu.L.Slovokhotov, O.I.Shechegolikhina, A.A.Zhdanov. *Phys. Condens. Matter*, **208–209**, 655 (1995)
153. F.J.Feher, R.L.Blanski. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1614 (1990)
154. M.Taoufic, A.de Mallmann, E.Prouzet, G.Saggio, J.Thrivolle-Cazat, J.M.Basset. *Organometallics*, **20**, 5518 (2001)
155. K.F.Hirsekorn, A.S.Veige, M.P.Marshak, Ye.Koldobskaya, P.T.Wolczanski, T.R.Cundari, E.B.Lobkovsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4809 (2005)
156. R.L.Miller, R.Toreki, R.E.La Pointe, P.T.Wolczanski, G.D.Van Duyne, D.C.Roe. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5570 (1993)
157. R.E.La Pointe, P.T.Wolczanski. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3535 (1986)
158. R.E.La Pointe, P.T.Wolczanski, J.F.Mitchell. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6382 (1986)
159. R.Toreki, R.E.La Pointe, P.T.Wolczanski. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7558 (1987)
160. H.C.L.Abbenhuis, S.Krijnen, R.A.van Santen. *Chem. Commun.*, 331 (1997)
161. S.Krijnen, H.C.L.Abbenhuis, R.W.J.M.Hansen, J.H.C.van Hooff, R.A.van Santen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 356 (1998)
162. A.Fukuoka, A.Sato, K.Kodama, M.Hirano, S.Komiyama. *Inorg. Chim. Acta*, **294**, 266 (1999)
163. S.E.Denmark, J.D.Baird. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 4954 (2006)
164. В.С.Куликова, М.М.Левицкий, А.Л.Бучаченко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 3021 (1996)
165. В.С.Куликова, М.М.Левицкий, А.Ф.Шестаков, А.Е.Шилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 450 (1998)
166. В.В.Смирнов, М.М.Левицкий, С.М.Невская, Е.Н.Голубева. *Кинетика и катализ*, **40**, 86 (1999)
167. V.V.Smirnov, V.M.Zelikman, I.P.Beletskaya, M.M.Levitskii, M.A.Kazankova. *Mendeleev Commun.*, 175 (2000)
168. В.В.Смирнов, М.М.Левицкий, И.Г.Тарханова, С.М.Невская, Е.Н.Голубева. *Кинетика и катализ*, **42**, 560 (2001)
169. В.В.Смирнов, М.М.Левицкий, И.Г.Тарханова, А.И.Кокорин, С.Н.Ланин. *Кинетика и катализ*, **42**, 737 (2001)
170. В.В.Смирнов, М.М.Левицкий, И.Г.Тарханова, Б.Г.Завин, А.Н.Биличенко. *Кинетика и катализ*, **44**, 625 (2003)
171. E.Rikowski, H.C.Marsmann. *Polyhedron*, **16**, 3357 (1997)
172. R.P.Kruger, H.Much, G.Schulz, E.Rikowski. *Monatsh. Chem.*, **130**, 163 (1999)
173. D.Wichmann, K.Jug. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10087 (1999)
174. K.Jug, D.Wichmann. *J. Comput. Chem.*, **16**, 1549 (2000)

THE CHEMISTRY OF METAL ORGANOSILOXANES. CURRENT TRENDS OF DEVELOPMENT AND NEW CONCEPTS

M.M.Levitsky, B.G.Zavin, A.N.Bilyachenko

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)135–5085

The current state of the metal organosiloxane chemistry is considered. The synthetic methods used to form the metal siloxane fragment and specific transformations of metal organosiloxanes determined by the coordination properties of the metallic centre are analysed. The attention is focused on the structure formation of compounds containing a metal siloxane fragment and rearrangements of these fragments. The principles of the design of catalyst systems based on metal organosiloxanes, in particular those containing low-coordinated metallic centres, are discussed.

Bibliography — 174 references.

Received 12th April 2007