

УДК 541.64:547.128'1

ЭВОЛЮЦИЯ МЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНОВ

© 2023 г. А. А. Анисимов^{a,b,c}, Е. О. Миняйло^{a,b}, А. Р. Шакирова^{a,c}, О. И. Щеголихина^{a,*}

^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^bТульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
300026 Тула, пр. Ленина, 125, Россия

^cМосковский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет)
141701 Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 9, Россия

*e-mail: olga@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 04.04.2023 г.

После доработки 03.08.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

Рассмотрена химия металлоорганосилоксанов в развитии от первых полимерных систем до индивидуальных металлоорганосилоксанов и функциональных олигомерных соединений. Представлено структурное разнообразие кремнийорганических прекурсоров и вариативность металлосодержащих компонентов. Подробно изучены синтетические подходы, позволяющие направленно получать металлоорганосилоксаны определенного строения. На примере металлоорганосилоксанов, синтезированных на основе трифункциональных органоалкоксисиланов, продемонстрированы способы получения уникальных стереорегулярных функциональных циклосилоксанов и их производных. Большое внимание уделено прикладным аспектам металлоорганосилоксанов различного строения и их производных. Дана критическая оценка современного состояния химии металлоорганосилоксанов и их дальнейшей эволюции.

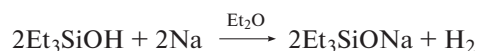
DOI: 10.31857/S2308114723700334, EDN: HABLZJ

ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганосилоксаны — соединения, молекулы которых содержат группировку R–Si–O–M, где M — атом металла, несущий эффективный положительный заряд. Это достаточно обширный класс соединений, занимающих промежуточное место между силоксанами и силикатами. Металлоорганосилоксаны, подобно силикатам, вмещают силоксановую и металлосилоксанолятную группировки, а с органосилоксанами они имеют такие общие структурные единицы, как органический радикал и силоксановая группировка. Данный класс соединений и в прошлое, и в настоящее время вызывает активный интерес у исследователей в качестве прекурсоров для получения силикатных материалов [1–6], и в особенности для синтеза модельных соединений гетерогенных катализаторов. Один из наиболее эффективных не прямых методов изучения гетерогенных катализаторов на основе оксидов металлов [7–9] заключается в синтезе поверхностно-имитирующих комплексов. Структурные особенности и реакционная способность таких комплексов в значительной степени должны способствовать демонстрации приблизительной картины явлений,

происходящих на поверхности катализатора на молекулярном уровне [10].

Исторически первым представителем металлоорганосилоксанов выступает триэтилсилолята натрия (Et₃SiONa), который был получен Ланденбургом в 1871 г. [11] взаимодействием триэтилсилолята с металлическим натрием в эфире:



Однако в настоящем обзоре синтез и строение металлоорганосилолятов и металлоорганосилоксанолятов щелочных металлов почти не будут обсуждаться, поскольку эти соединения представляют собой отдельную подгруппу металлосодержащих кремнийорганических соединений в силу своей повышенной реакционной способности и широкого использования в синтезе различных органосилоксанов как мономерных, так и полимерных, а также успешного их применения в синтезе металлоорганосилоксанов переходных и редкоземельных элементов. Такой класс металлоорганосилоксанов требует отдельного рассмотрения.

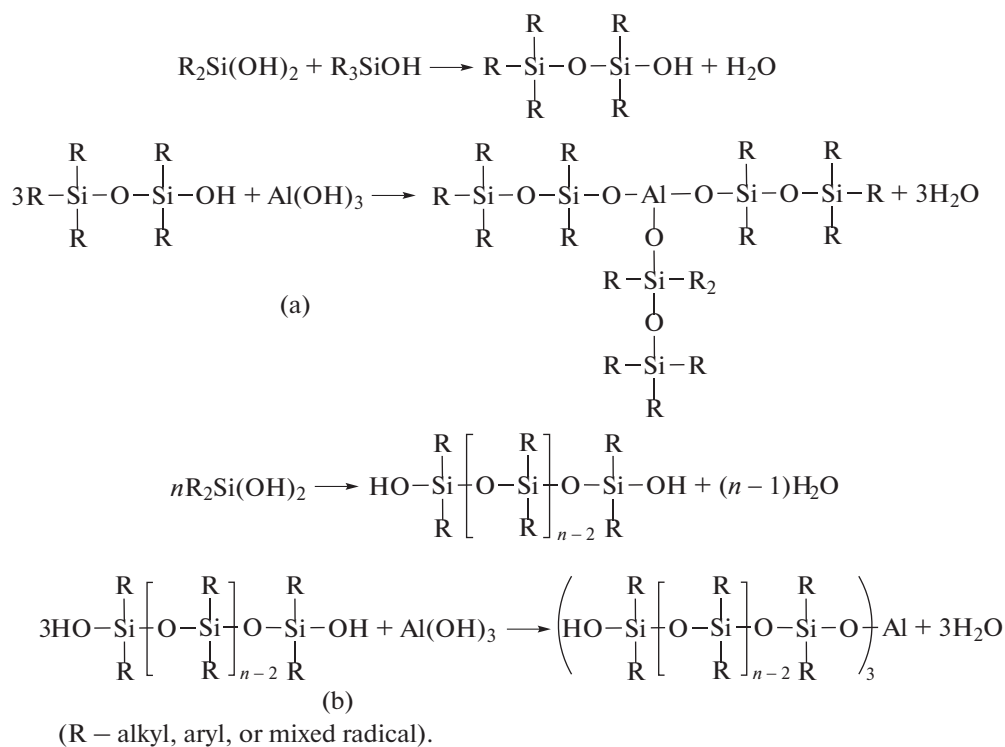
КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНОВ

Металлоорганосилоксаны можно разбить на три неравные группы, каждая из которых имеет яркие отличительные признаки, лежащие в основе принадлежности этих объектов к той или иной категории. Как ни странно, чисто исторически они также развивались последовательно от простого к сложному и снова к простому, но на следующем витке спирали. К первой группе мы относим статистические металлоорганосилоксановые полимеры с нерегулярным расположением атомов металлов в структуре полимера; ко второй — индивидуальные металлоорганосилоксаны строго определенной архитектуры с широким набором используемых металлов, играющих решающую роль в формировании той или иной структуры этих молекул; и, наконец, третью группу представляют полифункциональные металлоорганосилоксановые олигомеры с атомом металла в качестве разветвляющего центра. Все три группы имеют свою историю, свои отличительные при-

знаки и способы получения, свою область практического применения, которые фактически не пересекаются между собой, при том что состав всех трех групп складывается, порой, из того же самого набора элементов, в конечном счете означая, что в этой области от эмпирических подходов мы пришли к тонкому управлению структурой, а через нее и свойствами целевых продуктов. Далее рассмотрим последовательно все три группы.

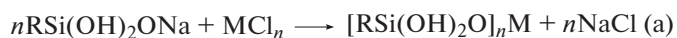
ПОЛИМЕРНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНЫ

Первые упоминания о полимерном представителе металлоорганосилоксанов встречаются еще в середине прошлого века, когда К.А. Андриановым был опубликован способ получения искусственных смол, где мономерные или полимерные гидроксилсодержащие кремнийорганические продукты обрабатывались мелкодисперсными металлами (Al, Fe, Mg и другими) или их гидрооксидами [12]:



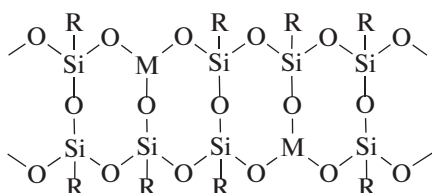
В 50–70-х годах прошлого столетия работы по синтезу полимерных металлоорганосилоксанов и исследованию их свойств получили свое дальнейшее развитие как в СССР, так и за рубежом. В качестве одного из наиболее удобных

методов синтеза таких полимеров К.А. Андриановым с сотрудниками была предложена реакция обменного разложения (схема (а)) и последующей перегруппировки образующегося полимера (схема (б)) [13–15]:



Авторами работы [16] было установлено, что поликонденсация металлоорганосилоксанов на основе трифункциональных кремнийорганических мономеров сопровождается конденсацией гидроксильных групп у атома кремния и процессами перегруппировки, приводящими к образованию полимерных продуктов с переменным отношением кремний : металл (схема (6)). Позднее, эти выводы были подтверждены на примере полифенилжелезосилоксана [17].

Реакцией обменного разложения натровых солей органосилантриолов галогенидами металлов получают различные полиметаллорганосилоксаны, содержащие ионы Al, Ti, Sn, Mg, Fe, Cu, Co, Ni, Cr, Ti. Свойства указанных металлосодержащих полиорганосилоксанов заметно отличаются от уже хорошо изученных соединений. Так, они имеют невысокие молекулярные массы, легко растворяются в органических растворителях, но при повышении температуры не переходят в вязкотекучее состояние [22]. Позднее, К.А. Андриановым, А.А. Ждановым и М.М. Левицким было сделано предположение, что молекулы данных соединений могут иметь разветвленную циклолинейную структуру [16]:



В современном представлении у этой структуры мало общего с реальностью, но авторы безусловно имели право на такое видение, поскольку оно не противоречило имевшимся в их распоряжении результатам анализа состава и структуры.

Несмотря на чисто вероятностные представления о структуре металлоорганосилоксанов того времени, авторы нашли ей широкое практическое применение, что свидетельствует о главном достоинстве использованных методов — они являлись простыми и хорошо воспроизводимыми. По разработкам Андрианова и Жданова был осуществлен промышленный синтез таких полиметаллорганосилоксанов, как полиалюмоорганосилоксанов, полититаноорганосилоксанов и полижелезоорганосилоксанов. Полимерные металлоорганосилоксаны продемонстрировали себя в качестве модификаторов ацетатного волокна, термостабилизаторов силоксановых каучуков, катализаторов некоторых органических реакций и отвердителей эпоксидных смол [23–31]. Наибольшее же распространение получили полиалюмосилоксаны: их применяли как добавки при производстве термостойких лаков и композиционных пластических масс, а также для повышения влагостойкости фенолформальдегидных смол, задействованных для производства стеклотекстолитов [32].

Работы этих лет, посвященные синтезу и применению полимерных металлоорганосилоксанов, можно увидеть в монографиях К.А. Андрианова [33], М.Г. Воронкова [34], в книге под редакцией В.В. Коршака [35] и в книге “Неорганические полимеры” под редакцией F.G.A. Stone, W.A.G. Graham [36].

Данный период был в основном эмпирическим. Выраженная практическая направленность поиска диктовала простоту используемых исходных соединений и приемов. Именно успехи, достигнутые пионерами в этой области, к которым безусловно относился и А.А. Жданов, предопределили дальнейшее ее развитие.

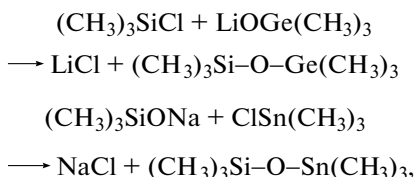
ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНЫ

Успехи в синтезе полимерных металлоорганосилоксанов оказались движущей силой для развития дальнейших исследований. Открытие новых свойств, ценных с практической точки зрения, а также расширение возможных областей применения требовали создания иных подходов и, самое главное, оценки вкладов того или иного элемента структуры в интегральные характеристики металлоорганосилоксановых полимеров. Неудивительно, что, начиная с 60-х годов прошлого столетия, стало развиваться направление по синтезу и изучению свойств индивидуальных металлоорганосилоксанов, получившее свое бурное развитие в начале 90-х годов.

Для синтеза индивидуальных металлоорганосилоксанов используют соединения моно-, ди- и трифункционального кремния, в качестве которых в основном выступают моносиланолы, дисиланолы и силосандиолы, а также силантриолы и трисиланолы, что в сочетании с разнообразием ионов металлов обеспечивает многообразие структурных форм образующихся молекул — от простых и димерных молекул металлоорганосилоксанов до циклических структур, сложных спироциклов и полиэдрических соединений.

Монофункциональные кремнийорганические прекурсоры

Металлоорганосилоксаны, полученные на основе монофункциональных силанов (R_3Si-), представляют собой либо единичные ионы металлов, соединенные с триорганосилокси-группой $R_3Si(O)-M(CH_3)_3$ (показано на примере схемы синтеза мономерных германо- и станносилоксанов) [37, 38]:



либо их ассоциаты (димеры или тетрамеры, а иногда и гептамеры), в которых ионы металлов разделены силоксановыми лигандами. Обычно для синтеза таких соединений используют силанолы и силанолы щелочных металлов, ацилоксисиланы, гексаметилдисилоксан или алкоксисиланы. Чаще всего это триметилхлорсилан или триметилсиланолы щелочных металлов. Источником переходного металла могут служить их галогениды (в основном хлориды) или, что реже, металлоор-

ганические соединения, их алкогولات или оксиды металлов (см. рис. 1 и приведенные ниже схемы синтеза и структуры соединений) [39–41].

Схема синтеза и структура *трис*-триметилсилоксижелеза [40]:

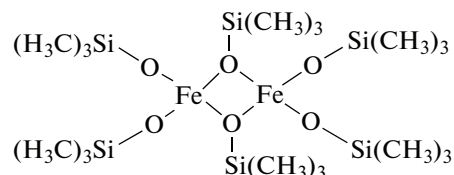
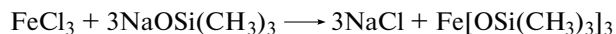
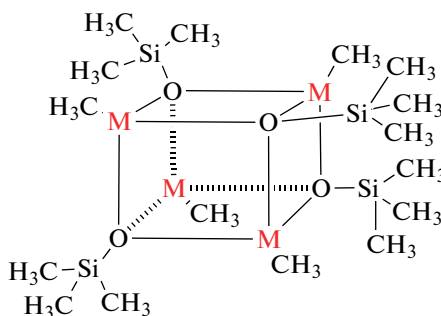
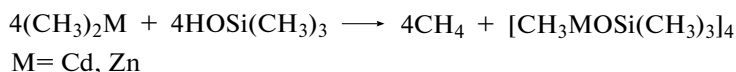


Схема синтеза и структура триметилсиланолатов цинка и кадмия [41]:



M = Cd, Zn

Синтез многих металлоорганосилоксанов, полученных на основе соединений монофункционального кремния, и их структуры описаны в книге М.Г. Воронкова [34], двух обзорах Н. Schmidbaur [42, 43], а также авторами работ [44, 45].

Не так давно была продемонстрирована кристаллическая структура триметилсиланолата

лития [46], представляющая собой ассоциат из семи молекул триметилсиланолата лития $[\text{Li}_7(\text{OSiMe}_3)_7(\text{THF})]$ и одной молекулы тетрагидрофурана, который был получен при взаимодействии $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ с LiMe в ТГФ и выкристаллизован из толуола.

Структура $[\text{Li}_7(\text{OSiMe}_3)_7(\text{THF})]$ имеет закрытое тригональное антипризматическое расположение семи атомов лития, связанных с семью мостиковыми кислородами $\mu_3\text{-O}$ силанолатного лиганда:

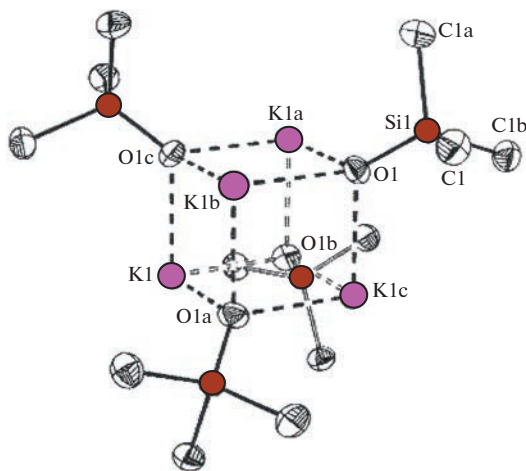
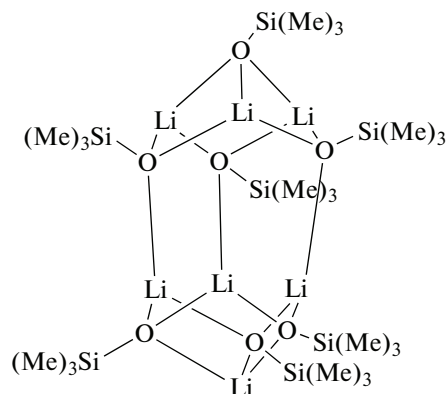
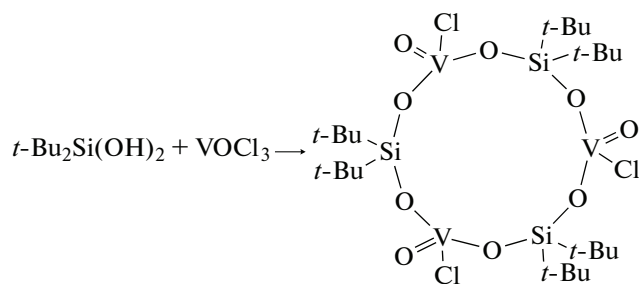


Рис. 1. Молекулярная структура силанолата калия $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{O})\text{K}]_4$: Si — ●, K — ●, O — ●, Me — ● [39].

Дифункциональные кремнийорганические прекурсоры

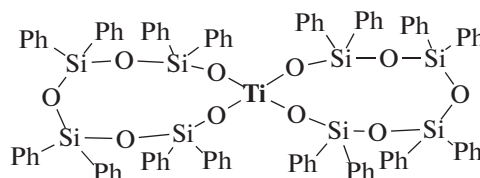
Структура металлоорганосилоксанов, синтезированных на основе дифункциональных силанов ($R_2Si\text{---}$) и силоксанов, усложняется. Обычно в этом случае в качестве исходных кремнийорганических прекурсоров используются соединения, содержащие две силанольные группы ---Si(OH) , с одной или несколькими силоксановыми связями, которые чаще всего переводят в силоксаноляты щелочных металлов. Источниками ионов металлов здесь выступают различные металлосодержащие соединения — хлориды, окислы, хлориды металлов и другие.

Молекулы образующихся соединений могут представлять собой гетероциклы, содержащие кремний и другие элементы (показано на примере синтеза гетероциклического ванадийсилоксана) [47]:



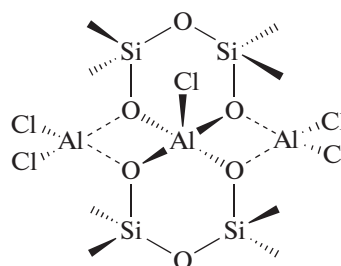
Могут включать также и единичные ионы металлов, но уже в виде гетероатома в силоксановых спироциклах, причем образование некоторых структур может сопровождаться конденсацией силанольных групп [48] с увеличением тетрафе-

нилдисилоксанолятного фрагмента исходного кремнийорганического прекурсора до октафенилтетрасилоксанолятного фрагмента в целевом металлоорганосилоксане:

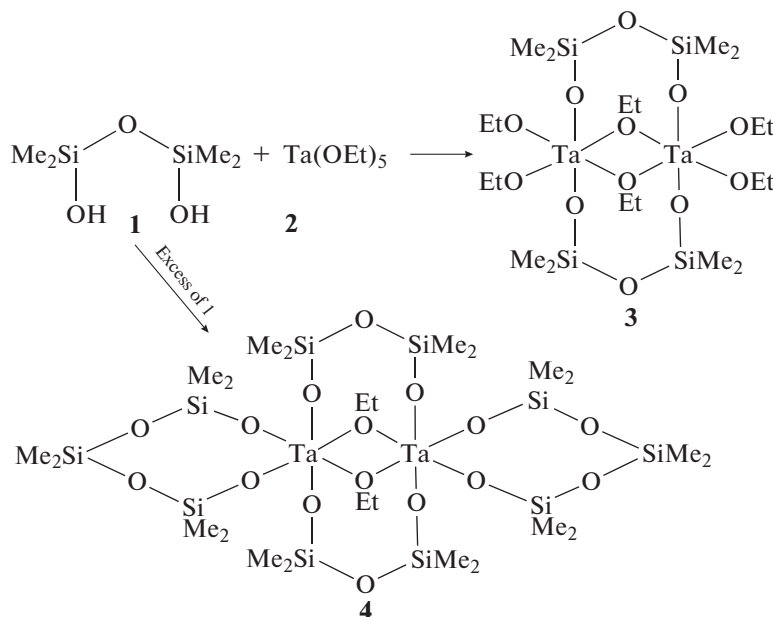


Более интересные структуры (приведены ниже) представляют собой несколько ионов металлов (одного или разного типа), замкнутые в единое целое силоксановыми лигандами.

Так, например, структура $\{[(\text{O})\text{Si}(\text{Me})_2\text{---O---Si}(\text{Me})_2(\text{O}))_2[\text{AlCl}_2]_2(\text{AlCl})]\}$ [49, 50]:

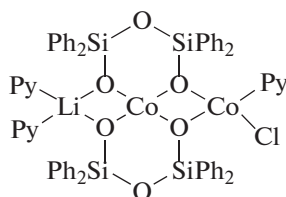


Еще один редкий пример — структуры металлосилоксановых комплексов, содержащие метильные группы у атома кремния [51]. Они образуются при взаимодействии Ta(OEt)_5 и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилоксандиола ($\text{HOSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{OH}$). В зависимости от соотношения реагентов 1 и 2 формируется либо димерный комплекс 3, либо комплекс более сложной структуры 4:



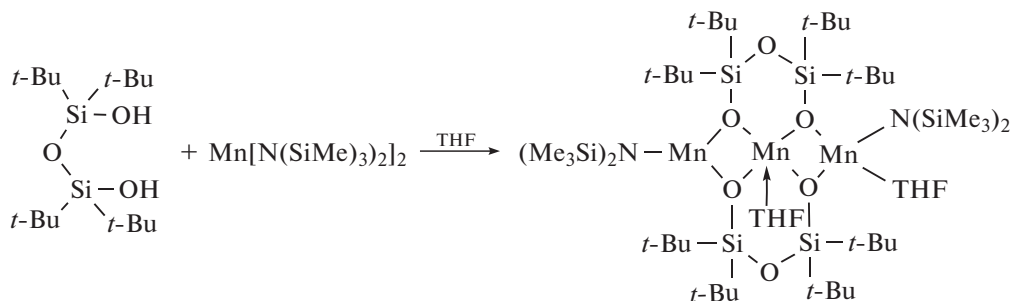
Реакция хлорида кобальта (II) с тетрафенилсилоксанолятом лития в ТГФ с последующей экстракцией раствором пиридина в толуоле после

удаления ТГФ дает комплекс, содержащий уже два разных металла (биметаллический), $[\text{Co}\{\text{O}(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\}_2\text{-}\mu\text{-(LiPy}_2\text{)}\text{-}\mu\text{-(CoClPy)}]$ [52]:



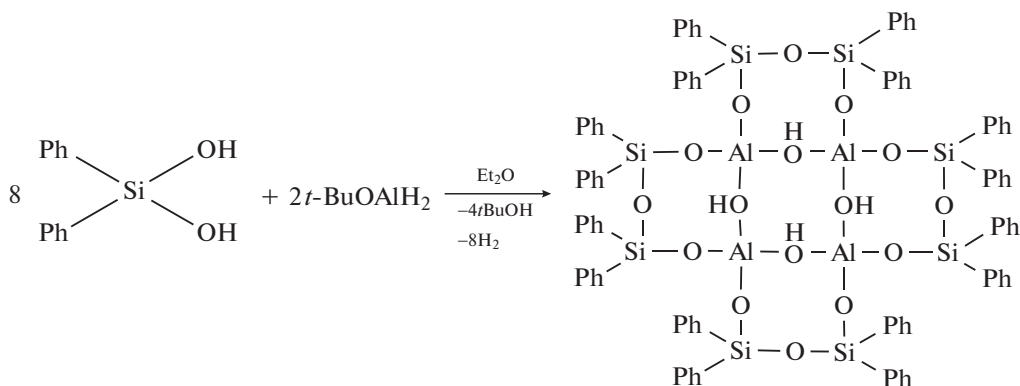
Реакция дисилоксандиола, содержащего *t*-Bu-группу, с бис-(триметилсилил)амидом марганца в ТГФ приводит к формированию монометалличе-

ского спироциклического соединения, включающего три иона марганца, $\{[\text{O}(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{Mn}_3[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2] \cdot (\text{THF})_2(\text{THF})_{0.5}\}$ [53]:



Интересный полициклический алюмосилоксан $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ получен реакцией

дифенилсиландиола с третбутоксисилилгидридом [54]:



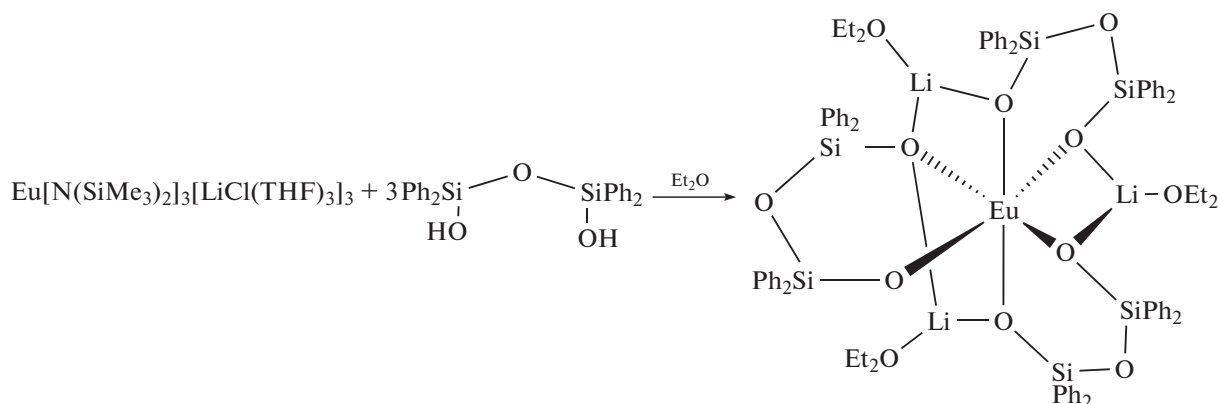
Примеры синтеза и структур металлоорганосилоксанов на основе дифункциональных дифенилсиландиола, тетрафенилдисилоксандиола или тетратретбутилдисилоксандиола представлены в обзорах [55–57].

Большое количество сложных спироциклических металлоорганосилоксанов было представле-

но группой проф. Эдельмана [57] на примере редкоземельных элементов, а также и других ионов металлов. Для их синтеза авторы применяли в основном реакцию тетрафенилдисилоксандиола с силиламидами прекурсорами лантаноидов в солевой форме $\text{Ln}[(\text{NSiMe}_3)_2]_3[\text{LiCl}(\text{THF})_3]_3$. Использовали тетрафенилдисилоксаноляты щелочных металлов (лития, натрия и калия), получен-

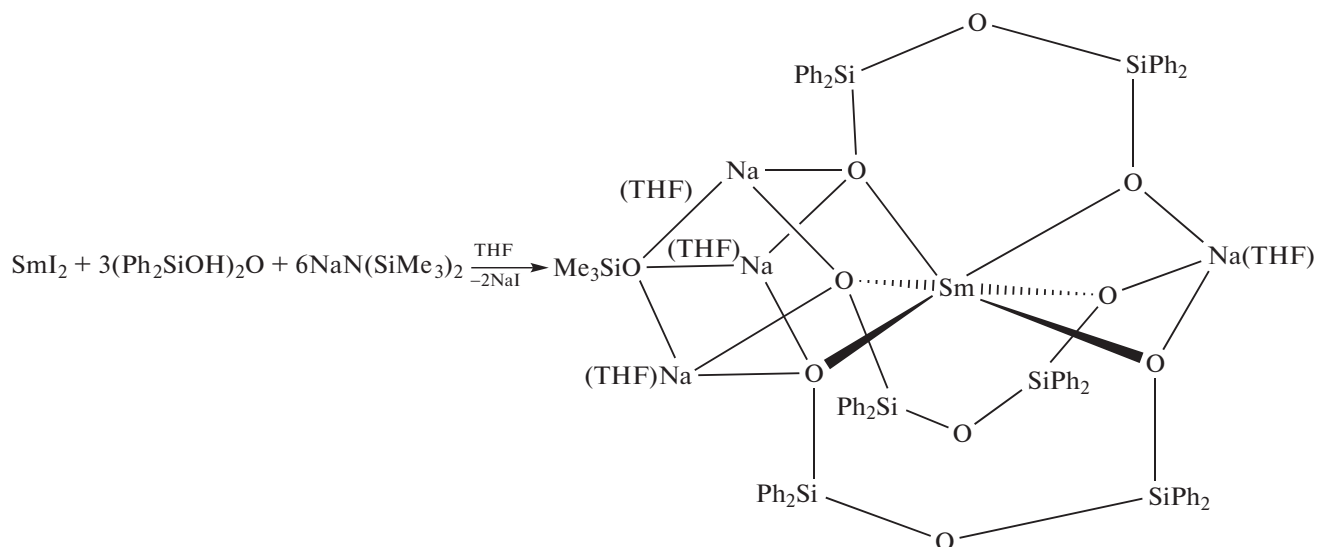
ные *in situ* взаимодействием с *n*-бутиллитием, либо с *бис*-(триметилсилил)амидами щелочных металлов $MN(SiMe_3)_2$, где $M = Li, Na, K$, которые затем участвовали в реакции с безводными хло-

ридами редкоземельных элементов в среде ТГФ или диметоксиэтана. Одним из первых примеров таких соединений является комплекс литийевропийсилоксана [58]:



Следует отметить, что “силиламидный” подход к синтезу различных металлоорганосилоксанов на данный момент считается достаточно удачным в реакциях с силанолами различной молекулярной структуры, поскольку в данном случае единственный побочный продукт реакции — это гексаметилдисилазан.

Далее показана иная молекулярная структура металлоорганосилоксана, полученная по реакции силиламида натрия с тетрафенилди-
локсандиолом и последующим взаимодействием с иодистым самарием, $[Me_3SiO\{\mu-Na(THF)_3\}-Sm\{\mu-[(Ph)_2SiO]_2\}_3Na(THF)]$ [59]:



Таким образом, группой ученых во главе с Эдельманом было показано, насколько разнообразна может быть структурная химия гетеробиметаллических (Ln/M , M — щелочной металл) комплексов с редкоземельными элементами. Их исследования представлены в обзорах [57, 60] и статьях [61–66].

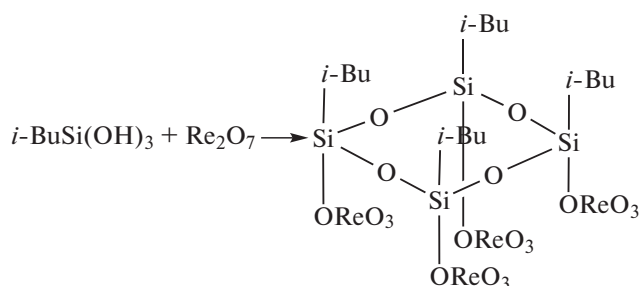
Трифункциональные кремнийорганические прекурсоры

Металлоорганосилоксаны, полученные на основе соединений трифункционального кремния ($RSi\leq$), также имеют различную молекулярную организацию. Их структура определяется как строением исходного кремнийсодержащего реа-

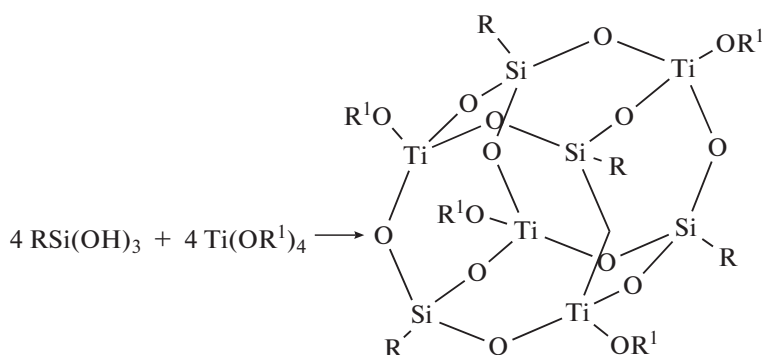
гента, так и методом синтеза. Как показали исследования, проводимые Н.В. Roesky с сотрудниками [56, 67–74], применение объемных заместителей позволяет подавлять склонность трисиланолов к конденсации по силанольным группам. Было продемонстрировано, что аналогично металлоорганосилоксанам, основанным на монофункциональном кремнии, металлоорганосилоксаны, полученные из мономерных органо-

силантриолов $\text{RSi}(\text{OH})_3$ с такими органическими заместителями, как *t*-Bu, $(\text{SiMe}_3)_3\text{CSi}-$, $(\text{SiMe}_3)_3\text{SiSi}-$, $(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3\text{CSi}-$, $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{Si}-$ и другие, могут иметь разные структурные формы в зависимости от используемого трисиланола и иона металла (их примеры представлены ниже).

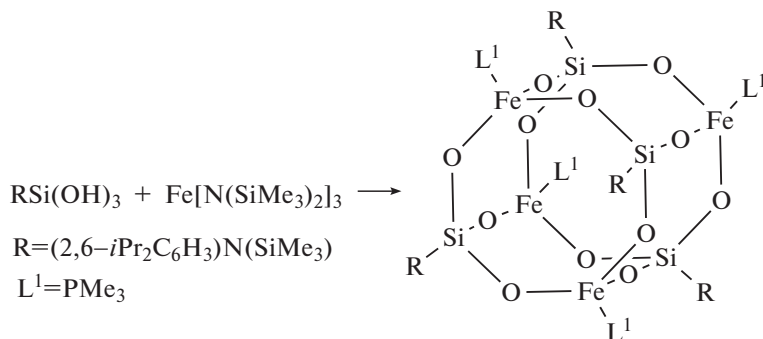
Синтез и структура $[t\text{-BuSi}(\text{O})(\text{OReO}_3)]_4$ [68]:



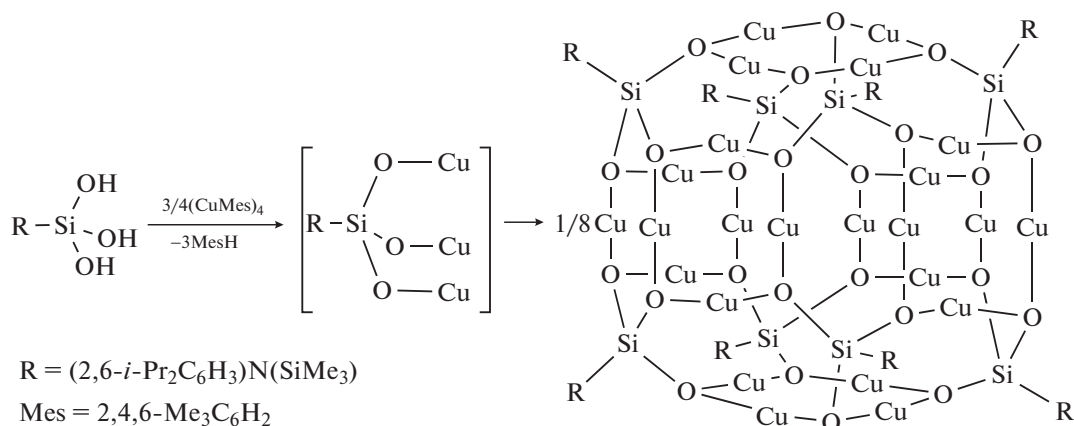
Синтез и структура кубического титаносилоксана [68]:



Синтез и структура кубического ферроорганосилоксана [69]:



В работе [74] продемонстрирован, пожалуй, самый впечатляющий пример – 56-членный каркасный медьсилосан $[\text{RSi}(\text{OCu})_3]_8$, полученный взаимодействием $\text{RSi}(\text{OH})_3$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) с $(\text{CuMes})_4$, ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$):

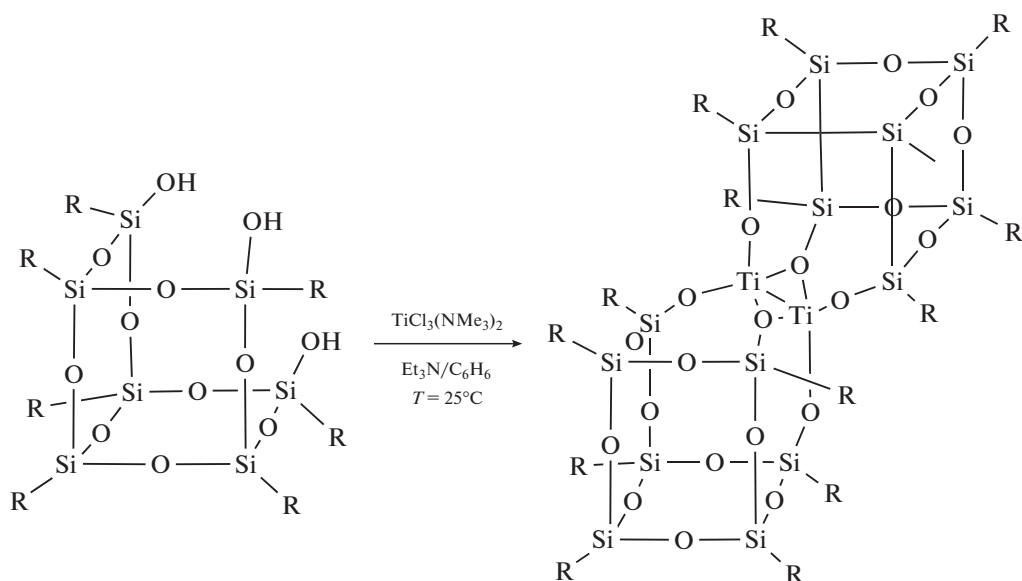


Кремнийорганические прекурсоры полиэдрического строения

Важным и логичным развитием химии полиэдрических металлоорганосилоксанов стало использование не полностью конденсированного органосилесквioxанового кубана, содержащего силанольные группы. Впервые примеры таких соединений были даны в работах [75–77]. Соединения, содержащие в составе молекулы один или несколько силесквioxановых фрагментов, стало принято называть металлоорганосилескквиоксаны. Они были получены группой F.J. Feher [75–82] с целью создания гомогенных моделей для изучения на молекулярном уровне процессов, происходящих на гетерогенных катализаторах, которые представляют собой оксиды металлов, иммобилизованные на SiO_2 , и широко применяются в нефтехимической промышленности. Авторы считали, что не полностью конденсированные полиэдрические олигосилескквиоксаны (НПОСС), имеющие объемный силоксановый каркас, по сво-

им электронным свойствам должны быть очень похожи на кремнезем, а имеющиеся реакционно-способные функциональные группы $\text{Si}-\text{OH}$ могут применяться для “связывания” ионов металлов и создания различных комплексов. В связи с чем и были получены различные металлоорганосилескквиоксановые структуры, для синтеза которых использовались реакции с соединениями элементов основной группы и переходных металлов, алкоголями, амидами, хлороксиями металлов и другими.

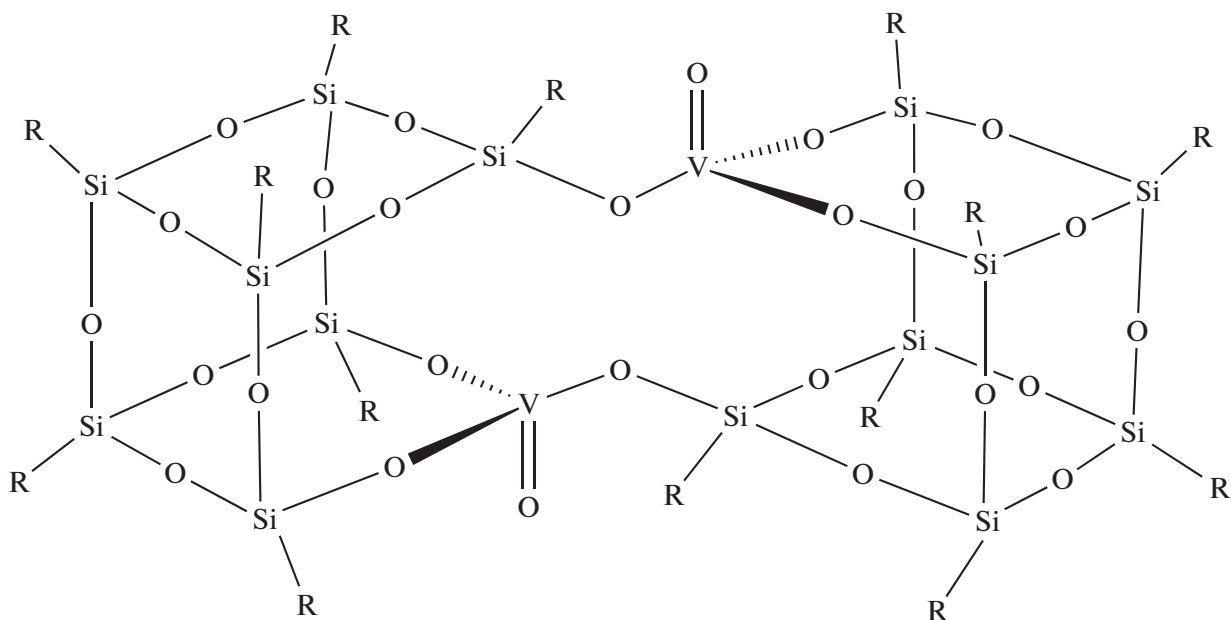
Предполагалось, что в следствие жесткой геометрии силескквиоксанового лиганда, образующийся мономерный комплекс должен иметь в своем составе трехвалентный металл, не связанный другими лигандами (“чистый” металл). Однако, как выяснилось, высокая электрофильность данного комплекса способствует формированию различных димерных структур. Так, реакция не полностью конденсированного силескквиоксанового триола с $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_3)_2$ приводит к образованию димерного соединения [78]:



Аналогичные димерные комплексы были получены также с ванадием и алюминием (из AlMe_3 или $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$) [79, 80].

Интересно, что при взаимодействии силсесквиоксанового триола с такими соединениями пятия-

лентного ванадия, как $(n\text{-PrO})_3\text{VO}$, $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{VO}$ или VOCl_3 (в последнем случае в присутствии акцептора HCl) [81], в реакционной массе формируются мономерный и димерный ванадийсилсесквиоксаны, но в кристаллическом виде был выделен только димер:



Металлосилсесквиоксаны, молекулы которых имеют мономерную структуру, получают по реакции неполностью конденсированного кубика со следующими соединениями MeGeCl_3 , MeSnCl_3 , $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ZrCl}_3$ [75, 76].

Схема синтеза мономерного цирконий содержащего металлосилсесквиоксана [75]:

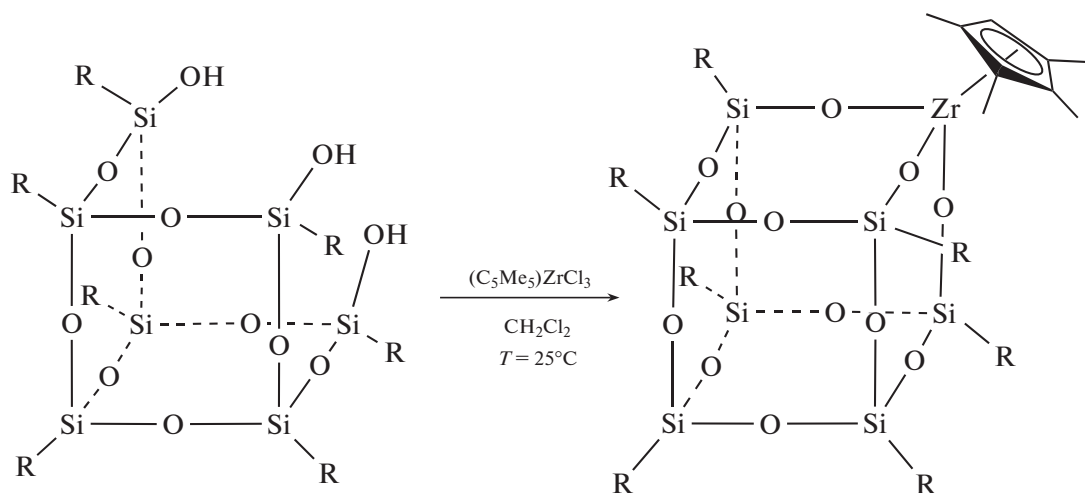
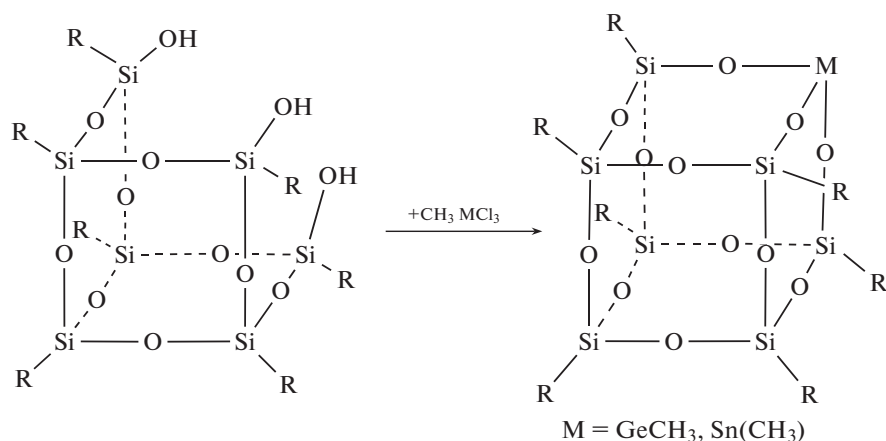


Схема синтеза и структура германий- и оловосодержащих метало-силесквиоксанов [76]:

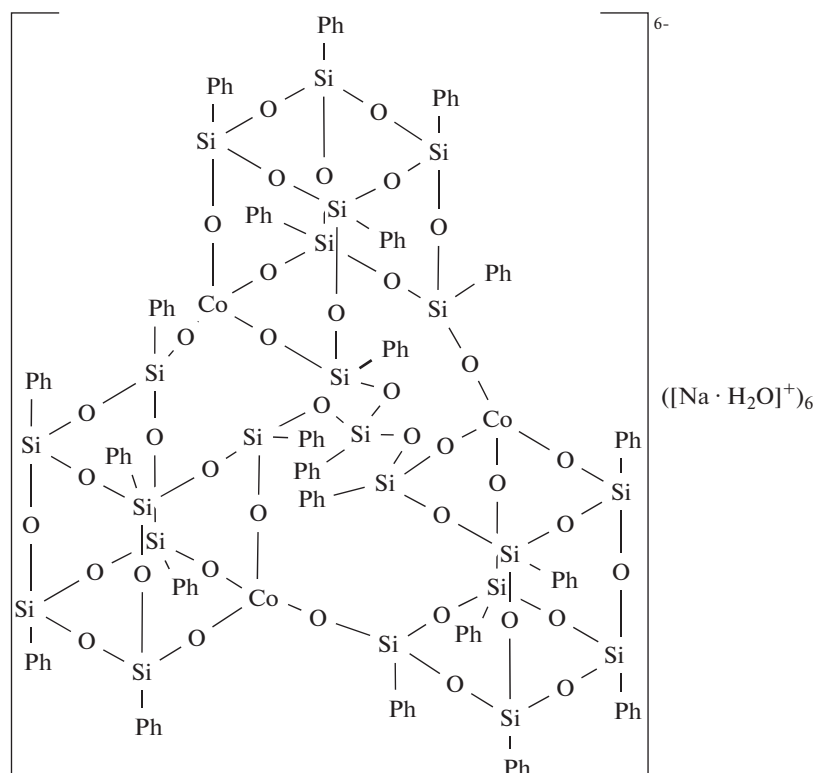


Такие мономерные структуры образуются с теми соединениями, где атом металла дополнительно содержит органический заместитель, препятствующий созданию димеров.

Обобщенный обзор многих своих работ по данной тематике авторы представили в работе [82].

Следует отметить, что фактически в это же самое время А.А. Ждановым и М.М. Левицким с соавторами [83] был опубликован наиболее сложный на тот момент по своей архитектуре комплекс кобальта с общей формулой $\{[\text{PhSi}]_7\text{O}_{13}\text{Co}\}_3\text{SiPh}\}^{6-} \cdot (\text{Na}^+)_6(\text{H}_2\text{O})_6$. Он был получен из смеси $[\text{PhSi}(\text{O})\text{ONa}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{PhSiO}_{1.5}]_n$ с NaOH и CoCl_2 при соотношении реагентов 6.6 : 7.5 : 20 : 10.

В этом комплексе каждая исходная силесквиоксановая “кубическая” субъединица выступает как трифункциональная, в результате замещения одной из R_3Si -вершин на ион Co^{2+} . В возникшем Si_7Co -“кубике” разрывается одно из ребер $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, и одна из двух образовавшихся функций используется на образование ковалентного мостика через центральную $\text{PhSi}(\text{O}_{0.5})_3$ -группу, а вторая участвует в координации атома Co^{2+} , “хелатированного” в соседнем Si_7Co -“кубике”. При этом “олятные” атомы O координируются как с атомами Co, так и с ионами Na^+ , которые, в свою очередь, координированы сольватными молекулами воды:

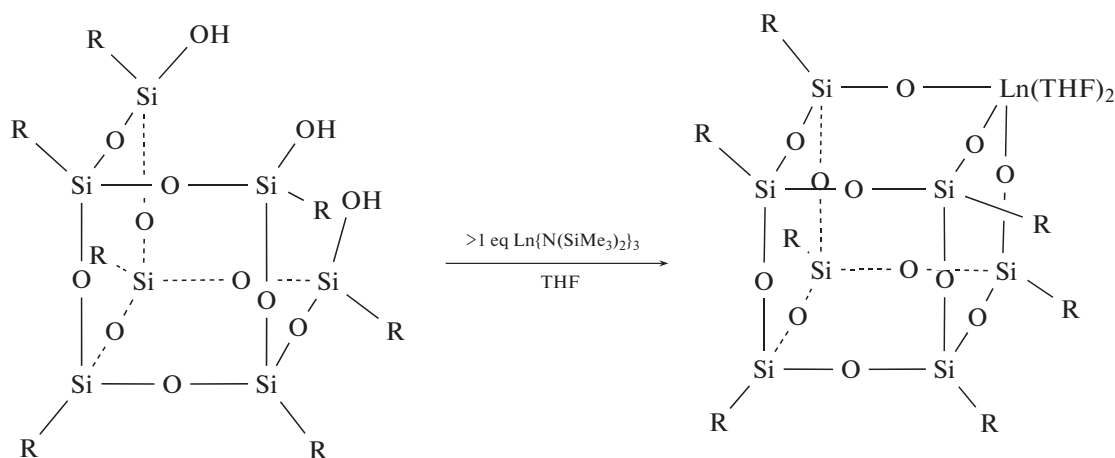


Исследования в области использования не-полностью конденсированного силсесквиокс-анового кубика получили свое дальнейшее широ-кое развитие. Известны металлоорганосилсеск-виоксаны, содержащие два силсесквиоксанных лиганда со многими металлами, включая Li, K, Be, Al, In, Sc, Sm, Yb, U, Ti, Zr, V, Ta, Cr и Cu [84].

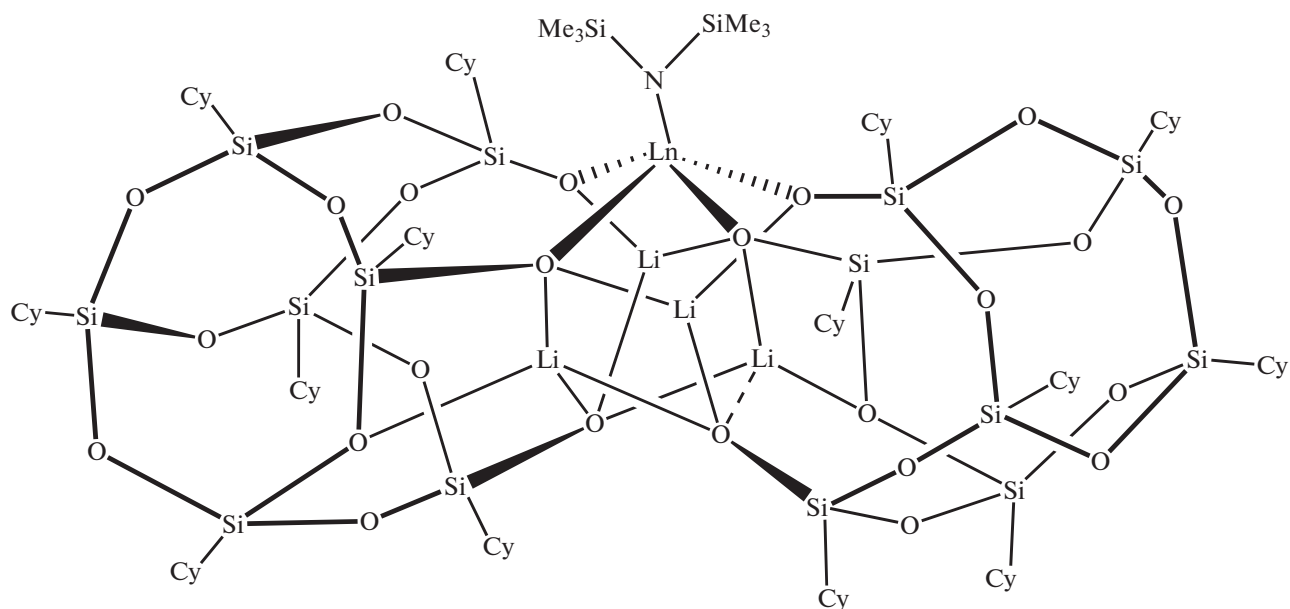
Особый интерес вызывают металлоорганосил-сесквиоксаны редкоземельных элементов, кото-рые могут служить гомогенными аналогами со-единений редкоземельных металлов на основе кремнезема, также они могут быть потенциально интересными материалами для оптоэлектроники.

Для их синтеза в основном используют различ-ные соединения редкоземельных элементов, но наибольшее распространение и здесь получил “силиламидный” подход. Так, синтезированы металлоорганосилсесквиоксаны различной мо-лекулярной структуры от мономерных [85] до ди-мерных [86], трехмерных [87] и тетрамерных [88]. Молекулы некоторых соединений были биметал-лическими (содержали ионы как редкоземельно-го элемента, так и щелочного металла).

Схема синтеза и структура лантаноидсодержа-щего комплекса [85]:



Структура полиэдрической димерной молекулы, содержащей ионы Gd или Yb и лития (Cy=cyclohexyl) [86]:

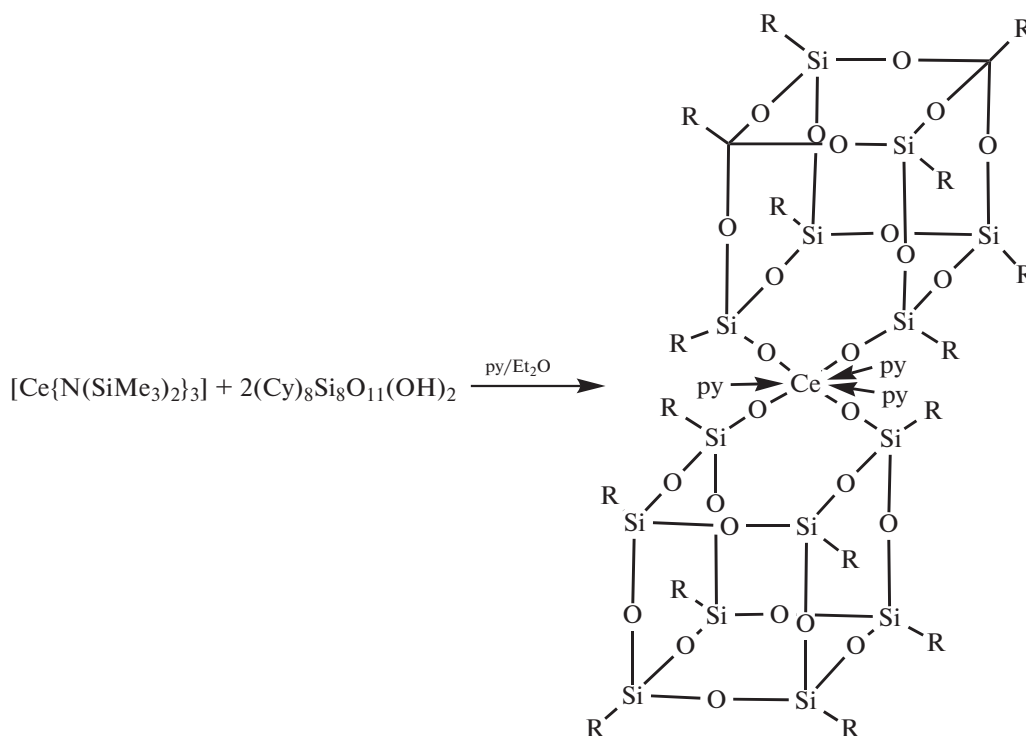


Взаимодействие $\text{Ce}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ с двумя экви-валентами не-полностью конденсированного ку-

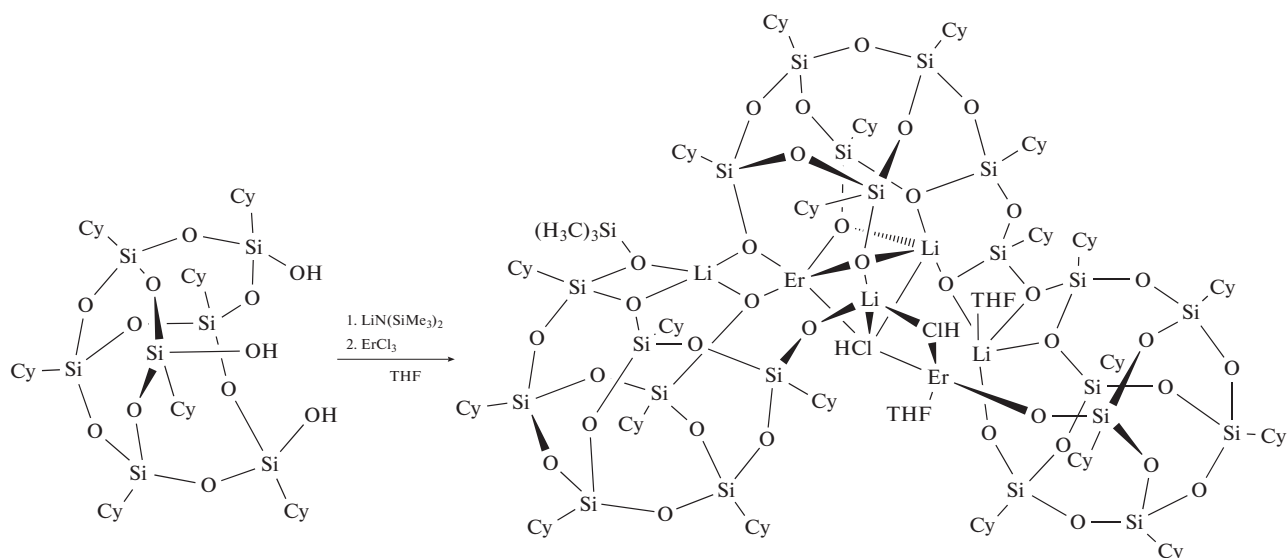
бического дисиланола $\text{Cy}_8\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_2$, содержаще-го только две силанольные группы, в диэтиловом

эфире в присутствии избытка пиридина приводит к образованию монометаллического димерного комплекса $(\text{Cy}_8\text{Si}_8\text{O}_{13})_2\text{Ce}(\text{Py})_3$ ($\text{Cy}=\text{cyclohexyl}$) [87].

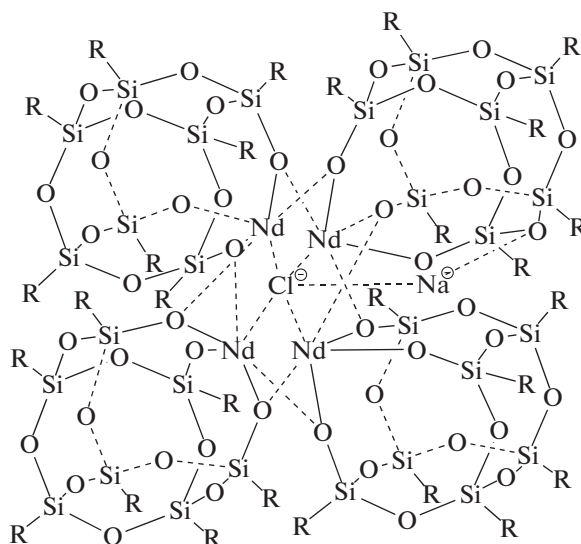
Синтез и структура церий-содержащего соединения $[\text{Ce}\{(\text{Cy})_8\text{Si}_8\text{O}_{13}\}_2(\text{Py})_3]$, ($\text{R}=\text{Cy}=\text{cyclohexyl}$) [87]:



Синтез и структура $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_{21}\text{Si}_{21}\text{O}_{36}(\text{SiMe}_3)\text{Er}_2(\text{THF})_2\text{Li}_4\text{Cl}_2$ ($\text{Cy}=\text{cyclohexyl}$) [88]:



Тетрамерный силсесквиоксан, содержащий неодим, был получен при взаимодействии NdCl_3 с $i\text{-PrONa}$ с последующим введением трисиланола $[(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7(\text{Si}_7\text{O}_9)(\text{OH})_3]$ в реакционную смесь в толуоле, $\{[(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7(\text{Si}_7\text{O}_{12})\text{Nd}]_4\text{NaCl}\}$ [89]:



Таким образом, представлено большое количество разнообразных металлоорганосилесквиоксанов с широким спектром различных молекулярных структур, многие из которых показаны в работах [61–73, 83, 89, 90]. В обзоре [91] детально рассмотрено применение силесквиоксановых металлодержащих комплексов в качестве молекулярных моделей каталитических центров, привитых на диоксид кремния, и показано, что комплексы металлоорганосилесквиоксанов на основе НПОСС могут помочь в понимании реакций, протекающих на поверхности катализаторов на молекулярном уровне.

Резюмируя изложенное выше, можно полагать, что поиск новых структур, подходящих для синтеза индивидуальных металлоорганосилоксанов, а также методов их получения, по нашему

мнению, даст мощный толчок для дальнейшего развития этой области химии. Возможность строго регулировать структуру целевых металлоорганосилоксанов на стадии кремнийорганических и металлсодержащих прекурсоров позволит существенно расширить области применения, указанных металлоорганосилоксанов.

Прекурсоры на основе трифункциональных органохлор- и органоалкоксисиланов

Хорошо известно, что гидролитическая конденсация трифункциональных хлор- или алкоксисиланов — сложный многоступенчатый процесс, очень чувствительный даже к незначительным изменениям условий реакции, результатом которого является образование смесей, содержа-

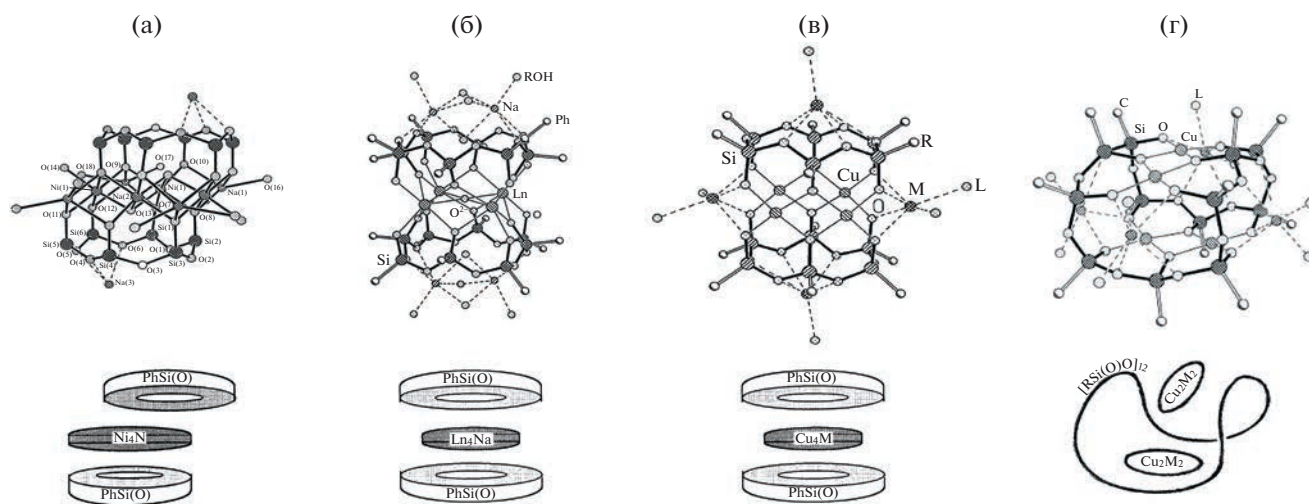
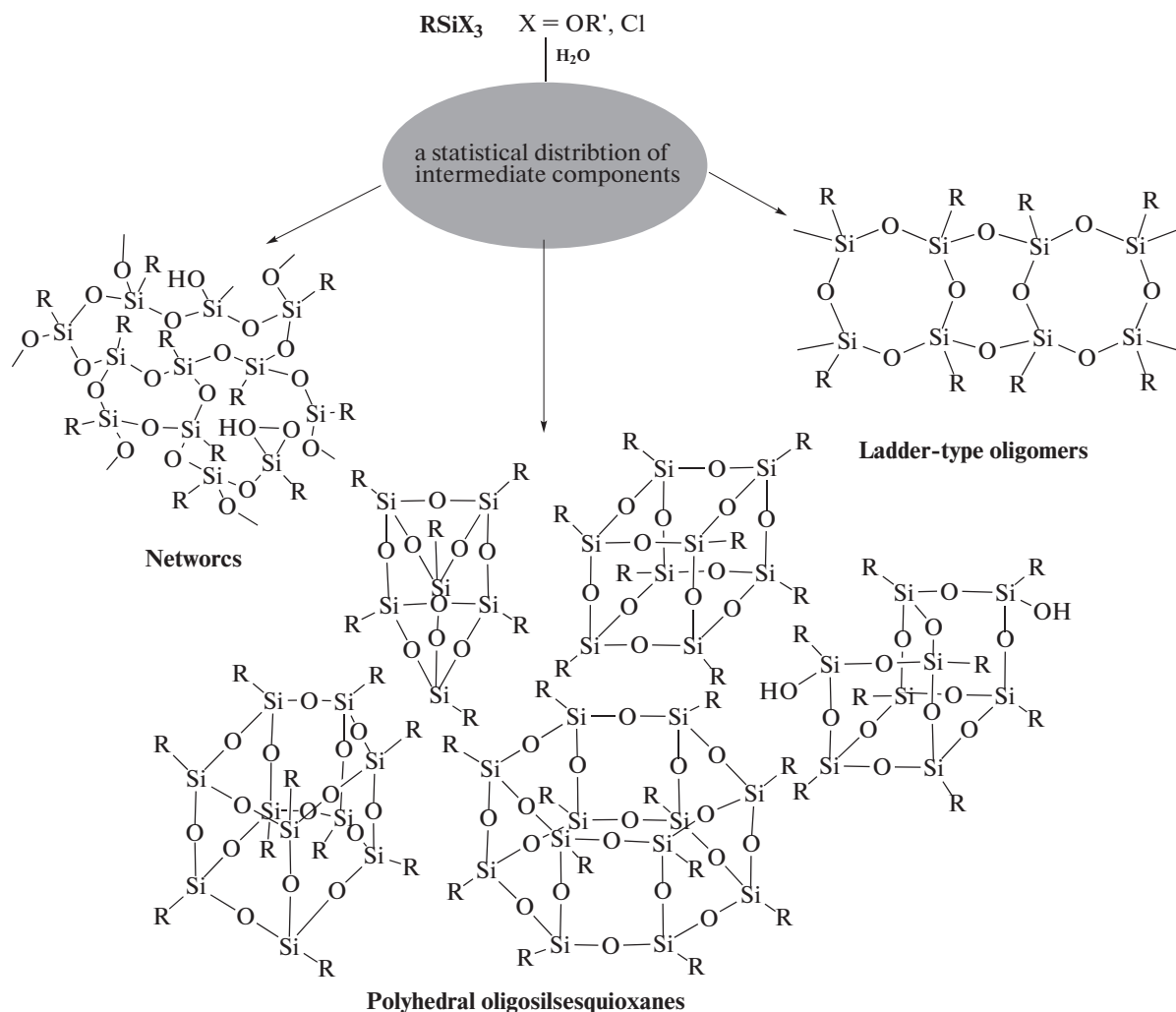


Рис. 2. Полиэдрические металлофенилсилоксаны сэндвичевой (а–в), глобулярной молекулярной структуры (г).

щих достаточно широкий набор продуктов, начиная от небольших олигомеров и полиэдрических

силсесквиоксанов и заканчивая сложными смесями низкомолекулярных смол и гелей:



В 90-х годах прошлого столетия А.А. Ждановым с сотрудниками было выделено несколько индивидуальных полиэдрических металлоорганосилоксанов (ПМОС) с молекулярной массой до 3.0×10^3 , содержащих ионы щелочных и переходных металлов и лантаноидов [92–100] (рис. 2). Общая методика синтеза включала три стадии: первая – гидролитическая конденсация органо-трихлорсилана в среде ароматического растворителя, приводящая к образованию низкомолекулярного органосилсесквиоксанового олигомера; вторая – щелочное расщепление этого олигомера гидроокисями натрия или калия в спиртовой среде ($\text{Si} : \text{M} = 1$); третья – обменная реакция образующегося *in situ* органосилоксанолята щелочного металла с $\text{M}'\text{Cl}_n$ ($\text{Si} : \text{M}' = 3$, $n = 2$ – для переходных металлов; $\text{Si} : \text{M}' = 4$, $n = 3$ – для лантанидов).

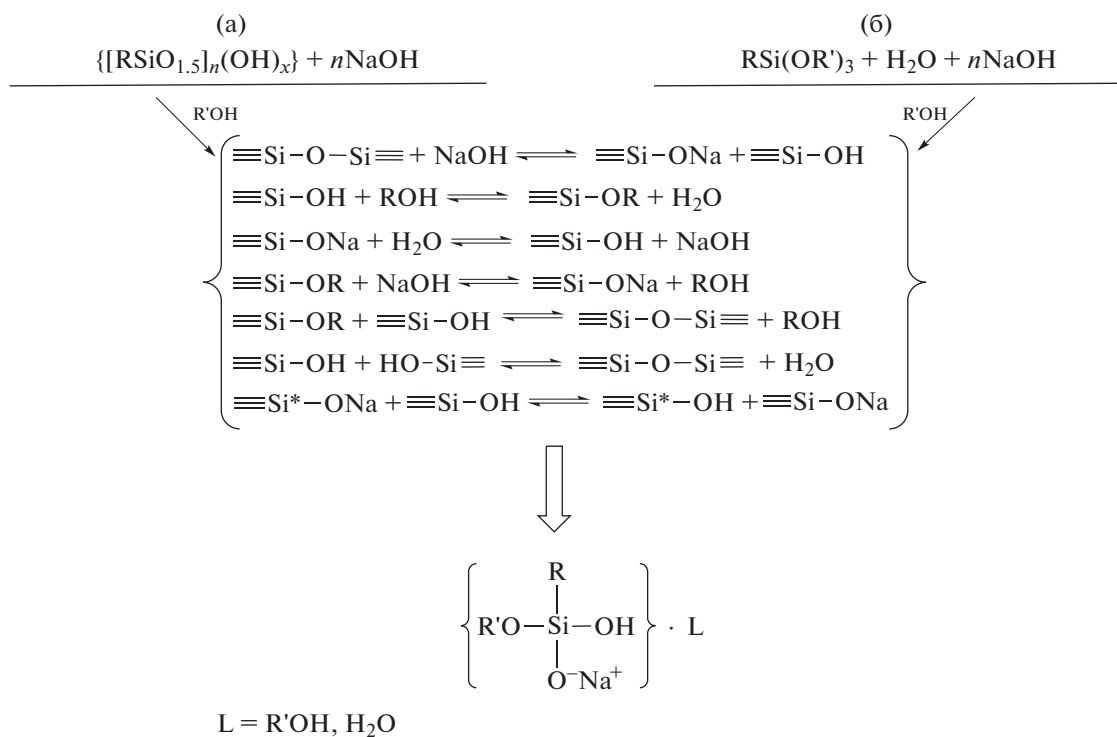
По данным рентгеноструктурных исследований молекулы индивидуальных полиэдрических

металлоорганосилоксанов имеют сэндвичевую (рис. 2а–2в) или глобулярную структуру (рис. 2г), основой которых являются один или два стереорегулярных органосилоксанолятных циклических фрагмента, координированных ионами металлов. Размер циклического органосилоксанолятного фрагмента определяется координационной геометрией металла. В молекулах сэндвичевого типа находится также инкапсулированные мостиковые анионные лиганды (OH^- , Cl^- , O^{2-}).

Такая селективность не наблюдалась ранее в кремнийорганической химии и обусловлена, скорее всего, организующей ролью металла в кремнийорганическом интермедиате, который образуется при щелочном расщеплении силсесквиоксановой смолы в среде спирта. Позднее проведенные нами исследования показали, что этот интермедиат может представлять собой органосилонолят щелочного металла формулы $\{[\text{RSi}(\text{OR}')(\text{OH})\text{O}^-](\text{Na}^+)\}$ ($\text{R}' = \text{ал}$).

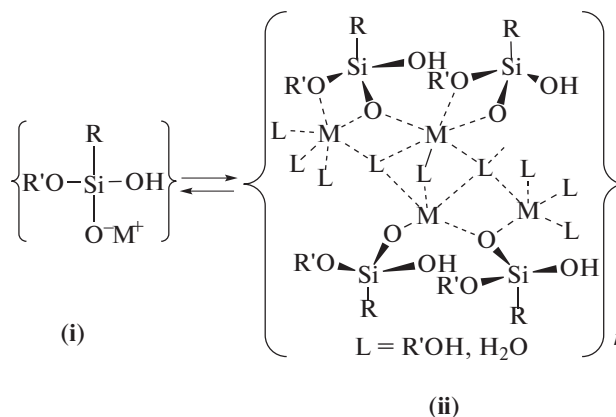
кил, Н), формирование которого возможно в результате одновременного протекания, как минимум, шести обратимых и необратимых реакций [97], а также протон-катионного обмена между силанольной и силанольной группами [92] при расщеплении силесквioxановой смолы гидроокисью щелочного металла в среде спирта (схема (а)).

В связи с этим, в дальнейшем было выдвинуто предположение [101–106], что аналогичные реакции, но несколько в ином порядке, должны происходить и при гидролизе органотриалкоксисиланов в спиртовой среде в присутствии эквимолярного количества щелочи (схема (б)):



Образующиеся щелочные интермедиаты (i), содержащие сольватированные ионные пары, стремятся к ассоциации в органической среде, формируя сложные агрегаты (ii), в которых ионная матрица, сольватированная молекулами

спирта и воды, окружена кремнийорганическими фрагментами с функциональными гидроксид- и алкокси-группами. Показано равновесие между диссоциированными ионными парами (i) и ионными агрегатами (ii):



При определенных условиях происходит конденсация по гидроксильным и алкокси-группам,

сопровождаемая олигоциклизацией. Причем ионы щелочного металла фиксируют конденса-

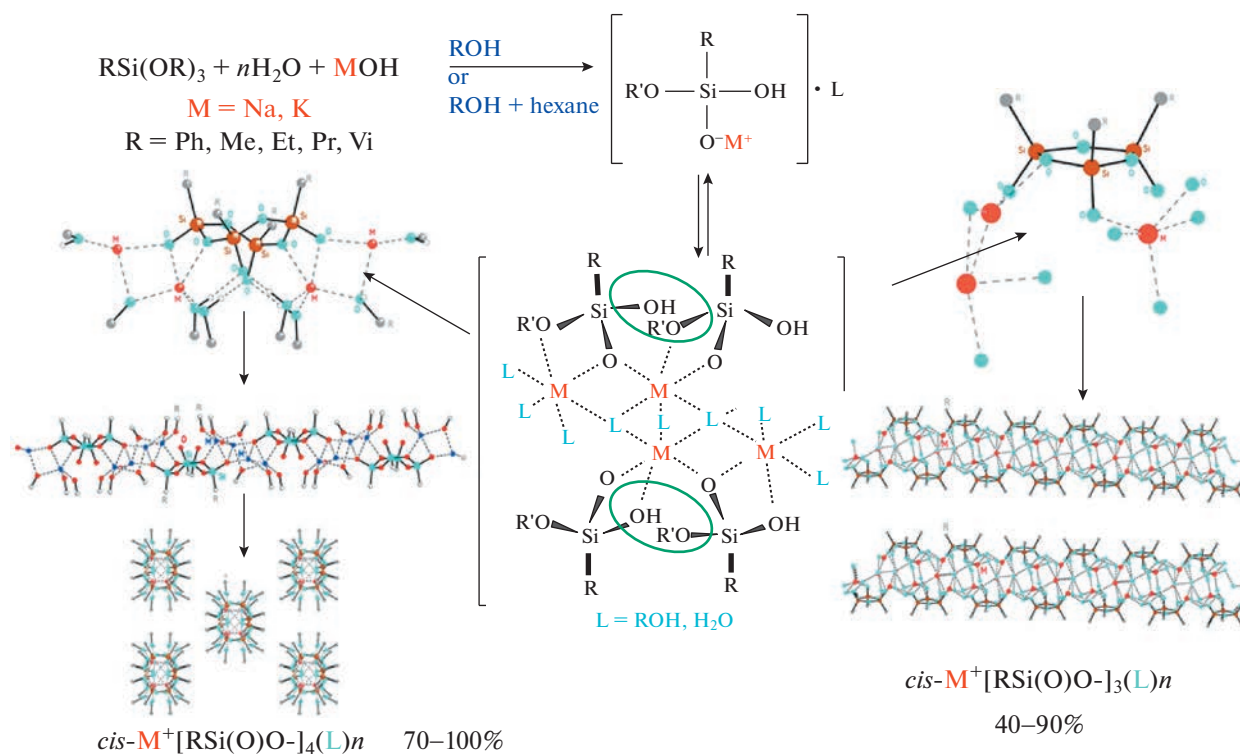


Рис. 3. Синтез органосилоксанолятов натрия или калия из органотриалкоксиланов.

рующиеся кремниевые фрагменты в заданном порядке и способствуют образованию четко определенных структур (рис. 3).

При частичном или полном обмене ионов щелочных металлов на ионы переходных металлов или лантаноидов происходит формирование более сложных молекул (рис. 4 и 5).

Таким образом, можно заключить, что введение темплата (матрицы) в реакционную среду может выполнять организующую роль. Темплат способен собирать вокруг себя кремнийсодержащие интермедиаты за счет нековалентной связи и приводить функциональные группы, присоединенные к атому кремния, в контакты, способствующие реакции циклизации и формированию хорошо организованной архитектуры. Последующее удаление темплата также дает индивидуальную органоциклосилоксановую молекулу с четко определенной структурой (рис. 6).

Таким образом, был разработан метод гидролитической конденсации трифункциональных органоалкоксиланов, при котором селективно происходит самосборка полиэдрических металлоорганосилоксанов в присутствии ионов различных металлов, служащих одновременно и матрицей, и структурной единицей. Координационное насыщение ионов металлов, формирующих матричный каркас, достигается за счет сольватных молекул растворителей, в среде которых

проводится процесс самосборки ПМОС. Если первым способом были получены в основном металлофенилсилоксаны, то новый способ позволил синтезировать металлоорганосилоксаны как с фенильным, так и с другими органическими заместителями у атома кремния — это винил-, метил, этил-, пропил-, толил- и другие [102, 103, 107–114].

В результате было получено большое количество разнообразных полиэдрических металлоорганосилоксанов как новым, так и старым способом, содержащих ионы меди [93, 94, 97, 102, 103, 107, 108, 112, 115–120]. Сочетание особенностей стереохимии Cu(II) [121] и специфики силоксановой связи (ее природы, свойств и превращений) [122] предполагает возможность образования большого структурного разнообразия медьсодержащих органосилоксанов, в связи с чем нами было выполнено отдельное исследование по разработке методов селективного синтеза Cu-содержащих металлоорганосилоксанов [123].

Особый интерес вызывают полиэдрические металлоорганосилоксаны, молекулы которых содержат одновременно ионы переходных и щелочных металлов. В частности, это обусловлено способностью данных соединений испытывать различные каркасные перегруппировки в зависимости от донорных свойств сольватного окружения. Так, нами впервые было установле-

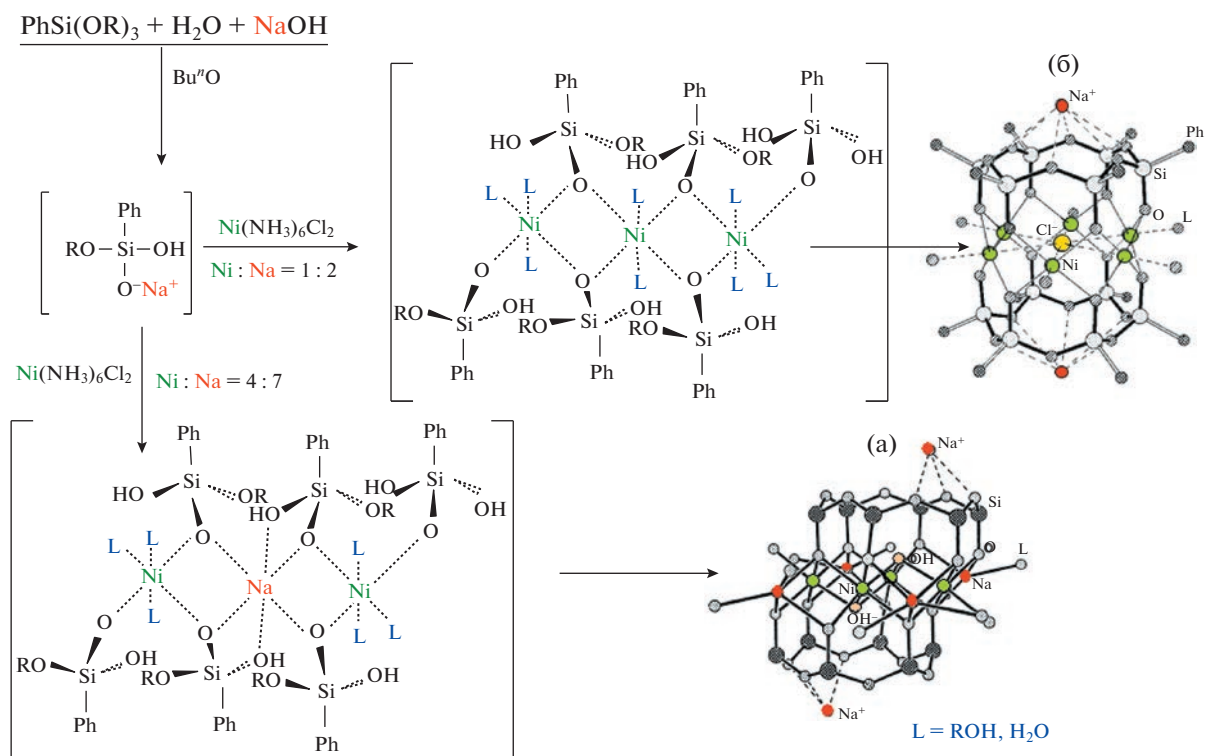


Рис. 4. Синтез никель-содержащих полиэдрических металлофенилсилоксанов из фенилтриалкоксиланов $(\text{PhSi(OR)}_3)_3 \cdot (\text{Na})_2\{[\text{PhSi(O)O}]_6(\text{Ni}_2)_4(\text{Na})_4(\mu_3\text{-OH})_2[\text{PhSi(O)O}]_6\} \cdot \text{L}$ (а) и $[\text{PhSi(O)O}]_6(\text{Ni})_6(\mu_6\text{-Cl})(\text{PhSi(O)(O)})_6] \cdot \text{L}_n$ (б) ($\text{L} = \text{ROH}$, $\text{R} = \text{Bu}^n$, Et , H).

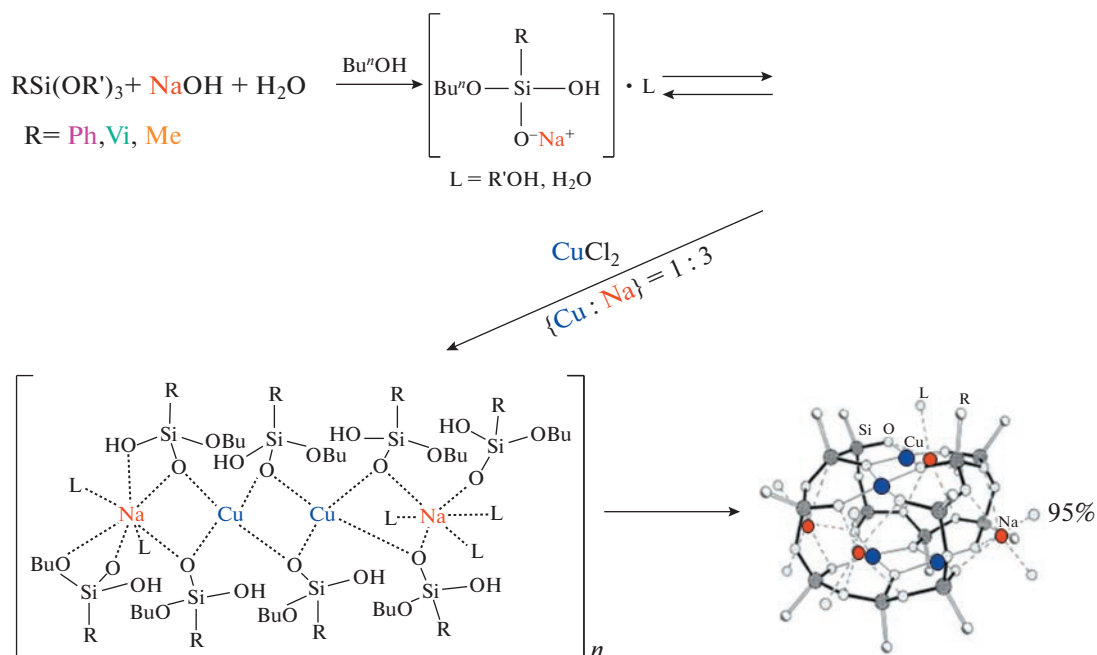


Рис. 5. Схема самосборки медьнатрийоганосилоксана $\{(\text{Na})_4[\text{Rsi(O)O}]_{12}(\text{Cu})_4\} \cdot \text{L}_n$, ($\text{R} = \text{Me, Vi, Et, Pr}$; $\text{L} = \text{R}'\text{OH}$, $\text{R}' = \text{Bu}^n$, Et , H) из органотриалкоксиланов.

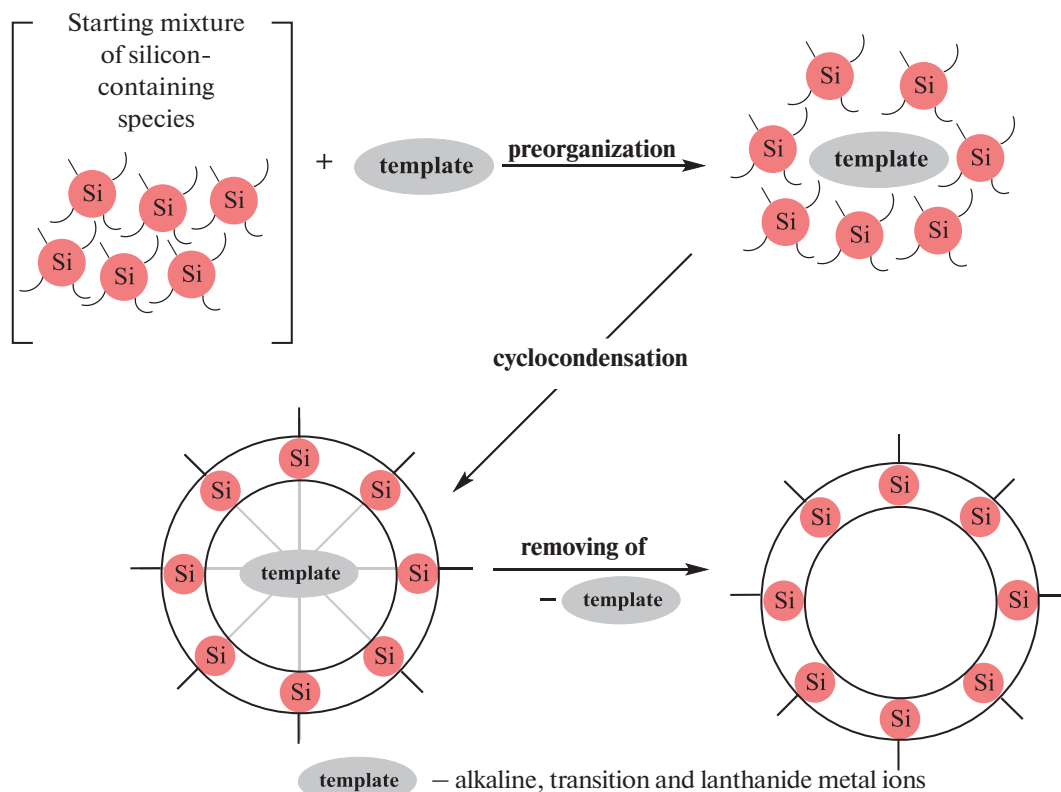


Рис. 6. Упрощенная схема направленной гидролитической конденсации трифункциональных органосилоанов в присутствии темплата (матрицы).

но [124], что при перекристаллизации медьнатрийфенилсилоксана глобулярной структуры $\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_{12}(\text{Cu}^{2+})_4(\text{Na}^+)_4(\text{BuOH})_x\}$, в ДМФА в присутствии 2,2-бипиридила происходит перестроение глобулярной структуры молекулы, основой которой является 24-членный фенилсилоксанолатный цикл, в сэндвичевую $\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_5(\text{Cu})_6[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_5\} \cdot 2\text{bipy} \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{DMF}, \text{H}_2\text{O}$), в которой CuO кластер координирует два 10-членных фенилсилоксанолатных цикла (рис. 7). При этом молекула полученного соединения уже не содержит ионов натрия.

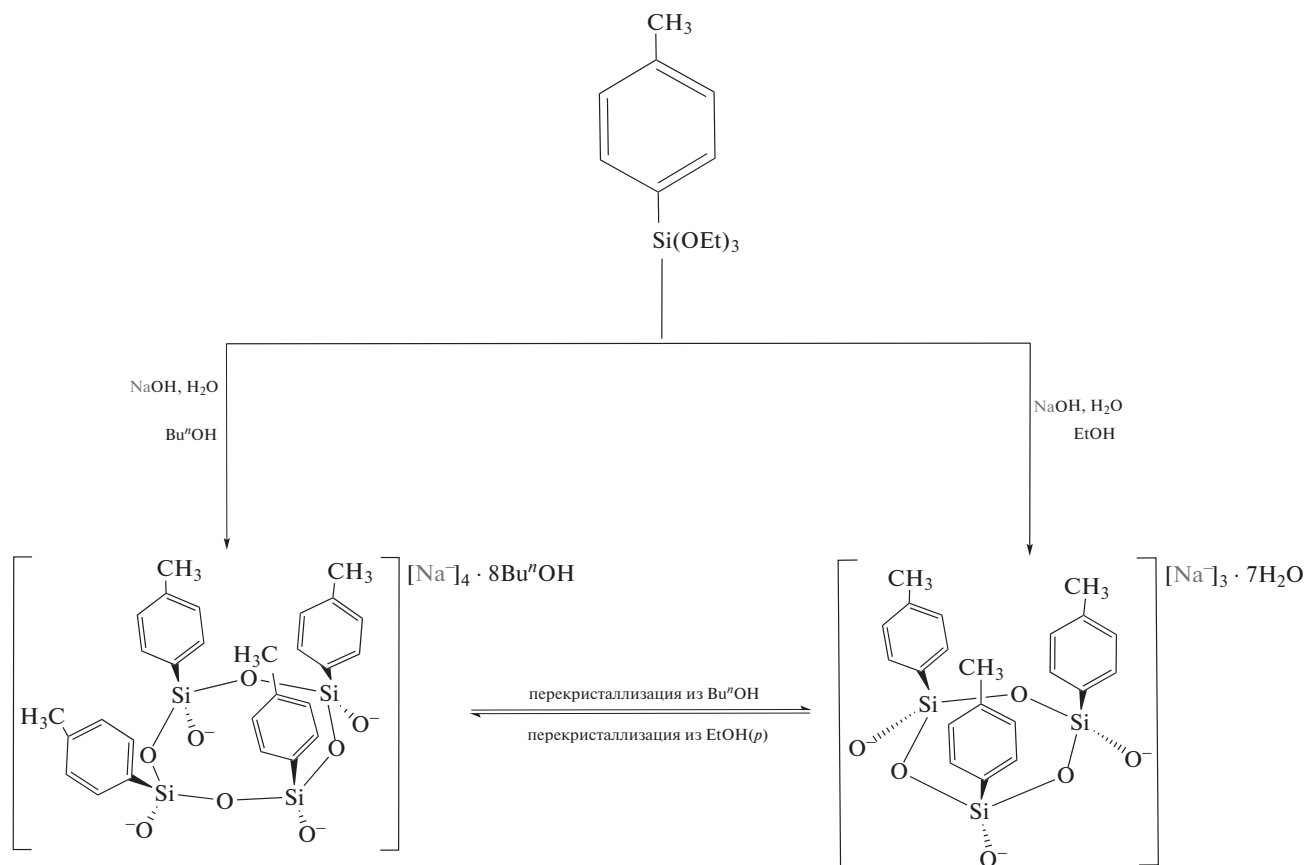
Следует отметить, что результат перегруппировки медьнатрийфенилсилоксана глобулярной структуры сильно зависит от условий реакции. При его перекристаллизации только из ДМФА через некоторое время (около двух месяцев) образуется соединение, $\text{Cu}_6[(\text{PhSiO}_2)_6]_2 \cdot 6(\text{ДМФА})$, молекула которого также имеет сэндвичевую структуру, но в этом случае два шестизвенных фенилциклосилоксанолатных фрагмента соединены с шестью атомами меди, которые, в свою очередь, координируются также и с молекулами ДМФА [93, 124].

В процессе перекристаллизации полиэдрического никельнатрийфенилсилоксана

$(\text{Na})_2\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_6(\text{Ni})_4(\text{Na})_4(\mu_3\text{-OH})_2[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_6\} \cdot 16(\text{Bu}^n\text{OH})$ (комплекс А) [125] из ДМФА в присутствии 2,2-бипиридила (комплекс 1) или из пиридина (комплекс 2) образуются два новых полиэдрических металлофенилсилоксановых комплекса (рис. 8).

Как и в предыдущем примере, *p*-донорные лиганды пиридинового ряда играют решающую роль в процессе диссоциации исходного металлосилоксанового каркаса и его повторной сборки на новой матрице ионов металлов. Перестраивается не только металлосодержащий катионный слой с изменением количества, соотношения и пространственного расположения катионов никеля и натрия, но и изменяется размер циклических силоксанолатных лигандов [126].

Также на примере *цис*-тетра-(*n*-толил)циклотетрасилоксанолата натрия, $\{(\text{Na}^+)_4[\text{TolSi}(\text{O})\text{O}^-]_4 \cdot 8(n\text{-BuOH})\}$, и *цис*-три(*n*-толил)трисилоксанолата натрия, $\{(\text{Na}^+)_3[\text{TolSi}(\text{O})\text{O}^-]_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}$, полученных из *n*-толилтриэтоксисилана, нами была показана возможность их взаимного превращения [113]:



Полиэдрические металлоорганосилоксаны, содержащие ионы переходных и щелочных металлов в своей молекуле, интересны еще и с той

точки зрения, что позволяют получать на их основе биметаллические соединения, содержащие уже два типа переходных металлов (рис. 9) [127–130].

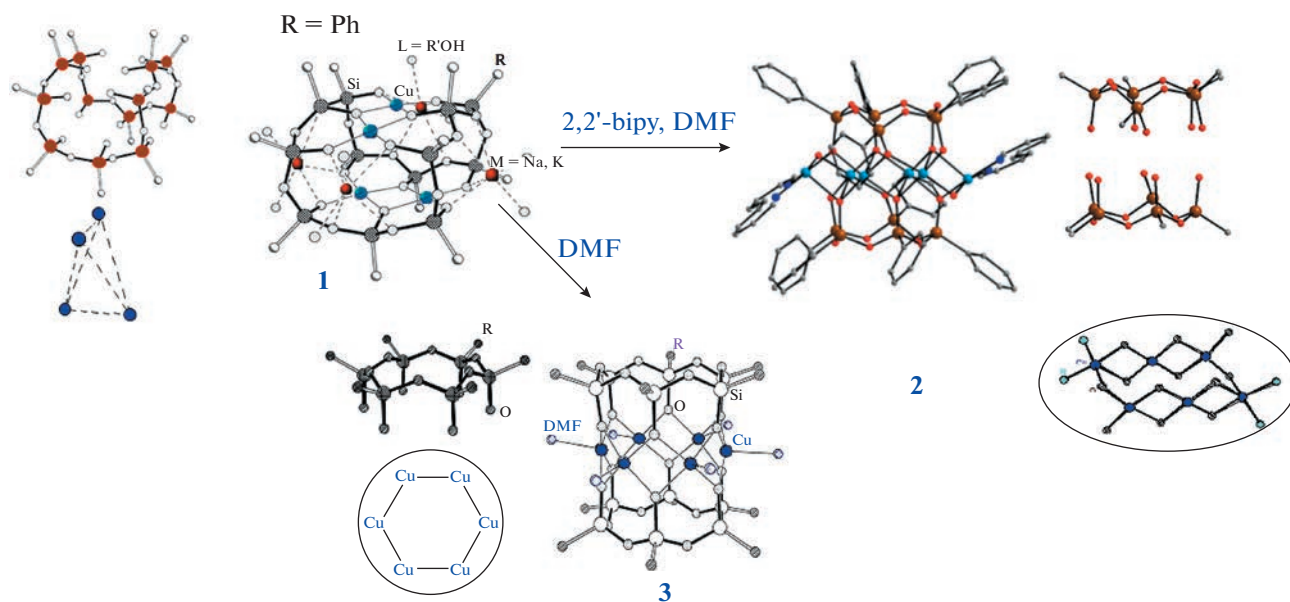


Рис. 7. Перестройка молекулы глобулярного медьнатрийфенилсилоксана $\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_{12}(\text{Cu}^{2+})_4(\text{Na}^+)_4(\text{BuOH})_x\}$ (1) в молекулы медьфенилсилоксанов сэндвичевой структуры, не содержащих ионы щелочных металлов $\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_5(\text{Cu})_6[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_3\} \cdot 2\text{bipy} \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{DMF}, \text{H}_2\text{O}$) (2) $\text{Cu}_6[\text{PhSiO}_2]_6\} \cdot 6(\text{DMF})$ (3).

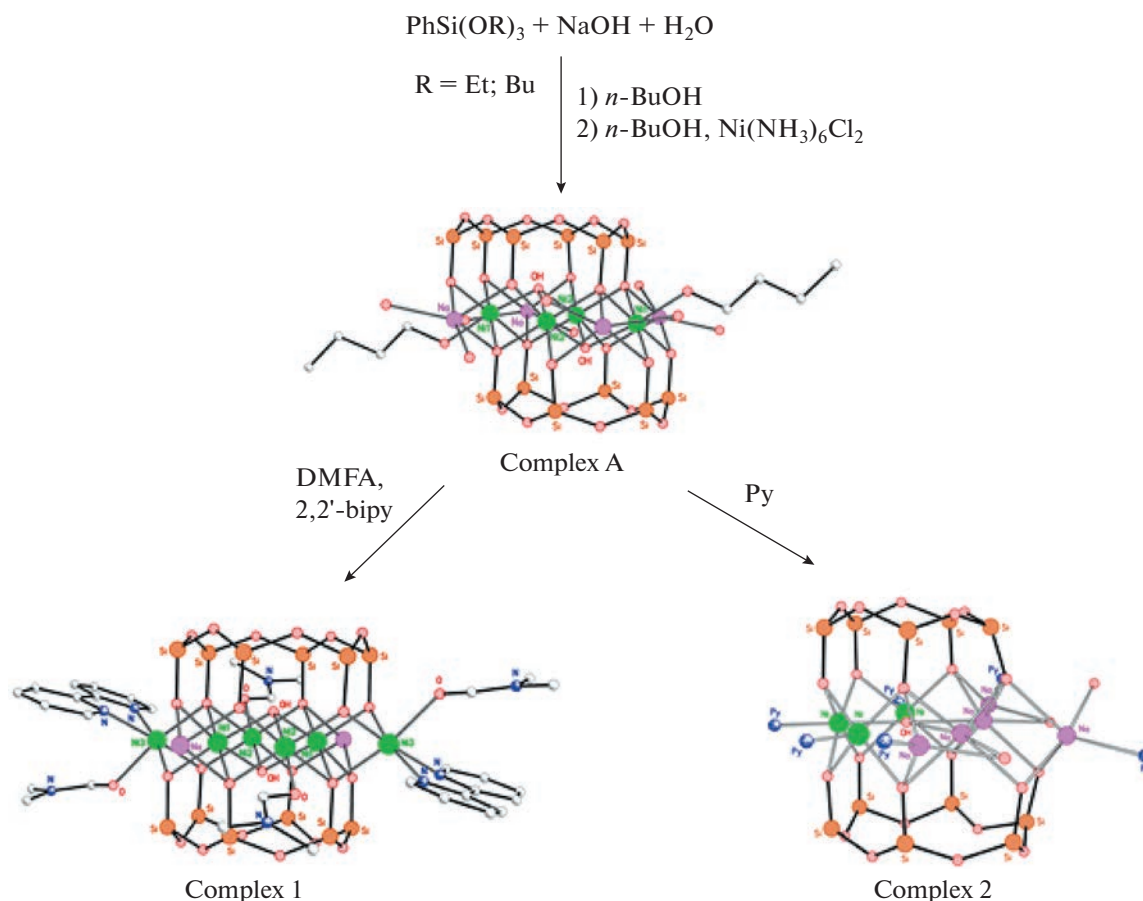


Рис. 8. Синтез комплекса металлоорганосилоксана А и его перестройка в комплексы $\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_6(\text{Ni}^{2+})_6(\text{Na}^+)_2(\mu_3\text{-OH})_2[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_6\} \cdot 2(\text{BIPY}) \cdot 4(\text{DMF})$ (комплекс 1) и $\{[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_6(\text{Ni}^{2+})_3(\text{Na}^+)_6(\mu_5\text{-OH})_2[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}^-]_5\} \cdot 7(\text{PY}) \cdot 2(n\text{-BuOH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (комплекс 2).

Так, полиэдрические металлоорганосилоксаны представляют собой необычные и уникальные примеры полиядерных комплексов, в которых “олятные” атомы кислорода циклических силоксанолятных лигандов координируют ионы металлов, обычно выступая в роли мостиков между различными металлическими “центрами”. Такие соединения оказались идеальными кандидатами для изучения магнитных свойств. Данные исследования были впервые проведены нами совместно с итальянскими [131–134] и немецкими учеными [107, 108, 135]. Установлено, что мостиковая геометрия силоксанолятных доноров кислорода во многих изученных соединениях приводит к ферромагнитным внутримолекулярным спин-спиновым взаимодействиям внутри металлоксидного кольца (если величина угла $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ близка к 90°), а в случае некоторых других соединений — к антиферромагнитному. Присутствие

инкапсулированных анионов, таких как Cl^- , OH^- и O^{2-} , в молекуле металлоорганосилоксана также вносит свой вклад. Определено, что небольшие изменения в углах связи “кислородообменных” мостиков могут существенно влиять на обменные спин-спиновые взаимодействия. Было обнаружено, что даже небольшие вариации молекулярной и кристаллической структуры могут чередовать ферро- и антиферромагнитные обменные взаимодействия между магнитными ионами [108].

Отдельно стоит выделить направление, развиваемое группой М.М. Левицкого. Комбинаторные возможности полиэдрических металлоорганосилоксанов, в частности возможность совмещения в одной структуре ионов двух различных по своей химической природе металлов, и в меньшей степени химическая красота этих объектов предвещала широкие перспективы использования данных соединений в катали-

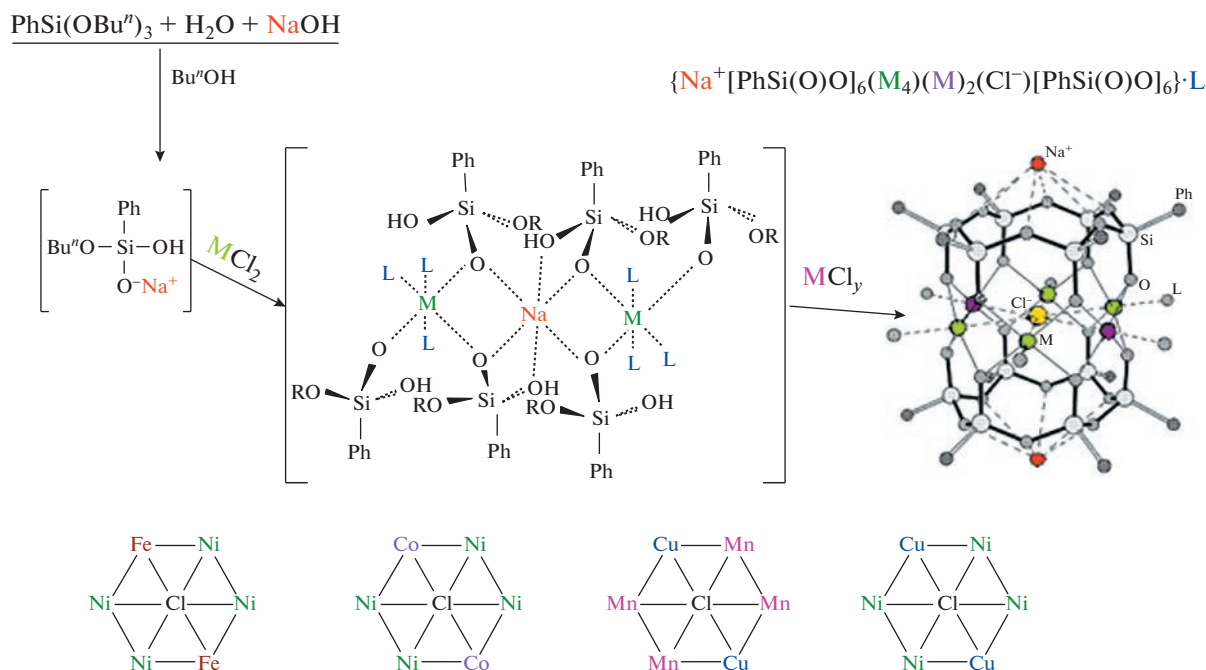


Рис. 9. Синтез биметаллических полиэдрических металлоорганосилоксанов, содержащих ионы различных переходных металлов.

зе [136]. К сожалению, исследователями не были приняты во внимание химические свойства металлоорганосилоксановых полиэдров, такие как силикатная природа этих комплексов [137], которые они ошибочно относили к металлоорганосилесквиоксанам, построенным на ковалентных взаимодействиях. Координационная насыщенность комплексов в отличие, например, от разветвленных металлоорганосилоксановых олигомеров, обуславливала низкую растворимость и каталитическую активность. Не удивительно, что для того чтобы при использовании таких соединений получить каталитический эффект, сопоставимый с простыми солями этих же металлов, авторам приходится применять в больших количествах сильную кислоту, которую они называют со-катализатором (азотная кислота [138–143], трифторуксусная кислота [144] и мета-хлорпероксибензойная кислота [137]). Единственной функцией такого со-катализатора, собственно, и является разрушение металлосилоксанового каркаса и высвобождение введенных в него ионов металлов в форме их соответствующих солей.

Гораздо более плодотворным оказалось иное направление применения полиэдрических металлосилоксанов. В совершенстве владея синтезом огромного семейства соединений этого класса, авторы настоящей работы научи-

лись использовать не только ионы металлов, но, прежде всего, элементы силоксанового обрамления. Отработав оригинальные и хорошо воспроизводимые методы синтеза металлоорганосилоксанов, мы первыми обратили внимание на то, что синтезированные металлосилоксановые полиэдры содержат один или два стереорегулярных органоциклосилоксанолитных фрагмента, связанных с ионной матрицей, содержащей от трех до десяти ионов металлов (рис. 10). А их направленным разрушением можно получать с высокими выходами стереорегулярные силоксановые циклы различного размера.

Взаимодействие таких соединений с триметилхлорсиланом, диметилхлорсиланом, винилдиметилхлорсиланом или разбавленными водными растворами соляной, уксусной или угольной кислот позволяет эффективно удалять ионы металлов в виде их солей и получать мезоморфные триметилсилоксициклосилоксаны [109, 145–148], либо различные функциональные стереорегулярные органоциклосилоксаны и полиорганосилоксанолы [125, 149–153]. Данный метод не имеет аналогов в кремнийорганической химии по селективности реакций и выходам целевых соединений:

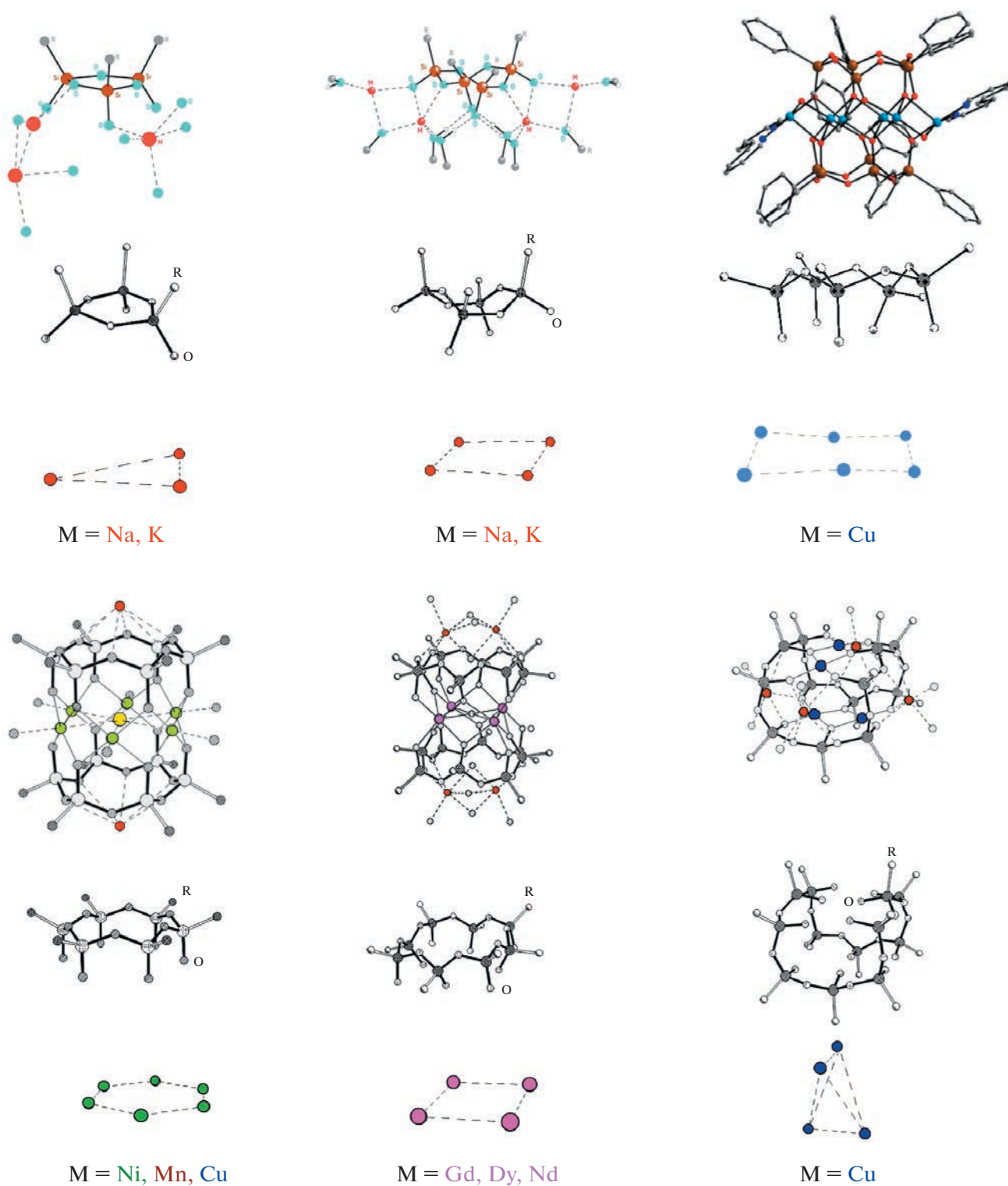
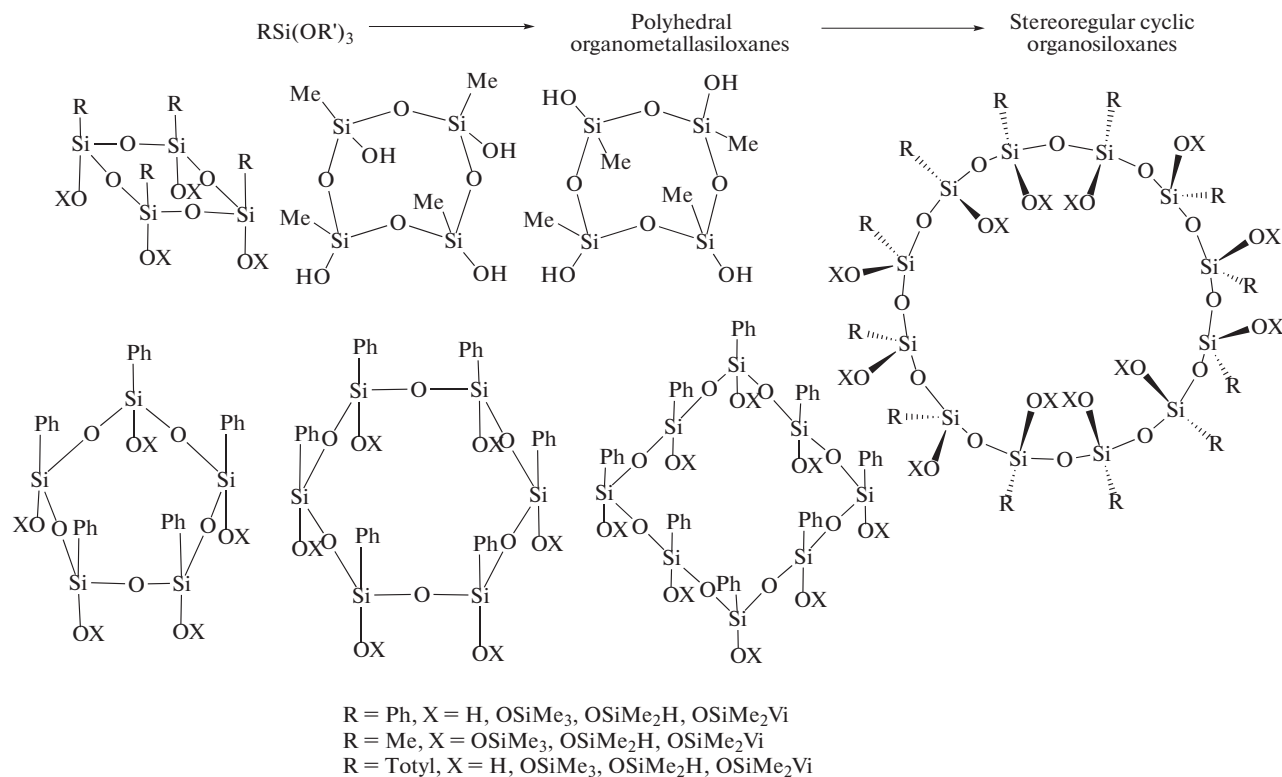


Рис. 10. Структуры полиэдрических металлоорганосилоксанов и типы силоксанолятных лигандов и матриц из ионов металлов в них.

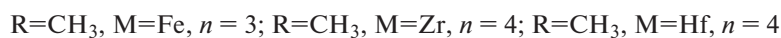
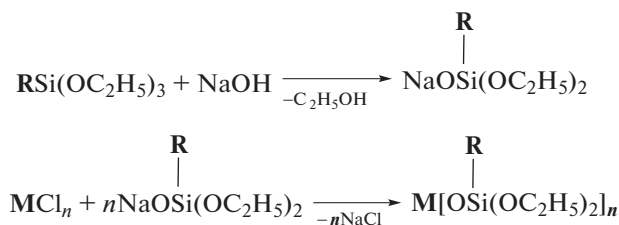


Приведенный класс циклических соединений может конкурировать с популярными в настоящее время производными каликсаренов [154] и(или) циклодекстринов [155] в области создания новых супрамолекулярных систем. Полученные стереорегулярные органоциклоксиланы, содержащие реакционноспособные группы ($-\text{OH}$, $-\text{H}$, винил) у атома кремния, могут быть использованы для синтеза кремнийорганических аналогов каликсаренов [156] для создания фотоактивных конструкций [157, 158], как прекурсоры для получения лестничных полифенилсилесквиоканов с уникальными физико-химическими свойствами [159, 160], в качестве разветвляющих

центров при синтезе звездообразных полимеров и т.д. [161–171].

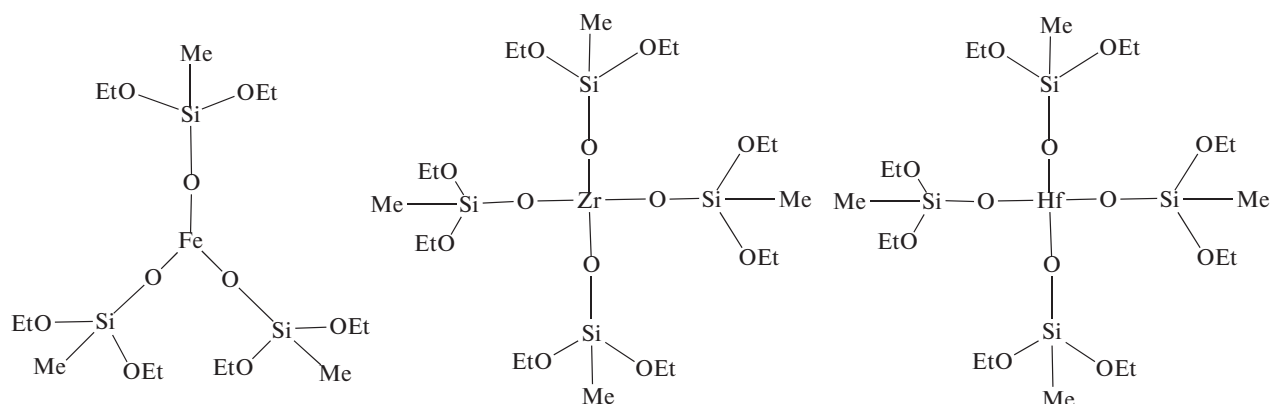
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛОСИЛОКСАНОВЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

Новый этап в направленном синтезе металлоорганосилоксановых структур связан с использованием солей Реброва — натрий органоалкоксисиланолатов [172, 173], благодаря которым был разработан синтез разветвленных функциональных металлосилоксановых олигомеров [174]. Такие металлоорганосилоксаны получают из органодиэтоксисиланолата натрия с последующей его обработкой соответствующим хлоридом металла:

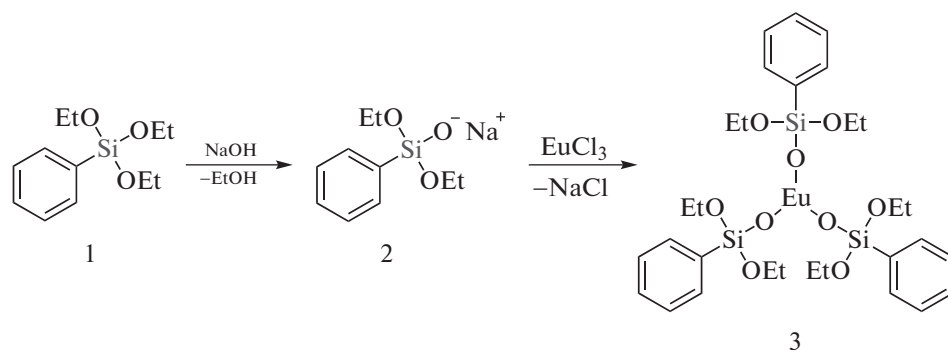


Данные соединения отличаются типом металла и количеством силоксановых звеньев, соответствующих его валентности, а также заместителем у атома кремния. Приведены

примеры молекулярных структур функциональных олигомерных металлосилоксанов, содержащих атомы железа, циркония или гафния [175]:



Позднее, по этой же методике был синтезирован полифункциональный европийсилоксан [176]:



В силу высокой реакционной активности функциональных групп эти олигомеры никогда не выделялись индивидуально, поскольку процесс выделения всегда сопровождался частичным гидролизом функциональных групп. Поэтому в реакционной смеси после удаления растворителя помимо основного соединения присутствовали примеси продуктов частичного гидролиза целевых олигомеров. Особенность этих соединений заключается в том, что они прекрасно растворимы в большинстве безводных органических раство-

рителей, имеют значительное количество реакционноспособных групп и координационно-ненасыщенные ионы металлов, что делает их чрезвычайно активными реагентами в качестве модифицирующих сшивающих агентов. Такие функциональные металлоорганосилоксаны, содержащие ионы железа, циркония, алюминия, ниобия или гафния, с успехом применяют в процессе отвержения различных полимерных матриц (полиариленэфиркетонных, полиимидных, полиорганосилоксановых и эпоксидных смол [177–184]),

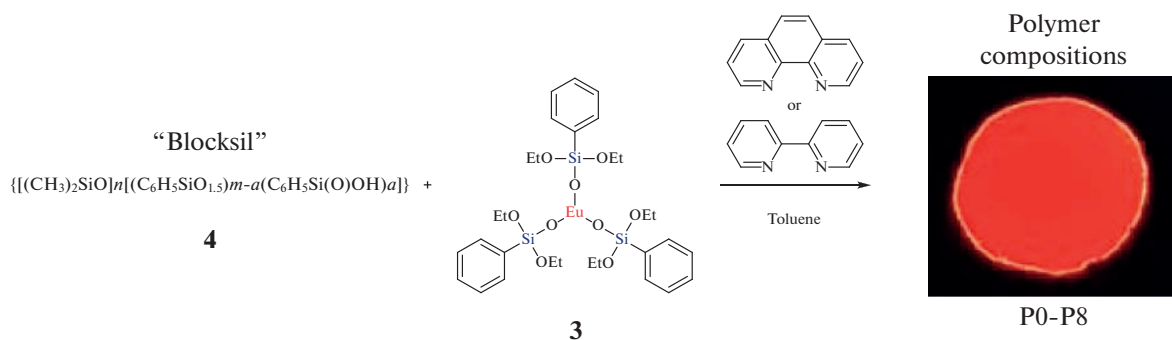


Рис. 11. Схема получения полимерных композиций на основе “блоксила” и полифункционального фенилeuropийсилоксана [176].

образуя равномерно распределенные в них наногели. Полифункциональный фенилверопийсилоксан также хорош для введения индикаторных центров в различные полимерные матрицы. Так, были получены прозрачные люминесцентные полимерные пленки на основе блоксилсилоксанового сополимера, содержащие в качестве молекулярных наполнителей равномерно распределенные люминесцентные наногели гибридной структуры с фрагментами $\text{Eu}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (рис. 11) [176].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор подготовлен для специального выпуска журнала, посвященного памяти профессора А.А. Жданова в честь 100-летия со дня его рождения.

А.А. Жданов внес огромный вклад в развитие химии металлоорганосилоксанов и был активным участником всех трех временных периодов их развития. Настоящий обзор, построенный в исторической перспективе, как нельзя лучше отражает значение его пионерских работ. В обзоре рассмотрены три исторических периода развития химии металлоорганосилоксанов как полимерных, так и индивидуальных, каждый из которых был отмечен своим методологическим подходом. Первый, эмпирический, характеризовался огромным разнообразием методов и путей, естественных для начального периода. В это время исследователи в основном оперировали составом полученных продуктов и весьма приблизительными представлениями о структуре полиметаллоорганосилоксанов. Зато полиметаллоорганосилоксаны того времени нашли широкое применение в составе термостойких связующих, пропитывающих составов.

Второй период ознаменовался появлением методов синтеза индивидуальных металлоорганосилоксановых структур различной химической природы. Это был своеобразный ответ на запрос по управлению структурой полиметаллоорганосилоксанов раннего периода. Было выделено появление полиэдрических металлоорганосилоксанов. У истоков нового подхода стоял А.А. Жданов и его сотрудники, которые в последствии надолго определили развитие данного направления, основанного на использовании силоксанолятов щелочных металлов. Практическую значимость этого направления характеризует, прежде всего, простота и доступность синтеза довольно сложных пространственных структур, огромное многообразие которых получено за более чем тридцатилетний период. Но если “эмпирические” металлоорганосилоксаны входили в состав связующих и модификаторов, то новые “полиэдры” были уникальны своими стереорегулярными макроциклическими органосилоксанолятными лигандами, которые легко конвертировались в

соответствующие макроциклы при мягкой “разборке” металлосилоксанового полиэдра. Здесь последователи А.А. Жданова разделились на две группы, первая из которых (М.М. Левицкий с сотрудниками) больше интересовалась внутренним содержанием каркасов — металлосиликатной составляющей, а вторая (О.И. Щеголихина с сотрудниками) сделала упор на использовании макроциклических лигандов. При этом обе группы продолжали совершенствовать методы синтеза для получения новых структур, перебрав значительное число ионов металлов, что расширяло базу исходных соединений для обоих направлений.

На этом фоне появление третьего направления прошло практически не замеченным. Основываясь на ставших уже знаменитыми “солях Реброва”, Н.А. Тебенева с сотрудниками предложили несложную альтернативу получения металлоорганосилоксановых олигомеров. Простота синтеза и наглядное многообразие практических применений так же, как и отсутствие жестких кристаллических каркасов, позволяло провести связь с эмпирическими металлоорганосилоксанами начального периода, в то время как силанолятные предшественники и силикатная природа связей выделяли не менее прочное “родство” с “полиэдрами” второго периода. При всей непохожести разветвленных полифункциональных металлоорганосилоксановых олигомеров со строгими кристаллическими формами аналогичных по природе полиэдров, совершенно очевидно, что это их более гибкая синтетическая реинкарнация. В силу отличной растворимости и доступности координационной сферы иона металла указанные олигомеры фактически в разы превосходят все результаты каталитических исследований полиэдров и их практическую значимость. Вместе с тем, не менее очевидно, что полифункциональные металлоорганосилоксаны являются отличной синтетической предтечей новых полиэдров, особенно учитывая появившиеся в последнее время формы с частично замещенными металлоионными разветвляющими центрами. Вопрос времени, когда высокий потенциал новых металлоорганосилоксановых форм от расширения многообразия металлоионных разветвляющих центров и подбора удобного органического обрамления у атомов кремния перейдет в новые каталитические системы и новые полиэдрические формы металлоорганосилоксанов, обеспечивая синтетиков новыми уникальными макроциклами.

Таким образом, можно констатировать, что металлоорганосилоксаны находятся на восходящей ветви своего изучения и их дальнейшее развитие обещает появление новых каталитических форм, молекулярных наполнителей и высокофункциональных макроциклических структур с огромным потенциалом в синтезе новых полимерных форм.

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Раздел “Прекурсоры на основе трифункциональных органохлор- и органоалкоксисиланов” написан при поддержке Российского научного фонда (№ 21-73-20225).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Su K., Tilley T.D.* // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 2. P. 588.
2. *Terry K.W., Lugmair C.G., Tilley T.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 41. P. 9745.
3. *Fujdala K.L., Tilley T.D.* // J. Catal. 2003. V. 216. № 1–2. P. 265.
4. *Coles M.P., Lugmair C.G., Terry K.W., Don Tilley T.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 1. P. 122.
5. *Fujdala K.L., Tilley T.D.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. № 5. P. 1817.
6. *Kriesel J.W., Tilley T.D.* // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. № 4. P. 1081.
7. *Psaro R., Ugo R.* Metal Clusters in Catalysis / Eds by B.C. Gates, L. Guzzi, H. Knözinger. Amsterdam: Elsevier, 1986.
8. *Lamb H.H., Gates B.C., Knözinger H.* // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1988. V. 27. № 9. P. 1127.
9. *Basset J.M., Gates B.C., Candy J.P., Choplin A., Leconte M., Quignard F., Santini C.* Surface Organometallic Chemistry: Molecular Approaches to Surface Catalysis. Dordrecht: Kluwer, 1988.
10. *Somorjai G.A.* Chemistry in Two Dimensions: Surfaces. New York: Cornell Univ. Press., 1981.
11. *Ladenburg A.* // Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft. 1871. V. 4. № 2. P. 901.
12. *Andrianov K.A.* Pat. SU 71115 A1 USA. 1948.
13. *Андрюанов К.А., Жданов А.А.* // Докл. АН СССР. 1957. Т. 114. С. 1005.
14. *Андрюанов К.А., Ганина Т.Н., Соколов Н.Н.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 5. С. 678.
15. *Жданов А.А., Андрюанов К.А., Левицкий М.М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. Т. 3. С. 653.
16. *Жданов А.А., Андрюанов К.А., Левицкий М.М.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2264.
17. *Blagodatskikh I.V., Pozdniakova Yu.A., Shchegolikina O.I., Zhdanov A.A.* // Russ. Chem. Bull. 1996. V. 45. P. 920.
18. *Андрюанов К.А., Аснович Э.З.* // Высокомолек. соед. 1960. Т. 1. С. 136.
19. *Andrianov K.A., Asnovich É.Z., Petrashko A.I.* Pat. SU 125681 A1 USA. 1960.
20. *Аснович Э.З., Андрюанов К.А.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 2. С. 216.
21. *Жданов А.А., Андрюанов К.А., Колесников И.М., Панченко Г.М., Левицкий М.М., Белов Н.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. С. 149.
22. *Andrianov K.A., Zhdanov A.A., Asnovich É.Z.* // Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1959. V. 8. № 10. P. 1687.
23. *Михайлов Н.В., Смирнова В.Н., Быков В.Т., Авилова Т.П., Золотарь Г.Н., Маринин В.П., Шапкин Н.П., Несонова Г.Д., А. с. 285156 СССР // Б.И. 1970. С. 1.*
24. *Андрюанов К.А.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. № 5. С. 1093.
25. Пат. 53-980 Япония. 1978 // РЖХим. 1978. 19С, 517П.
26. *Колесников И.М., Панченков Г.М., Андрюанов К.А., Жданов А.А., Белов Н.Н., Левицкий М.М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. Т. 6. С. 471.
27. *Колесников И.М., Панченков Г.М., Андрюанов К.А., Жданов А.А., Белов Н.Н., Левицкий М.М., Павловская М.В.* А. с. 491396 СССР // Б.И. 1975. № 42. С. 1.
28. *Колесников И.М., Панченков Г.М., Андрюанов К.А., Белов Н.Н., Зеткин В.И., Жданов А.А., Куприянов И.И., Стародубцев Э.С., Дорофеева Л.Г.* А. с. 594995 СССР // Б.И. 1978. № 8. С. 1.
29. Пат. 55-40745 Япония. 1981 // РЖХим. 1981. 4с248П.
30. *Lundford J.* // J. Catal. 1988. V. 111. № 1. P. 231.
31. *Рейхсфельд В.О., Ханходжаева Д.А., Пясецкая Л.В., Степанова Л.А.* А. с. 810733 СССР // РЖХим. 1981. 4С248П.
32. *Хананашвили Л.М.* Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров: Учебник для вузов. М.: Химия, 1998.
33. *Андрюанов К.А.* Полимеры с неорганическими цепями молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
34. *Voronkov M.G., Maletina E.A., Roman V.K.* // Soviet Scientific Review Supplement. Ser. Chem. London: Acad. Press., 1981.
35. Успехи в области синтеза элементоорганических соединений / Под ред. В.В. Коршака. М.: Наука, 1988.
36. Inorganic Polymers / Eds. by F.G.A. Stone, W.A.G. Graham. London: Acad. Press., 1962.
37. *Schmidbaur H., Schmidt M.* // Chem. Ber. 1961. V. 94. № 4. P. 1138.
38. *Schmidbaur H., Schmidt M.* // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 13. P. 2963.
39. *Pauer F., Sheldrick G.M.* // Acta Crystall. Sect. C. 1993. V. 49. № 7. P. 1283.
40. *Schmidbaur H.* // Chem. Ber. 1964. V. 97. № 3. P. 836.
41. *Schindler F., Schmidbaur H., Krüger U.* // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1965. V. 4. № 10. P. 876.
42. *Schmidbaur H.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1965. V. 4. № 3. P. 201.
43. *Schindler F., Schmidbaur H.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1967. V. 6. № 8. P. 683.
44. *Baier M., Bissinger P., Blümel J., Schmidbaur H.* // Chem. Ber. 1993. V. 126. № 4. P. 947.
45. *Marciniec B., Maciejewski H.T.* // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 223. № 1. P. 301.
46. *Kern B., Vitze H., Bolte M., Wagner M., Lerner H.-W.* // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 2008. V. 634. № 11. P. 1830.
47. *Gosink H., Roesky H.W., Noltemeyer M., Schmidt H.-G., Freire-Erdbrügger C., Sheldrick G.M.* // Chem. Ber. 1993. V. 126. № 2. P. 279.

48. Hursthouse M.B., Hossain M.A. // *Polyhedron*. 1984. V. 3. № 1. P. 95.
49. Schlover V.E., Struchkov Y., Levitskii M. // *Zh. Strukt. Khim.* 1986. V. 27. P. 120.
50. Жданов А.А., Андрианов К., Богданова А. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1961. С. 220.
51. Kapoor R.N., Cervantes-Lee F., Campana C.F., Haltiwanger C., Abney K., Pannell K.H. // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. № 5. P. 2203.
52. Hursthouse M.B., Mazid M.A., Motevalli M., Sanganee M., Sullivan A.C. // *J. Organomet. Chem.* 1990. V. 381. № 2. P. C43.
53. Gosink H.-J., Roesky H.W., Schmidt H.-G., Noltemeyer M., Irmer E., Herbst-Irmer R. // *Organometallics*. 1994. V. 13. № 9. P. 3420.
54. Veith M., Jarczyk M., Huch V. // *Angew. Chemie Int. Ed. Eng.* 1997. V. 36. № 12. P. 117.
55. King L., Sullivan A.C. // *Coord. Chem. Rev.* 1999. V. 189. № 1. P. 19.
56. Murugavel R., Voigt A., Walawalkar M.G., Roesky H.W. // *Chem. Rev.* 1996. V. 96. № 6. P. 2205.
57. Lorenz V., Fischer A., Gießmann S., Gilje J.W., Gun'ko Yu., Jacob K., Edelmann F.T. // *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 206–207. P. 321.
58. Lorenz V., Fischer A., Brüser W., Edelmann F.T., Jacob K., Gelbrich T., Jones P.G. // *Chem. Commun.* 1998. № 20. P. 2217.
59. Gießmann S., Blaurock S., Edelmann F.T. // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. 2008. V. 634. № 1. P. 186.
60. Lorenz V., Edelmann A., Gießmann S., Hrib C.G., Blaurock S., Edelmann F.T. // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. 2010. V. 636. № 12. P. 2172.
61. Lorenz V., Hrib C.G., Jones P.G., Edelmann F.T. // *Inorg. Chem. Commun.* 2014. V. 49. P. 37.
62. Giessmann S., Blaurock S., Lorenz V., Edelmann F.T. // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. № 24. P. 10383.
63. Rausch J., Lorenz V., Hrib C.G., Frettlöh V., Adlung M., Wickleder C., Edelmann F.T. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. № 21. P. 11662.
64. Ali A., Langer M., Lorenz V., Hrib C.G., Hilfert L., Edelmann F.T. // *J. Organomet. Chem.* 2015. V. 776. P. 163.
65. Lorenz V., Ehle S., Liebing P., Engelhardt F., Hashemi-Haeri H., Oehler F., Hinderberger D., Busse S., Urbaschoka J., Edelmann F.T. // *Dalt. Trans.* 2018. V. 47. № 1. P. 62.
66. Giessmann S., Blaurock S., Lorenz V., Edelmann F.T. // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. № 26. P. 10956.
67. Murugavel R., Bhattacharjee M., Roesky H.W. // *Appl. Organomet. Chem.* 1999. V. 13. № 4. P. 227.
68. Murugavel R., Chandrasekhar V., Roesky H.W. // *Acc. Chem. Res.* 1996. V. 29. № 4. P. 183.
69. Nehete U.N., Anantharaman G., Chandrasekhar V., Murugavel R., Walawalkar M.G., Roesky H.W., Sass B. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2004. V. 43. № 29. P. 3832.
70. Li Y., Wang J., Wu Y., Zhu H., Samuel P.P., Roesky H.W. // *Dalt. Trans.* 2013. V. 42. № 37. P. 13715.
71. Anantharaman G., Roesky H.W., Schmidt H.-G., Noltemeyer M., Pinkas J. // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 4. P. 970.
72. Nehete U.N., Roesky H.W., Zhu H., Nembenna S., Schmidt H.-G., Noltemeyer M., Bogdanov D., Samwe K. // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. № 20. P. 7243.
73. Nehete U.N., Roesky H.W., Jancik V., Pal A., Magull J. // *Inorg. Chim. Acta*. 2007. V. 360. № 4. P. 1248.
74. Tan G., Yang Y., Chu C., Zhu H., Roesky H.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 35. P. 12231.
75. Feher F.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. № 13. P. 3850.
76. Feher F.J., Newman D.A., Walzer J.F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. № 5. P. 1741.
77. Feher F.J., Budzichowski T.A., Blanski R.L., Weller K.J., Ziller J.W. // *Organometallics*. 1991. V. 10. № 7. P. 2526.
78. Feher F.J., Gonzales S.L., Ziller J.W. // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. № 20. P. 3440.
79. Feher F.J., Walzer J.F. // *Inorg. Chem.* 1990. V. 29. № 9. P. 1604.
80. Feher F.J., Budzichowski T.A., Weller K.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. № 18. P. 7288.
81. Feher F.J., Walzer J.F. // *Inorg. Chem.* 1991. V. 30. № 8. P. 1689.
82. Feher F.J., Budzichowski T.A. // *Polyhedron*. 1995. V. 14. № 22. P. 3239.
83. Овчинников Ю.А., Жданов А.А., Левицкий М.М., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. Т. 5. С. 1206.
84. Duchateau R. // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. № 10. P. 3525.
85. Annand J., Aspinall H.C. // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2000. № 12. P. 1867.
86. Lorenz V., Gießmann S., Gun'ko Y.K., Fischer A.K., Gilje J.W., Edelmann F.T. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. № 35. P. 4603.
87. Gun'ko Y.K., Reilly R., Edelmann F.T., Schmidt H.-G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. № 7. P. 1279.
88. Lorenz V., Blaurock S., Hrib C.G., Edelmann F.T. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 2010. № 18. P. 2605.
89. Wu G., Chen Y., Xu D.-J., Liu J.-C., Sun W., Shen Z. // *J. Organomet. Chem.* 2009. V. 694. № 9–10. P. 1571.
90. Levitsky M.M., Bilyachenko A.N. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 306. P. 235.
91. Quadrelli E.A., Basset J.-M. // *Coord. Chem. Rev.* 2010. V. 254. № 5–6. P. 707.
92. Shchegolikhina O.I., Pozdniakova Yu.A., Lindeman S.V., Zhdanov A.A., Psaro R., Ugo R., Gavioli G., Battistuzzi R., Borsari M., Ruffer T., Zucchi C., Palyi G. // *J. Organomet. Chem.* 1996. V. 514. P. 29.
93. Lindeman S.V., Shchegolikhina O.I., Molodtsova Y.A., Zhdanov A.A. // *Acta Cryst.* 1997. V. 53. P. 305.
94. Igonin V.A., Lindeman S.V., Struchkov Yu.T., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A., Molodtsova Yu.A., Razumovskaya I.V. // *Organomet. Chem.* 1991. V. 4. P. 672.
95. Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A., Igonin V.A., Ovchinnikov Yu.E., Shklover V.E., Struchkov Yu.T. // *Organomet. Chem.* 1991. V. 4. P. 39.
96. Igonin V.A., Lindeman S.V., Potekhin K.A., Shklover V.E., Struchkov Yu.T., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A., Razumovskaya I.V. // *Organomet. Chem.* 1991. V. 4. P. 383.

97. Igonin V.A., Lindeman S.V., Struchkov Yu.T., Molodtsova Yu.A., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A. // Russ. Chem. Bull. 1993. V. 42. № 4. P. 718.
98. Igonin V.A., Lindeman S.V., Struchkov Yu.T., Molodtsova Yu.A., Pozdnyakova Yu.A., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A. // Russ. Chem. Bull. 1993. V. 42. № 1. P. 176.
99. Igonin V.A., Lindeman S.V., Stuchkov Yu.T., Shchegolikhina O.I., Molodtsova Yu.A., Pozdnyakova Yu.A., Zhdanov A.A. // Russ. Chem. Bull. 1993. V. 42. P. 168.
100. Igonin V.A., Shchegolikhina O.I., Lindeman S.V., Levitsky M.M., Struchkov Yu.T., Zhdanov A.A. // J. Organomet. Chem. 1992. V. 423. P. 351.
101. Timofeeva T.V., Clark R.D., Shchegolikhina O.I., Allinger N.L. // Technical Proceedings of the Second Interantional Conference on Modeling and Simulation of Microsystems. San Juan; Puerto Rico, 1999.
102. Molodtsova Y.A., Pozdnyakova Yu.A., Lyssenko K.A., Blagodatskikh I.V., Katsoulis D.E., Shchegolikhina O.I. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 571. P. 31.
103. Molodtsova Y.A., Lyssenko K.A., Blagodatskikh I.V., Matukhina E.V., Peregudov A.S., Buzin M.Y., Vasil'ev V.G., Katsoulis D.E., Shchegolikhina O.I. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. № 10. P. 1797.
104. Благодатских И.В., Молодцова Ю.А., Позднякова Ю.А., Щеголихина О.И., Хохлов А.Р. // Коллоидный журн. 2008. Т. 4. С. 447.
105. Pozdnyakova Y.A., Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Blagodatskikh I.V., Auner N., Katsoulis D., Shchegolikhina O.I. // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. V. 2004. № 6. P. 1253.
106. Pozdnyakova Yu., Shchegolikhina O., Herrshaft B., Auner N., Katsoulis D. // Organometallics. 2000. V. 19. № 6. P. 1077.
107. Zherlitsyna L., Auner N., Bolte M., Pozdnyakova Y., Shchegolikhina O., Lyssenko K., Pashchenko V., Wolf B., Lang M., Schütz F., Kollar M., Sauli F., Kopietz P. // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. V. 2007. № 30. P. 4827.
108. Pashchenko V., Lang M., Wolf B., Zherlitsyna L., Auner N., Shchegolikhina O., Pozdnyakova Yu., Schütz F., Kopietz P., Kollar M. // Comptes Rendus Chim. 2007. V. 10. № 1–2. P. 89.
109. Pozdnyakova Y.A., Chetverikov A.A., Lyssenko K.A., Peregudov A.S., Buzin M.I., Matukhina E.V., Shchegolikhina O.I. // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. № 1. P. 77.
110. Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Yu.A., Chetverikov A.A., Peregudov A.S., Buzin M.I., Matukhina E.V. // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. № 1. P. 83.
111. Pozdnyakova Y.A., Korlyukov A.A., Lyssenko K.A., Zherlitsyna L., Auner N., Shchegolikhina O.I. // J. Organomet. Chem. 2013. V. 729. P. 86.
112. Anisimov A.A., Kononevich Yu.N., Zhemchugov P.V., Milenin S.A., Korlyukov A.A., Tsareva U.S., Peregudov A.S., Dorovatovskii P.V., Molodtsova Yu.A., Takazova R.U., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 26. P. 22052.
113. Anisimov A.A., Zhemchugov P.V., Milenin S.A., Goloveshkin A.S., Tsareva U.S., Bushmarinov I.S., Korlyukov A.A., Takazova R.U., Molodtsova Yu.A., Muzafarov A.M., Shchegolikhina O.I. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 823. P. 103.
114. Korlyukov A.A., Eskova M.A., Tkachenko I.M., Kononovich Yu.N., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // Mendelev Commun. 2015. V. 25. № 3. P. 226.
115. Zucchi C., Mattioli M., Gavioli G., Moret M., Sironi A., Ugo R., Pizzotti M., Shchegolikhina O.I., Palyi G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2000. P. 1327.
116. Sergienko N.V., Trankina E.S., Pavlov V.A., Zhdanov A.A., Lysenko K.A., Antipin M.Yu., Akhmetieva E.I. // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. № 2. P. 351.
117. Bilyachenko A.N., Korlyukov A.A., Antipin M.Yu., Zavin B.G., Levitskiy M.M. // Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55. № 5. P. 943.
118. Zavin B.G., Sergienko N.V., Korlyukov A.A., Myakushev V.D., Antipin M.Yu. // Mendelev Commun. 2008. V. 18. № 3. P. 76.
119. Sergienko N.V., Korlyukov A.A., Myakushev V.D., Antipin M.Yu., Zavin B.G. // Russ. Chem. Bull. 2009. V. 58. № 11. P. 2258.
120. Kononevich Y.N., Anisimov A.A., Korlyukov A.A., Tsareva U.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // Mendelev Commun. 2017. V. 27. № 4. P. 332.
121. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry. Oxford: Oxford Univ. Press, 1986.
122. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976.
123. Molodtsova Y.A., Pozdnyakova Yu.A., Blagodatskikh I.V., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I. // Russ. Chem. Bull. 2003. V. 52. № 12. P. 2722.
124. Pashchenko V., Brendel B., Wolf B., Lang M., Lyssenko K., Shchegolikhina O., Molodtsova Yu., Zherlitsyna L., Auner N., Schütz F., Kollar M., Kopietz P., Harrison N. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 2005. № 22. P. 4617.
125. Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Yu.A., Molodtsova Yu.A., Korkin S.D., Bukalov S.S., Leites L.A., Lyssenko K.A., Peregudov A.S., Auner N., Katsoulis D.E. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 25. P. 6892.
126. Anisimov A.A., Vysochinskaya Y.S., Kononevich Y.N., Dolgushin F.M., Muzafarov A.M., Shchegolikhina O.I. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 517. P. 120160.
127. Gavioli G., Battistuzzi R., Santi P., Zucchi C., Palyi G., Ugo R., Vizi-Orsz A., Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Yu.A., Lindeman S.V., Zhdanov A.A. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 485. № 1–2. P. 257.
128. Zucchi C., Mattioli M., Cornia A., Fabretti A.C., Gavioli G., Pizzotti M., Ugo R., Pozdnyakova Yu.A., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A., Pályi G. // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 280. № 1–2. P. 282.
129. Cornia A., Fabretti A.C., Gavioli G., Zucchi C., Pizzotti M., Vizi-Orosz A., Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Yu.A., Pályi G. // J. Clust. Sci. 1998. V. 9. № 3. P. 295.
130. Sergienko N.V., Cherkun N.V., Korlyukov A.A., Sochikhin A.A., Myakushev V.D., Strelkova T.V., Zavin B.G. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 9. P. 1999.
131. Cornia A., Fabretti A., Gatteschi D., Palyi G., Rentschler E., Shchegolikhina O., Zhdanov A.A. // Inorg. Chem. 1995. V. 34. № 21. P. 5383.
132. Rentschler E., Gatteschi D., Cornia A., Fabretti A.C., Barra A.L., Shchegolikhina O., Zhdanov A.A. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 15. P. 4427.

133. Abbati G.L., Caneschi A., Cornia A., Fabretti A.C., Pozdnyakova Yu.A., Shchegolikhina O.I. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2002. V. 41. № 23. P. 4517.
134. Abbati G.L., Barra A.-L., Caneschi A., Cornia A., Fabretti A.C., Gatteschi D., Pozdnyakova Yu.A., Shchegolikhina O.I. // *Comptes Rendus Chim.* 2003. V. 6. № 7. P. 645.
135. Pashchenko V., Brendel B., Wolf B., Lang M., Lyssenko K., Shchegolikhina O., Molodtsova Yu., Zherlitsyna L., Auner N., Schutz F., Kollar M., Kopietz P., Harrison N. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. V. 2005. № 22. P. 4617.
136. Биляченко А.Н., Левицкий М.М., Хрусталеv В.Н. *Металлоорганосилоксаны. Современные концепции и методы.* М.: Москва, 2018.
137. Bilyachenko A., Yalymov A., Shul'pina L., Mandelli D., Korlyukov A., Vologzhanina A., Es'kova M., Shubina E., Levitsky M., Shul'pin G. // *Molecules.* 2016. V. 21. № 5. P. 665.
138. Astakhov G.S., Bilyachenko M., Levitsky A., Shul'pina L., Korlyukov A., Zubavichus Y., Khrustalev V., Vologzhanina A., Shubina E., Dorovatovskii P., Shul'pin G. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 7. P. 4536.
139. Bilyachenko A.N., Gutsul E., Khrustalev V., Astakhov G., Zueva A., Zubavichus Y., Kirillova M., Shul'pina L., Ikonnikov N., Dorovatovskii P., Shubina E., Kirillov A., Shul'pin G. // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 37. P. 14800.
140. Bilyachenko A.N., Kulakova A., Levitsky M., Korlyukov A., Khrustalev V., Vologzhanina A., Titov A., Dorovatovskii P., Shul'pina L., Lamaty F., Bantreil X., Villemejeanne B., Ruiz C., Martinez J., Shubina E., Shul'pin G. // *Chem. Cat. Chem.* 2017. V. 9. № 23. P. 4437.
141. Bilyachenko A.N., Arteev I., Khrustalev V., Zueva A., Shul'pina L., Shubina E., Ikonnikov N., Shul'pin G. // *Molecules.* 2023. V. 28. № 3. P. 1211.
142. Kulakova A.N., Bilyachenko A., Levitsky M., Khrustalev V., Korlyukov A., Zubavichus Y., Dorovatovskii P., Lamaty F., Bantreil X., Villemejeanne B., Martinez J., Shul'pina L., Shubina E., Gutsul E., Mikhailov I., Ikonnikov N., Tsareva U., Shul'pin G. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 24. P. 15026.
143. Bilyachenko A.N., Kulakova A., Levitsky M., Petrov A., Korlyukov A., Shul'pina L., Khrustalev V., Dorovatovskii P., Vologzhanina A., Tsareva U., Golub I., Gulyaeva E., Shubina E., Shul'pin G. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 7. P. 4093.
144. Dronova M.S., Bilyachenko A.N., Yalymov A.I., Kozlov Y.N., Shul'pina L.S., Korlyukov A.A., Arkhipov D., Levitsky M.M., Shubina E.S., Shul'pin G.B. // *Dalt. Trans.* 2014. V. 43. № 2. P. 872.
145. Matukhina E.V., Shchegolikhina O.I., Makarova N.N., Pozdnyakova Yu.A., Katsoulis D., Godovskiy Yu.K. // *Liq. Cryst.* 2001. V. 28. № 6. P. 869.
146. Matukhina E.V., Shchegolikhina O.I., Molodtsova Yu.A., Pozdnyakova Yu.A., Lyssenko K.A., Vasil'ev V.G., Buzin M.I., Katsoulis D.E. // *Liq. Cryst.* 2004. V. 31. № 3. P. 401.
147. Molodtsova Yu.A., Shchegolikhina O.I., Peregudov A.S., Buzin M.I., Matukhina E.V. // *Russ. Chem. Bull.* 2007. V. 56. № 7. P. 1402.
148. Matukhina E.V., Molodtsova Yu.A., Pozdnyakova Yu.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Katsoulis D.E., Shchegolikhina O.I. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 20. P. 10033.
149. Pozdnyakova Yu.A., Korlyukov A.A., Kononova E.G., Lyssenko K.A., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 2. P. 572.
150. Shchegolikhina O.I., Anisimov A.A., Shchemelinina M.V., Zhemchugov P.V., Goloveshkin A.S., Korlukov A.A., Kononova E.G., Pigaleva M.A., Elmanovich I.V., Gallimov M.O., Muzafarov A.M. // *Macrocyclic Chem.* 2015. V. 8. № 2. P. 193.
151. Shchemelinina M.V., Shchegolikhina O.I., Molodtsova Yu.A., Anisimov A.A., Goloveshkin A.S., Kononova E.G., Pigaleva M.A., Elmanovich I.V., Gallyamov M.O., Muzafarov A.M. // *Green Chem. Lett. Rev.* 2016. V. 9. № 1. P. 69.
152. Anisimov A.A., Kononevich Yu.N., Buzin M.I., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // *Macrocyclic Chem.* 2016. V. 9. № 4. P. 442.
153. Vysochinskaya Y.S., Anisimov A.A., Milenin S.A., Korlyukov A.A., Dolgushin F.M., Kononova E.G., Peregudov A.S., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. № 4. P. 418.
154. Murphy P., Dalgarno S.J., Paterson M.J. // *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. № 41. P. 7986.
155. Kato K., Nemoto K., Mayumi K., Yokoyama H., Kohzo Ito K. // *ACS Appl. Mater. Int.* 2017. V. 9. № 38. P. 32436.
156. Zhemchugov P.V., Peregudov A.S., Malakhova Yu.N., Buzin A.I., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. № 6. P. 1394.
157. Pakhomov A.A., Kononevich Yu.N., Stukalova M.V., Svidchenko E.A., Surin N.M., Cherkaev G.V., Shchegolikhina O.I., Martynov V.I., Muzafarov A.M. // *Tetrahedron Lett.* 2016. V. 57. № 9. P. 979.
158. Pakhomov A.A., Kim E.E., Kononevich Yu.N., Ionov D.S., Maksimova M.A., Khalchenia V.B., Maksimov E.G., Anisimov A.A., Shchegolikhina O.I., Martynov V.I., Muzafarov A.M. // *Dye. Pigment.* 2022. V. 203. P. 110371.
159. Anisimov A.A., Polshchikova N.V., Vysochinskaya Yu.S., Zader P.A., Nikiforova G.G., Peregudov A.S., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. № 4. P. 421.
160. Ershova T.O., Anisimov A.A., Temnikov M.N., Novikov M.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Dyuzhikova Yu.S., Ushakov I.E., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // *Polymers (Basel).* 2021. V. 13. № 24. P. 4452.
161. Dyuzhikova Yu.S., Anisimov A.A., Peregudov A.S., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Kostrov S.A., Buzin A.I., Stupnikov A.A., Malakhova Yu.N., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // *Polymers (Basel).* 2022. V. 14. № 2. P. 285.
162. Vysochinskaya Y.S., Anisimov A.A., Peregudov A.S., Dubovik A.S., Orlov V.N., Malakhova Yu.N., Stupnikov A.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2019. V. 57. № 11. P. 1233.
163. Выхочинская Ю.С., Краснов А.П., Наумкин А.В., Шеголыхина О.И., Паршина М.С., Горошков М.В.,

- Маслаков К.И., Гаврюшенко Н.С., Фомин Л.В., Локшин Б.В., Анисимов А.А., Волков И.О. // Трение и износ. 2017. Т. 38. № 60. P. 532.
164. Vysochinskaya Y.S., Gorodov V.V., Anisimov A.A., Boldyrev K.L., Buzin M.I., Naumkin A.V., Maslakov K.I., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 6. P. 1094.
165. Dyuzhikova Y.S., Anisimov A.A., Gorodov V.V., Olenich E.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Kostrov S.A., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // J. Organomet. Chem. 2023. V. 989. P. 122650.
166. Han J., Zheng S. // Macromolecules. 2008. V. 41. № 13. P. 4561.
167. Han J., Zheng S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2009. V. 47. № 24. P. 6894.
168. Han J., Zhu L., Zheng S. // Eur. Polym. J. 2012. V. 48. № 4. P. 730.
169. Zhu L., Zhang C., Han J., Zheng S., Li X. // Soft Mater. 2012. V. 8. № 26. P. 7062.
170. Yi Y., Li L., Zheng S. // Polymer (Guildf). 2014. V. 55. № 16. P. 3925.
171. Yoshikawa M., Ikawa H., Wada H., Shimojima A., Kuroda K. // Chem. Lett. 2018. V. 47. № 9. P. 1203.
172. Rebrov E.A., Muzafarov A.M. // Heteroat. Chem. 2006. V. 17. № 6. P. 514.
173. Muzafarov A.M. // Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 179.
174. Tebeneva N.A., Meshkov I.B., Tarasenkova A.N., Pol'shchikova N.V., Kalinina A.A., Buzin M.I., Serenko O.A., Zubavichus Y.V., Katsoulis D.E., Muzafarov A.M. // J. Organomet. Chem. 2018. V. 868. P. 112.
175. Andropova U.S., Tebeneva N.A., Serenko O.A., Tarasenkova A.N., Buzin M.I., Shaposhnikova V.V., Muzafarov A.M. // Mater. Des. 2018. V. 160. P. 1052.
176. Pol'shchikova N.V., Sergienko N.V., Belova A.S., Kononovich Yu.N., Ionov D.S., Khanin D.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // React. Funct. Polym. 2023. V. 186. P. 105541.
177. Tebeneva N.A., Tarasenkova A.N., Buzin M.I., Shaposhnikova V.V., Serenko O.A., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 4. P. 1097.
178. Andropova U.S., Parshina M.S., Tebeneva N.A., Tarasenkova A.N., Buzin M.I., Shaposhnikova V.V., Serenko O.A., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 2. P. 230.
179. Andropova U., Serenko O., Tebeneva N., Tarasenkova A., Buzin M., Afanasyev E., Sapozhnikov D., Bukalov S., Leites L., Aysin R., Polezhaev A., Naumkin A., Novikov L., Chernik V., Voronina E., Muzafarov A. // Polym. Test. 2020. V. 84. P. 106404.
180. Serenko O., Andropova U., Tebeneva N., Buzin M., Afanasyev E., Tarasenkova A., Bukalov S., Leites L., Aysin R., Novikov L., Chernik V., Voronina E., Muzafarov A. // Materials (Basel). 2020. V. 13. № 14. P. 3204.
181. Andropova U., Serenko O., Tebeneva N., Tarasenkova A., Askadskii A., Afanasyev E., Novikov L., Chernik V., Voronina E., Muzafarov A. // Polym. Degrad. Stab. 2021. V. 183. P. 109424.
182. Tarasenkova A.N., Tebeneva N.A., Parshina M.S., Meshkov I.B., Vasilenko N.G., Cherkaev G.V., Goncharuk G.P., Katsoulis D.E., Muzafarov A.M. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 906. P. 121034.
183. Belov N.A., Tarasenkova A.N., Tebeneva N.A., Vasilenko N.G., Shandryuk G.A., Yampolskii Yu.P., Muzafarov A.M. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 3. P. 405.
184. Parshina M.S., Tarasenkova A.N., Aysin R.R., Tebeneva N.A., Buzin M.I., Afanasyev E.S., Serenko O.A., Muzafarov A.M. // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. № 36. P. 50918.