

Взаимодействие каркасного медьфенилсилоксана с органосиланолями щелочных металлов

© Завин¹⁺ Борис Григорьевич, Сергиенко^{1*} Наталья Васильевна,
Черкун¹ Наталия Владимировна, Транкина¹ Екатерина Сергеевна,
Старикова¹ Ольга Михайловна, Стрелкова¹ Татьяна Васильевна
и Мякушев² Виктор Давидович

¹ Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Ул. Вавилова, 28. г. Москва, 119991. Россия. Тел.: (499) 135-93-54. E-mail: zavin@ineos.ac.ru

² Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук. Ул. Профсоюзная, 70. г. Москва, 117393. Россия. Тел.: (495) 332-58-33. E-mail: vidam@isptm.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: металлосилоксаны, биметаллические соединения, каркасные медь-фенилсилоксаны, органосиланоли щелочных металлов, сендвичевые и глобулярные металлокомплексы.

Аннотация

На примере медь-фенилсилоксана $[\text{PhSiO}_2]_6\text{Cu}_6[\text{PhSiO}_2]_6$ сендвичевого строения изучен механизм взаимодействия нейтральных каркасных металлосилоксанов с щелочными органосиланолями $[\text{RSi}(\text{O})\text{OM}]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-}$ и $\text{CH}_2=\text{CH-}$). Обнаружено, что в мягких условиях первоначально образуются биметаллические каркасные Cu_mM_n -фенилсилоксаны того же строения (выход $\leq 92\%$). Эти соединения содержат характерные кластерные структуры $[\text{Cu}_4\text{M}_4]$ образующиеся при замещении ионов Cu^{2+} в кластерах $[\text{Cu}_6]$ ионами щелочного металла M^+ , а также при связывании ионов Cu^{2+} силанолят-анионами. В более жестких условиях (с увеличением температуры и продолжительности реакции) имеет место изомеризация каркасных молекул с образованием «вторичных» каркасных структур, а также «гибридных» металлосилоксанов на более поздних стадиях процесса. Состав и строение образующихся продуктов установлены с помощью элементного анализа, а также путём деструктивного силилирования МОС, с последующим анализом образующихся TMS-производных с помощью ГПХ и спектроскопии ЯМР ^1H .