

УДК 5411.1'128 + 549.62

Металлоорганосилоксаны и литосфера

М. М. Левицкий

МИХАИЛ МОИСЕЕВИЧ ЛЕВИЦКИЙ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН). Область научных интересов: кремнийорганическая химия, металлоорганосилоксаны, магнитные взаимодействия в металлодержащих полимерах, каталитические процессы с использованием металлодержащих систем.

117813 Москва, ул. Вавилова, д. 28, ИНЭОС РАН, E-mail levitsk@ineos.ru

В обзоре рассмотрены закономерности синтеза металлоорганосилоксанов (МОС). Показано, что определяющий процесс представляет собой перегруппировку металлосилоксанового остова молекулы, приводящую к образованию соединений с переменным содержанием металла, и что движущей силой перегруппировки является координационная ненасыщенность металла, находящегося в окружении низкоосновных атомов кислорода силоксановой цепи.

Предложены схемы протекания перегруппировки, приводящей к увеличению числа металлосилоксановых фрагментов в структуре молекулы и возникновению металлоксидных фрагментов. Рассмотрены экстремальные варианты перегруппировки.

Установлено, что наиболее эффективное торможение перегруппировки достигается при заполнении координационной сферы металла атомами кислорода, входящими в состав группировки Si—O—M, а также силанолят-анионами Si—O⁻. Показано, что закономерности, выведенные при изучении химии МОС, могут быть приложены к описанию некоторых геохимических процессов образования минералов.

Класс соединений, указанный в названии обзора, исключительно рукотворный и в земной коре не встречается; таким образом, понятия, объединенные в названии статьи, далеки друг от друга. Металлоорганосилоксаны возникли и изучаются в настоящее время в рамках элементоорганической химии, в то время как состав и превращения минералов земной коры описывает геохимия.

Отличительный признак металлоорганосилоксанов (МОС) — наличие фрагмента =SiR—O—M—, при этом атом кремния соединен хотя бы с одной органической группой. По своему составу МОС имеют несомненное сходство с неорганическими металлосиликатами, которые составляют весьма заметную часть литосферы.

Более детальный анализ позволяет обнаружить убедительные аналогии в химическом поведении этих двух классов соединений, что и является темой предлагаемого обзора.

Особенности синтеза металлоорганосилоксанов

Класс элементоорганических соединений, называемых обобщенно металлоорганосилоксанами, начали интенсивно исследовать с 50-х гг. XX в.; основные результаты этих исследований отражены в соответствующих обзорах и монографиях [1—8].

История развития этого класса соединений своеобразна; исследование МОС происходило практически одновременно с появлением и развитием родственного класса соединений — полимерных металлоорганосилоксанов (ПМОС) [9—11], которые буквально в первые годы после их создания были доведены до промышленного внедрения [12].

Последующее развитие экспериментальных методов привело к появлению семейства полициклических [13] и каркасных МОС [14], а широкое применение рентгеноструктурного анализа обогатило современные представления об особенностях строения этого класса соединений.

Формирование металлосилоксановой группировки чаще всего осуществляют по схеме 1.

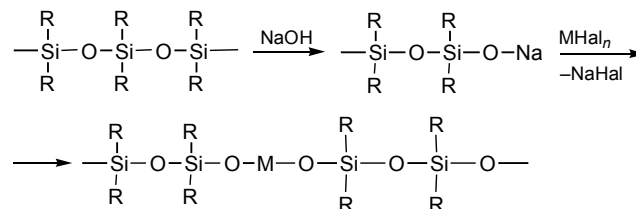
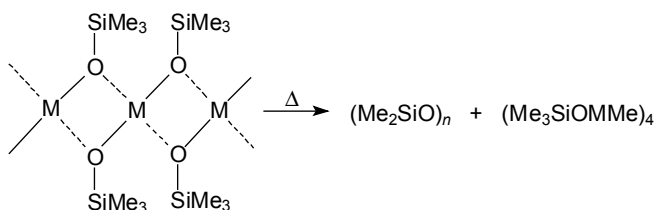
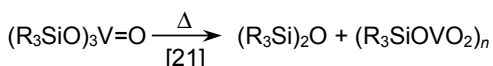
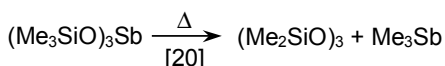
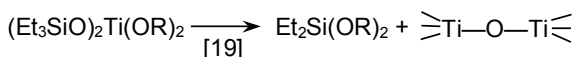
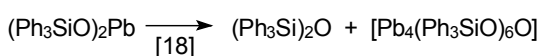
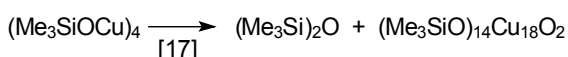
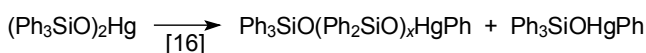


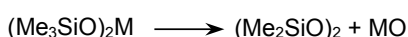
Схема 1

Образовавшийся на первой стадии органосиланолят щелочного металла далее используют для введения поливалентного металла в силоксановую цепь обменной реакцией с галогенидом металла. Сама обменная реакция не имеет побочных направлений; все своеобразие протекающих затем превращений определяется свойствами возникшей группировки =SiR—O—M—.

Синтез МОС, проводившийся в разное время многими исследователями независимо друг от друга, привел к сходным результатам — полученные соединения частично, а иногда полностью перегруппировывались с образованием соединений с повышенным и соответственно пониженным (в сравнении с исходным) содержанием металла. В большинстве случаев возникали соединения, не содержащие металл, а иногда — соединения, не содержащие кремний (схема 2).



M = Zn, Hg [4]



M=Ni [22, 23], Co [24]

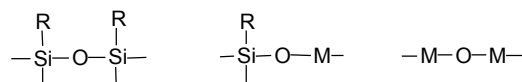
Схема 2

Примечательно, что исследователи вначале описывали подобные превращения как побочные реакции, однако постепенно стало очевидным, что речь идет о некоторой общей закономерности.

Расширение сферы изучаемых объектов позволило установить, что подобные превращения наблюдаются также и у ПМОС; в процессе синтеза они перегруппировываются с образованием соединений с повышенным и соответственно пониженным содержанием металла [25—31], однако картина выражена не столь явно. Обнаружить перегруппировку можно с помощью фракционирования, в случае ПМОС оно проходит не традиционно. Выделяемые фракции отличаются друг от друга не значением молекулярной массы, как наблюдается для большинства полимеров, а содержанием металла, т.е. атомным отношением M/Si, которое постепенно уменьшается от первых фракций к последующим (табл. 1).

Именно эта перегруппировка наиболее точно отражает своеобразие МОС и, как будет показано ниже, позволит провести определенные аналогии в химическом поведении МОС и неорганических металлосилоксов.

Согласно существующим представлениям [11, 19, 27, 29, 32] первопричиной перегруппировки является координационная ненасыщенность металла в силоксановой структуре. В ПМОС атомы кислорода могут существовать в трех неэквивалентных вариантах — в структуре силоксанового, металлосилоксанового и металлоксидного фрагментов:



Атомы кислорода силоксанового фрагмента не могут участвовать в заполнении координационной сферы металла, поскольку обладают крайне низкой основностью [33—36]. Это дополнительно подтверждается тем, что еще не получено ни одного устойчивого МОС, в координационную сферу поливалентного металла которого входил бы кислород силоксановой группировки.

Однако атомы кислорода металлосилоксанового (Si—O—M) или металлоксидного фрагмента (M—O—M) обладают заметной основностью и охотно участвуют в заполнении координационной сферы металла. В ходе наблюдаемой перегруппировки образуются соединения с повышенным содержанием именно таких фрагментов. Она протекает через стадию образования переходного комплекса и приводит либо к увеличению количества металлосилоксановых фрагментов в молекуле (схема 3), либо к возникновению металлоксидных фрагментов (схема 4), образование которых не может быть объяснено приведенной ранее схемой 1.

Таблица 1

Фракционный состав ПМОС

Фрагмент звена	Ожидаемое значение M/Si	Диапазон изменения отношения M/Si во фракциях	Литература
$\text{—(Ph}_2\text{Si)—O—Cu—}$ —O—	0,5	2,5—0,36	[30]
—(Ph)Si—O—Fe—O— $\quad \quad \quad $	0,33	1,6—0,2	[31]
—(Ph)Si—O—Co—O— $\quad \quad \quad $	0,5	1—0,14	[31]

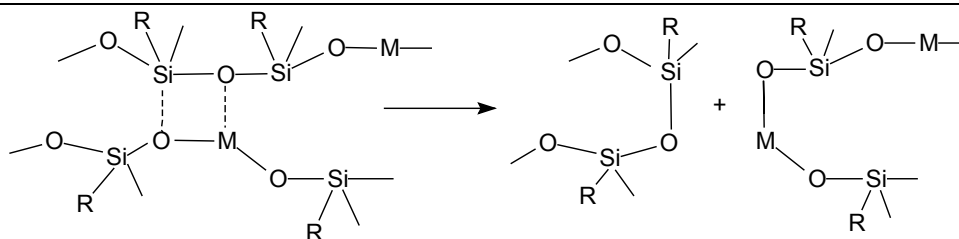


Схема 3

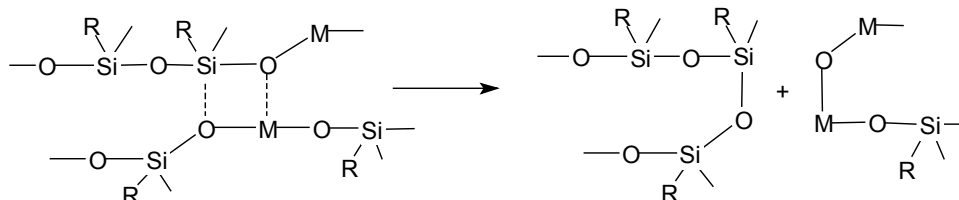


Схема 4

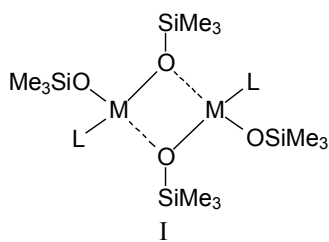
Варианты структур, приводящих к торможению перегруппировки

Предложенная схема позволяет объяснить возможность образования достаточно стабильных МОС, не претерпевающих перегруппировку. Это наблюдается в тех случаях, когда удачное заполнение координационной сферы металла возможно без дополнительной перегруппировки, что происходит обычно при синтезе некоторых индивидуальных МОС.

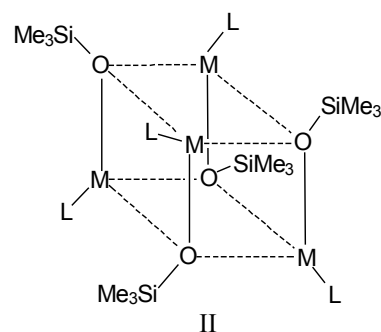
Необычайное разнообразие структурных образований, наблюдаемых для МОС, плохо поддается систематизации, однако если сосредоточить внимание на строении координационного узла металла, число вариантов оказывается сравнительно небольшим. У большинства показанных ниже соединений δ -связи и координационные связи структурно эквивалентны, но

для того, чтобы показать процесс формирования координационного центра, они обозначены (в тех случаях, когда это было возможно) различным образом — сплошными и пунктирными линиями соответственно. Строение координационной сферы в большинстве случаев показано на отдельных рисунках, помещенных внутри окружности; форма координационного полиэдра показана утолщенными линиями. Основное внимание мы сосредоточим на вариантах заполнения координационной сферы металла.

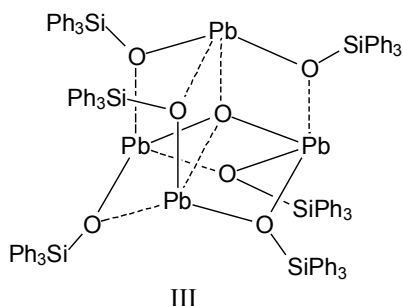
В тех случаях, когда в соединении отсутствуют силоксановые фрагменты $—Si—O—Si—$, заполнение координационной сферы металла легко достигается с помощью атомов кислорода металлосилоксановых группировок, что приводит к образованию координационных циклических димеров I [37—40], кубаноподобных тетрамеров II [41—44] или адамантаноподобной структуры III [18].



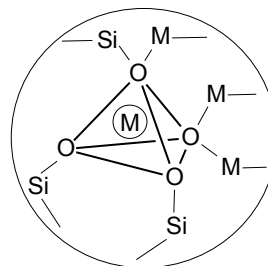
M=Al [37, 40], Fe [38], Au [39], Ga [40]; L=Me₃SiO, Me



M=Be [41], Zn, Cd [42], Hg [43], Cu [44]; L=Me, TГФ



III



Строение координационных центров для большинства показанных выше соединений может быть представлено тригональной пирамидой, в вершинах которой непременно располагаются атомы кислорода фрагментов Si—O—M, M—O—M и некоторые другие лиганды.

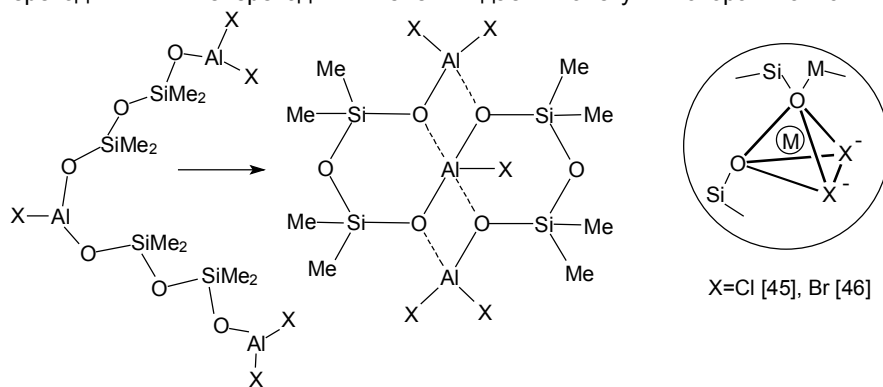
Подобные структурные мотивы характерны для МОС, содержащих преимущественно монофункциональные кремнийорганические группировки —SiR₃. В этом случае число фрагментов Si—O—M, приходящихся на один атом металла, достаточно велико, что позволяет организовать координационные центры за счет «внутренних ресурсов» без участия донорных молекул растворителя.

Если же доля фрагментов Si—O—M понижена, например в случае Cu(I), то участие дополнительных лигандов (L=ТГФ) становится необходимым.

Для рассмотренной группы соединений можно отметить важную закономерность, которая, однако, более отчетливо видна при переходе к ПМОС. Речь идет о различии между переходными и непереходными эле-

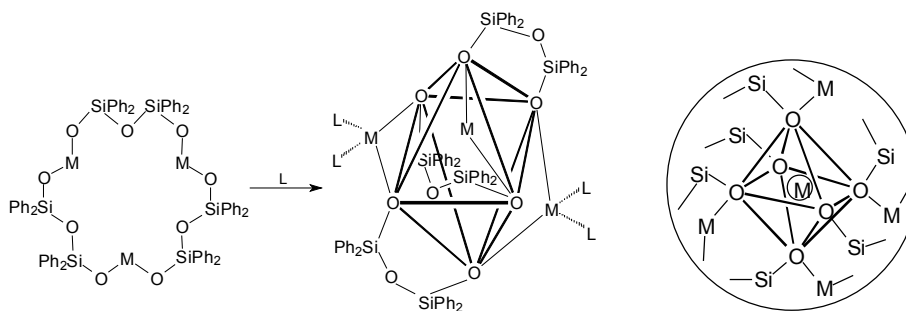
ментами. Для переходных элементов M^{III} (M = Fe, Au) образование стабильных структур, аналогичных показанным выше, возможно благодаря высокой доле фрагментов M—O, но, по-видимому, это крайне затруднительно для переходных элементов M^{II} (M = Co, Ni), где доля соответствующих фрагментов ниже. Для таких соединений характерна исключительная легкость перегруппировки [22—24]. В отличие от них непереходные элементы (Be, Zn, Cd, Hg) менее склонны к таким превращениям и способны образовывать координационные соединения, в которых перегруппировка затруднена [41—43].

При переходе к МОС, содержащим дифункциональные кремнийорганические фрагменты —R₂Si—, заполнение координационной сферы без участия перегруппировки реализуется только в тех случаях, когда оказывается возможным соответствующее изменение конформации молекулы. Основная движущая сила — координационная ненасыщенность металла — иногда вынуждает молекулы сворачиваться весьма причудливым

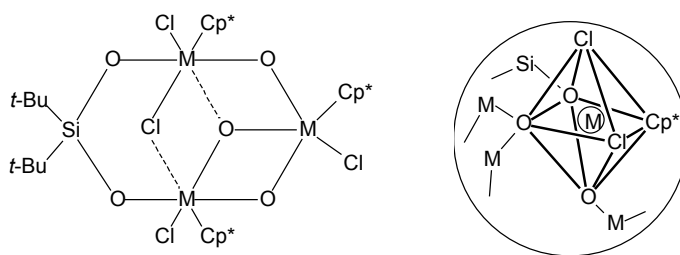


X=Cl [45], Br [46]

Схема 5



M=Ca [13], Sr [47], Ba [48]; L = Py, тетраглим



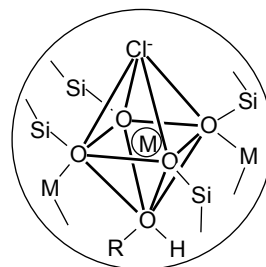
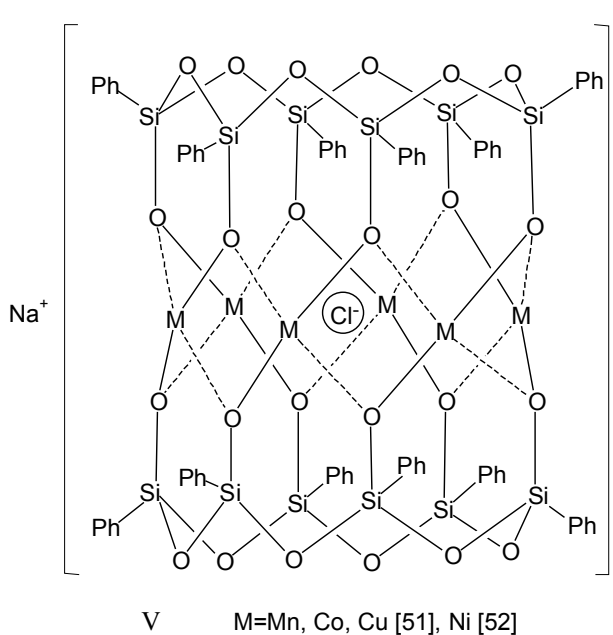
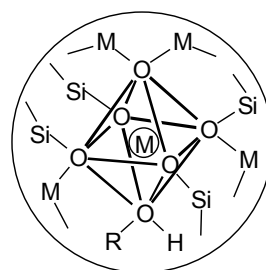
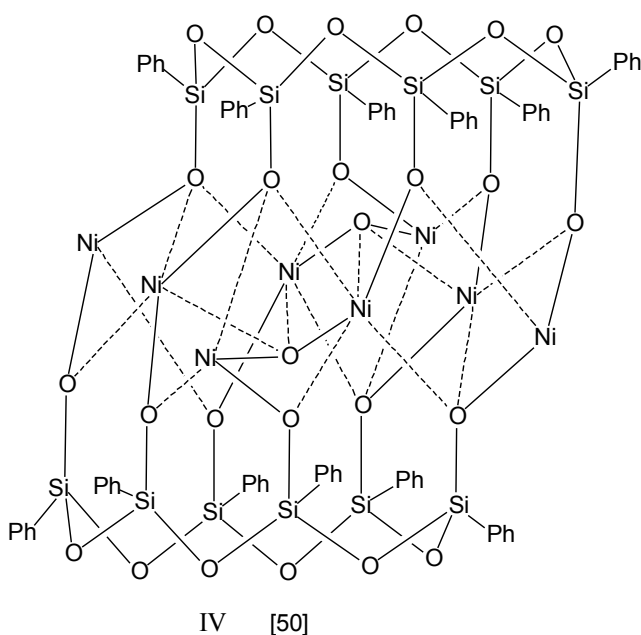
M=Nb, Ta [49]

Схема 6

образом, при этом заполнение координационной сферы металла происходит с неизменным участием атома кислорода группировки Si—O—M или M—O—M [13, 45—49] (схемы 5, 6).

При переходе к трифункциональным фрагментам R—Si≡ (моноорганозамещенные атомы кремния) (соединения IV, V) возможность устойчивой организации координационного центра сохраняется, при этом участие дополнительных координирующих ионов или сольватного растворителя становится неизбежным [50—52] (молекулы сольватных растворителей, расположенные у каждого атома металла, на рисунках не показаны).

Следует отметить, что все рассмотренные соединения сравнительно устойчивы, однако их получение требует определенного экспериментального мастерства и соблюдения некоторых условий, продиктованных особенностями строения. Например, если при получении соединения V исключить из реакционной среды сольватирующий растворитель (бутанол, этанол) или анион Cl⁻, то кристаллическая структура не возникнет и образовавшееся аморфное соединение будет перегруппировываться по рассмотренной ранее схеме, приводящей к образованию соединений с повышенным и пониженным содержанием металла.



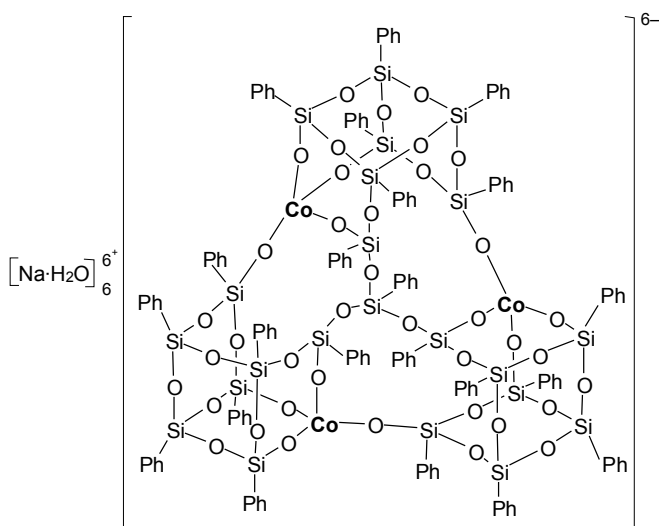
Анализ строения координационных узлов металлов всех приведенных выше соединений показывает, что наблюдаемых вариантов немного — тригональная призма и тетрагональная бипирамида. В заполнении координационной сферы участвуют в первую очередь атомы кислорода металлосилоксанового и металл-оксидного фрагментов, а также анионы и молекулы сольватирующих растворителей.

Представленная картина не является полной; среди лигандов, участвующих в заполнении координационной сферы металла, не упомянут один, занимающий особое место в химии МОС. Это силанолят-анион. Он возникает во всех случаях, когда в структуре МОС, содержащего поливалентный металл, присутствуют силанолят-ные группировки $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{M}$, где М — щелочной металл. С точки зрения химика-синтетика, подобные соединения представляют собой как бы «недосинтезированные» вещества, иными словами, не все силанолят-ные группы в процессе обменной реакции замещены на полива-

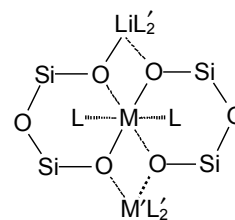
лентный металл. Возникают смешанно-металлические МОС, содержащие атомы металлов различной природы — поливалентный и щелочной. Соединения именно такого типа составляют подавляющее большинство среди всех полученных на сегодня индивидуальных кристаллических МОС. Они образуются достаточно легко, с высоким выходом, весьма устойчивы и не изменяют состав при последующих перекристаллизациях. Для всех показанных далее соединений, содержащих поливалентный и щелочной металлы, ведущую роль в заполнении координационной сферы играют два основных лиганда — силанолят-анион и кислород металлосилоксанового фрагмента.

Стабилизирующая роль силанолят-аниона также отчетливо проявляется и в химии неорганических металлосиликатов.

С участием силанолят-анионов реализованы практически все варианты структур, показанные выше, и кроме того, получены каркасные молекулы (VI—XI), специфические именно для этой группы соединений [13, 53—68].

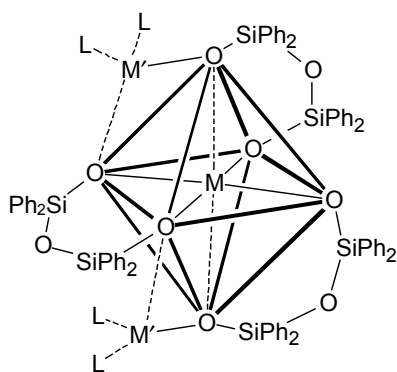


VI [53]



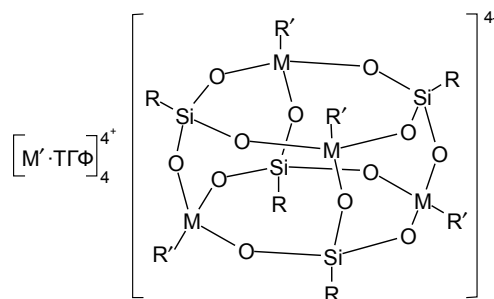
VII

M=Ca [13], Mg [54], Cr [55],
Co [56, 61], Cu [57], Gd [58],
V [59], Sn [60]; M'=Li, Mn, Co;
L=Py, TГФ; L'=Py, Cl



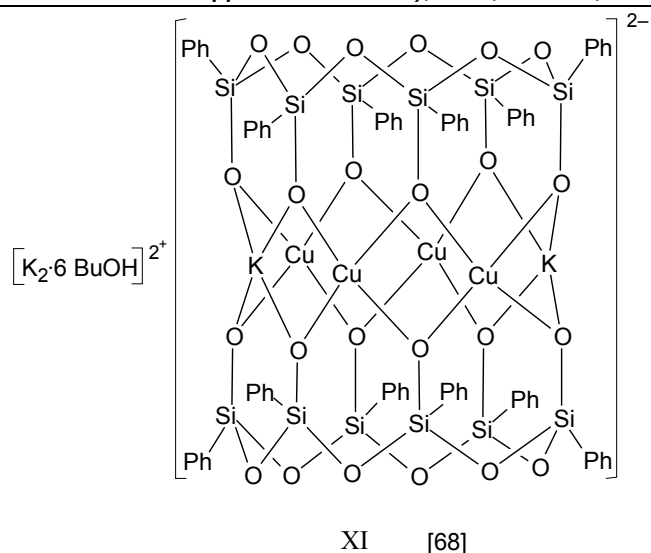
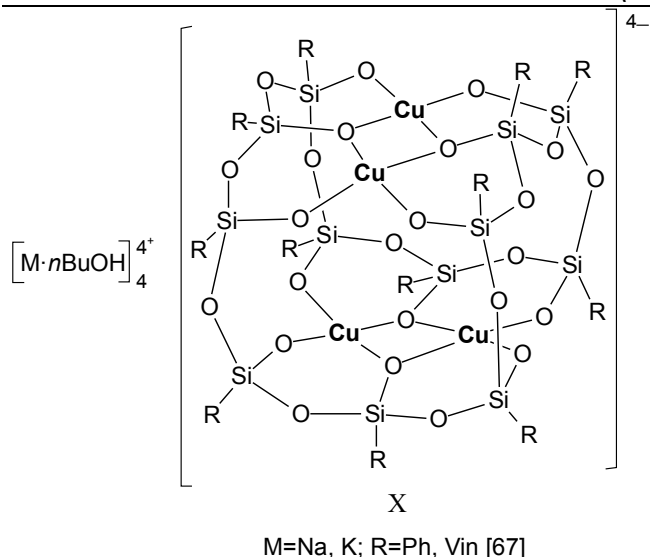
VIII

M=Ta [61], Ti [62], Zr [63], Hf [64],
Ta[61]; M'=Na, Li; L=Py



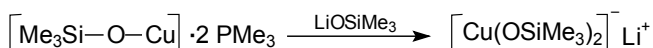
IX

M=Al [65], Ga, In [66]; M'=Li, Na;
R=2,6-*i*Pr₂C₆H₃N(SiMe₃); R'=Me, Et

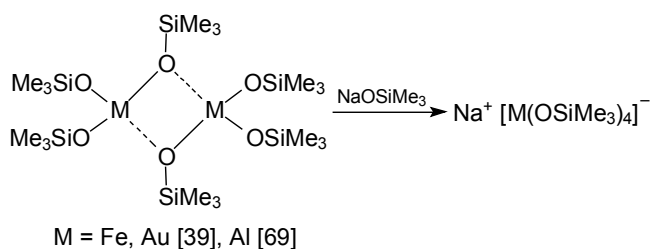


Строение координационного центра для МОС с силанолят-анионами описывается рассмотренными ранее двумя полиэдрами — тригональной пирамидой и тетрагональной бипирамидой. Для этих соединений характерно заполнение координационной сферы металла с неизменным участием двух основных лигандов — силосанолят-аниона и кислорода металлосилоксанового фрагмента. Совместное рассмотрение показанных структур позволяет отметить еще одну закономерность. Стабилизирующее действие силосанолят-аниона проявляется при мольном соотношении $\text{SiO}^-/\text{M}_{\text{перех}} \geq 1$.

Координирующие свойства силосанолят-аниона так высоки, что он способен вытеснить из координационной сферы металла не только *n*-донорный лиганд [44]



но и классический для МОС лиганд — кислород металлосилоксанового фрагмента [38, 39, 69]:



Эффект торможения перегруппировки силанолят-анионами полностью воспроизводится также на ПМОС [70].

Помимо рассмотренных случаев, когда перегруппировка сдерживается благодаря образованию координационных узлов, организованных соответствующим образом, существуют и другие способы торможения этого процесса. Для ПМОС, полученных на основе хелатированных соединений переходных металлов, перегруппировка не наблюдается [71, 72]; кроме того, проведение обменной реакции в среде высокополярных растворителей (например, ДМСО) позволяет заметно снизить влияние перегруппировки [73], при этом можно пола-

гать, что молекулы ДМСО, координируя атомы металла, затрудняют образование переходного комплекса.

Примеры глубокого протекания перегруппировки

В отличие от рассмотренных выше индивидуальных МОС, где влияние природы металла (переходный—непереходный) несколько замаскировано, у ПМОС протекание перегруппировки в том случае, когда М — переходный металл, наблюдается более отчетливо. Если реализация рассмотренных выше вариантов торможения перегруппировки затруднена, то процесс может быть обнаружен, как было упомянуто ранее, по результатам фракционирования. Однако можно подобрать условия проведения реакции (прежде всего, соотношение растворителей) таким образом, когда один из продуктов перегруппировки, обедненный или обогащенный металлом, выводится из сферы реакции из-за потери растворимости. В этом случае перегруппировку можно наблюдать в реакционной среде, не проводя фракционирования. В зависимости от состава реакционной среды возможно наблюдать два различных процесса — выделение из реакционной среды труднорастворимых кристаллических органосилсесквиоксанов $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, не содержащих металла [74, 75] (схема 7), или труднорастворимых фракций с повышенным содержанием металла (табл. 2) [70].

Таблица 2

Результаты перегруппировки ПМОС $[(\text{PhSiO}_{1.5})_a(\text{MO}_{n/2})_m]$

М	Ожидаемое значение M/Si	Экспериментально найденное M/Si	
		соединение, обогащенное металлом	соединение, обедненное металлом
Fe	0,33	0,64	0,18
Co	0,5	0,71	0,43
Ni	0,5	0,59	0,31
Cu	0,5	0,58	0,43

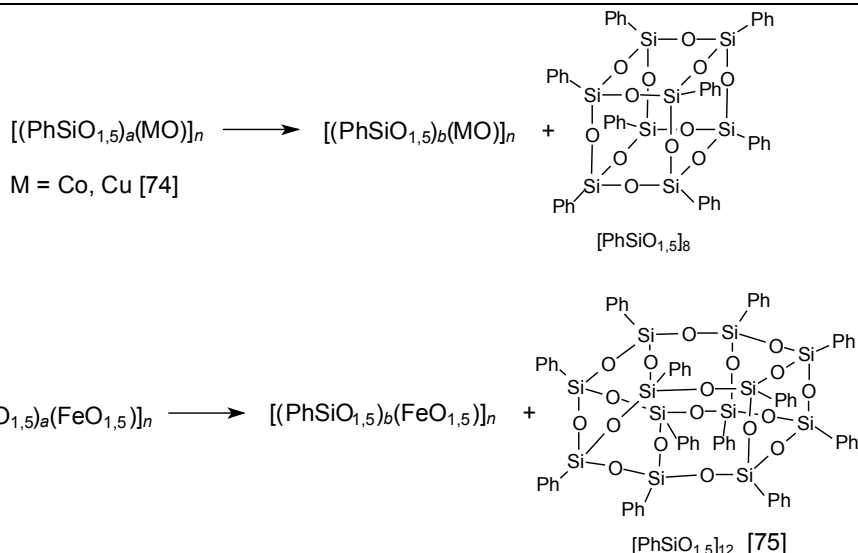


Схема 7

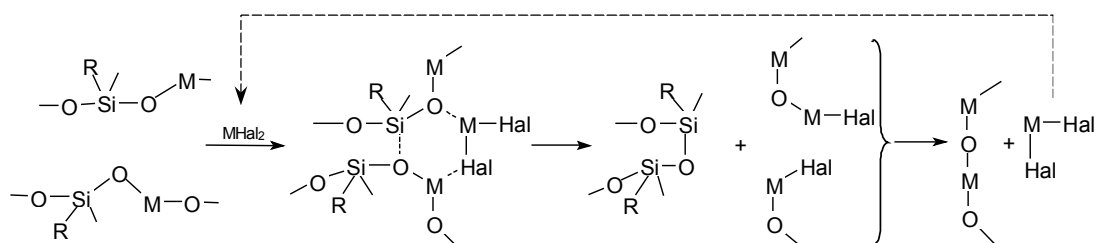
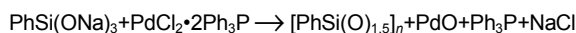
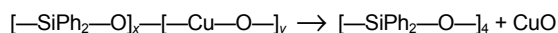


Схема 8

В отдельных случаях процесс проходит до полного удаления металла в форме оксида из силоксановой цепи [76, 77]:



Установлено также, что быстрое протекание перегруппировки в сторону образования соединений, обогащенных металлом, наблюдается в присутствии кислот Льюиса, в данном случае галогенидов металлов [70]. При этом перегруппировка предположительно проходит через образование шестичленного переходного комплекса (схема 8).

Таким образом, перегруппировка МОС, приводящая в предельном случае к выведению металла в форме оксида из силоксановой матрицы, имеет общий характер, прослеживается на большом числе объектов независимо от структуры силоксановой цепи. Наиболее эффективный способ торможения перегруппировки — введение в состав МОС силанолят-анионов.

Металлосиликаты

По существу, ПМОС — это органообрамленные металлосиликаты.

Насколько все закономерности, найденные для ПМОС, применимы к неорганическим металлосиликатам? Для ответа на этот вопрос следует обратиться к тем экспериментам, которые провела сама Природа, поскольку именно силикаты составляют 75% массы

земной коры. По образному сравнению академика В.И. Вернадского, их роль в минеральном мире сходна с той, которую играют белки в органическом мире.

Литосфера имеет переменную толщину — под океанами 5—10 км, на равнинах 30—40 км, в горных областях до 60 км [78]. Непосредственному активному исследованию в настоящее время доступна глубина немногим более 17 км (сверхглубокое бурение), с больших глубин (приблизительно 60 км) информацию приносят вулканические извержения, однако основные данные накоплены минералогией и наукой о рудных месторождениях.

Минералы земной коры делятся на три основные группы.

1. Осадочные породы, которые возникли под действием атмосферных факторов — воды, CO₂, кислорода; среди них заметную долю составляют карбонаты (известняки и доломиты) и сульфаты (гипсы).

2. Метаморфические горные породы, ранее образованные как осадочные или как магматические и претерпевшие изменение в недрах Земли под действием глубинных реагентов, температуры и давления.

3. Магматические горные породы, образовавшиеся из расплавленной жидкой массы при ее застывании и кристаллизации. Они в свою очередь делятся на два основных типа: эффузивные (вулканические), застывшие на земной поверхности в результате выхода магмы, и интрузивные (глубинные), застывшие в толще земной коры.

Определяя круг рассматриваемых объектов, сосредоточим внимание преимущественно на тех минералах,

Таблица 3

Распространенность переходных элементов в литосфере

Элемент	Fe	Ti	Mn	Cr	Zr	V	Ni	Cu	Co
Содержание, % от массы литосферы (кларк)	5,08	0,44	0,09	0,0200	0,0160	0,0110	0,0080	0,0045	0,0023

которые в соответствии с условиями их образования в меньшей степени подверглись действию внешних реагентов и претерпели изменения главным образом в результате внутримолекулярных перегруппировок. Это прежде всего магматические породы и та группа метаморфических пород, которая формировалась при кристаллизации застывающих магматических расплавов (гипогенные минералы).

При выборе круга рассматриваемых химических элементов отойдем от принятой в геохимии классификации, предложенной В.М. Гольдшмидтом [78], согласно которой химические элементы литосферы разделены на литофильные, халькофильные и сидерофильные, что отражает их совместное присутствие в минералах. Поскольку в данном случае нас интересуют химические свойства элементов, воспользуемся классификацией, предлагаемой Периодической системой. Сосредоточим внимание на переходных элементах, которые согласно геохимической классификации разделены на три указанные выше группы, но в Периодической системе объединены общим термином *d*-элементы. Именно для них, как было показано ранее, наиболее отчетливо наблюдается упомянутая перегруппировка; возьмем для рассмотрения девять наиболее распространенных элементов (табл. 3).

Наиболее распространенным из этих элементов в литосфере является железо, его высокое содержание в литосфере позволяет предположить, что именно с ним могли реализоваться все варианты возможных превращений.

Все минералы (табл. 4, 5) сгруппированы в соответствии с особенностями их состава, генезис и параметры кристаллической структуры при этом не учитывались (состав минералов взят из работы [79]).

Вначале рассмотрим минералы, представляющие собой силикаты исключительно переходных металлов (табл. 4).

Таблица 4

Силикаты переходных элементов

Минерал	Состав
Браунит	Mn[SiO ₃]•3Mn ₂ O ₃
Диоптаз	Cu ₆ [Si ₆ O ₁₈]•6H ₂ O
Фаялит	Fe ₂ [SiO ₄]
Хризаколла	Cu[SiO ₃]•2H ₂ O
Циркон	Zr[SiO ₄]

Заметно большее количество переходных элементов сосредоточено в простых оксидах и смешанных оксидах — шпинелях (табл. 5), некоторые из них, например магнетит, присутствуют в земной коре в заметном количестве (≥ 0,1%).

Необходимо отметить, что большие количества переходных металлов сосредоточены также в сульфидах, однако здесь они не рассмотрены.

При сопоставлении числа минералов, приведенных в табл. 4 и 5, отчетливо видно сходство с закономерностями, которые обнаружены при рассмотрении особенностей поведения МОС, содержащих переходные элементы. Именно они необычайно склонны к перегруппировке, приводящей к выделению металла из силикатной матрицы в форме оксида.

Важно подчеркнуть, что не все оксиды переходных элементов, присутствующие в литосфере, могут слу-

Таблица 5

Оксиды и шпинели

Простые оксиды		Шпинели			
минерал	состав	минерал	состав	минерал	Состав
Анализ	TiO ₂	Биксбиит	(Mn ^{III} , Fe ^{II}) ₂ O ₃	Моттрамит	(Cu ^{II} , Pb ^{II}) ₅ (VO ₄) ₂ (OH) ₄
Бадделейт	ZrO ₂	Вольфрамит	(Mn, Fe)WO ₄	Перовскит	(CaTi ^{IV})O ₃
Брукит	TiO ₂	Гюбнерит	(Fe, Mn)[WO ₄]	Пирофанит	(Ti ^{IV} Mn ^{II})O ₃
Гематит	Fe ₂ O ₃	Железистая шпинель	(FeAl ₂)O ₄	Тапиолит	Fe ^{II} (Ta, Nb) ₂ O ₆
Куприт	Cu ₂ O	Ильменит	(Ti ^{IV} Fe ^{II})O ₃	Танталит	(Fe, Mn)(Ta, Nb) ₂ O ₆
Молибдит	MoO ₃	Колумбит	(Nb ₂ VFe ^{II})O ₆	Титаномагнетит	[(Fe ^{IV} Fe ^{III}), Ti ₂ ^{IV}]O ₄
Пирролизит	MnO ₂	Крокоит	PbCrO ₄	Титанистый железняк	FeTiO ₃
Тенорит	CuO	Магнезиоферрит	(MgFe ₂ ^{III})O ₄	Туранит	Cu ^{II} (VO ₄) ₂ (OH) ₄
		Магнезиохромит	(MgCr ₂ ^{III})O ₄	Ульвешпинель	(Ti ^{IV} Fe ^{II})O ₄
		Магнетит	(Fe ^I Fe ₂ ^{III})O ₄	Ферберит	(Fe, Mn)[WO ₄]
		Магнохромит	(Mg, Fe ^{II})Cr ₂ ^{III} O ₄	Хромит	(Cr ₂ ^{III} Fe ^{II})O ₄
				Хромшпинелид	(Mg, Fe)(Cr, Al, Fe, Ti) ₂ O ₄

жить подтверждением предложенной гипотезы. Например, анатаз и брукит (TiO₂) входят в состав исключительно метаморфических пород, в то время как рутил (TiO₂) возникает в результате процессов выветривания титаносиликатов в верхних слоях земной коры. Таким образом, можно предположить, что из трех упомянутых соединений именно анатаз и брукит являются продуктами рассматриваемой перегруппировки и потому включены в рассмотрение. По той же причине в табл. 5 приведен пиролюзит (MnO₂), но не упомянуты манганит, гусманит и псиломелан.

Нельзя не отметить, что геохимики достаточно давно обнаружили рассматриваемое явление. Еще в начале XX столетия В.И. Вернадский писал: «...здесь (в глубинных слоях литосферы) мы встречаемся с перегруппировкой химических соединений, идущей в твердой среде...» [80]. Невольно хочется подчеркнуть в цитате термин «перегруппировка», неоднократно упоминавшийся в первой части этого обзора применительно к МОС. Там же [80] В.И. Вернадский обращает внимание на процессы образования кварца из сложных соединений: «...мы наблюдаем больше процессов, ведущих к его (кварца) образованию, чем к его исчезновению, переходу в другие типы соединений».

В ряде случаев геохимия обобщенно упоминает те превращения, которые находятся в центре внимания данного обзора. Например, указывают, что гематит (Fe₂O₃) является составной частью кислых магм, выпадая в виде микроскопических пластинок. Примечательно, что в метаморфических породах встречаются гематит и магнетит, образующие сплошные пласты совместно с кварцем.

Представленные данные позволяют предположить, что переходные элементы, упомянутые в табл. 5, в определенный момент входили в состав силикатов. Такое допущение основано прежде всего на том, что мольный избыток кремния и кислорода в литосфере в сравнении с содержанием переходных элементов громадный; кроме того, все упомянутые элементы не были разделены в пространстве, поскольку кремний в виде примесей присутствует буквально всюду, в том числе и в шпинелях, и потому потенциально он всегда доступен для возможных взаимодействий с подходящим реагентом. Помимо этого, всегда есть определенная вероятность

того, что кислые (диоксид кремния) и основные оксиды (оксиды металлов) прореагируют (в данном случае имеется в виду кислотно-основная шкала, используемая в неорганической химии, она отличается от той, что принята в геохимии, где состав силикатов классифицируется по содержанию SiO₂ от ультраосновных <40% SiO₂ до ультракислых >75% SiO₂). Образование силикатов переходных металлов представляется вполне очевидным также и потому, что они реально существуют в земной коре в виде конкретных соединений (см. табл. 4).

Разделение силикатов металлов на составляющие оксиды могло протекать при высокой температуре и давлении в твердой фазе; при этом фактором, сдвигающим равновесие, был процесс разделения фаз. Несомненно, что такое превращение было достаточно длительным. По существу, подобная перегруппировка аналогична той, что была рассмотрена ранее в разделе «Примеры глубокого протекания перегруппировки».

Современная геохимия представляет собой масштабное, детально разработанное учение о процессах формирования минералов, включающее в себя фундаментальные теоретические представления (понятия о парагенетических ассоциациях, процессах миграции и др.) совместно с обширным экспериментальным материалом по взаимопревращениям минералов и синтезу искусственных систем. В частности, физико-химическая миграция элементов в соответствии с концепцией В.М. Гольдшмидта, примененная, например, к силикатным расплавам, предполагает изоморфное замещение одних ионов другими, имеющими близкое значение ионного радиуса. Тем не менее можно предположить, что некоторые процессы перемещения ионов не могут быть исчерпывающим образом описаны в рамках существующих схем.

В данном случае использование представлений, развитых в химии МОС, может оказаться результативным для объектов, содержащих переходные элементы. При рассмотрении таких превращений мы, по существу, получаем чисто химические ответы на вопросы — как это происходит и почему.

Подтверждение правильности такого подхода мы находим при переходе к смешанным металлосиликатам, содержащим не только переходные элементы, но и щелочные металлы (табл. 6). В табл. 6 ионы щелочных

Таблица 6

Смешанные металлосиликаты, содержащие щелочные металлы

Минерал	Состав
Акмит	NaFe[Si ₂ O ₆]
Биотит	K(Mg, Fe ^{II}) ₃ [AlSi ₃ O ₁₀](OH, F) ₂
Вадеит	K ₂ Zr[Si ₃ O ₉]
Глауконит	KFe ₂ ^{III} [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂
Железный лепидолит	KLiFe ^{II} Al[AlSi ₃ O ₁₀](OH, F) ₂
Казаковит	Na ₆ MnTi[Si ₆ O ₁₈]
Крокидолит-асбест	Na ₄ (Mg, Fe ^{II}) ₆ Fe ^{III} [Si ₄ O ₁₁] ₄
Рибекит	Na ₂ (Mg, Fe ^{II}) ₃ Fe ^{III} [Si ₄ O ₁₁] ₂ (OH, F) ₂
Турмалин	(Na, Ca)(Mg, Fe, Li) ₃ Al ₆ [Si ₆ O ₁₈][BO ₃] ₃ (OH) ₄
Циннвальдит	KLi(Mg, Fe ^{II})Al[AlSi ₃ O ₁₀](OH, F) ₂
Шерл	(Na, Ca)(Mg, Fe, Li) ₃ Al ₆ [Si ₆ O ₁₈][BO ₃] ₃ (OH) ₄
Эгирин	NaFe[Si ₂ O ₆]
Цирсианит	Na ₆ CaZr[Si ₆ O ₁₈]

металлов подчеркнуты одной чертой, а переходных элементов — двумя. Некоторые из приведенных в табл. 6 силикатов относятся к весьма распространенным группам минералов (слюды, асбесты, пироксены), содержание которых в земной коре весьма значительно (1,5—4%).

Существование большого числа минералов такого типа подтверждает вторую закономерность химии МОС — стабилизацию координационной сферы переходного металла силоксанолят-анионом.

Помимо рассмотренных существует еще несколько крупных групп минералов, которые как бы не попадают в рамки выведенных закономерностей. Их отличительный признак — присутствие совместно с переходным элементом кальция или магния (табл. 7).

Некоторые металлосиликаты, представленные в табл. 7, относятся к крупным группам магматических и метаморфических горных пород (пироксены, оливины, гранаты). Содержание в литосфере некоторых из представленных в табл. 7 минералов (авгит, гиперстен, оливин) значительно (1,5—3%).

Можно допустить, что атомы металлов второй группы в силикатных системах поставляют стабилизирующие силоксанолят-анионы, как бы играя роль щелочных металлов. В данном случае химия МОС не дает экспериментального подтверждения, поскольку в литературе аналогичные по составу соединения не описаны. Подтвердить гипотезу, вероятно, смогут специально поставленные в будущем эксперименты. Тем не менее представленные данные позволяют сформулировать косвенный довод в пользу предложенного объяснения. Ранее при рассмотрении состава МОС было отмечено, что надежная стабилизация координационного центра возникает при атомном отношении щелочной металл/переходный металл не менее единицы. Состав некоторых минералов, приведенных в табл. 6, показывает, что в ряде случаев это отношение заметно ниже, однако если учесть дополнительное присутствие в этих минералах элементов второй группы, то указанное соотношение окажется равным или выше необходимого значения. Все это может служить указанием на то, что стабилизирующие силоксанолят-анионы возникают из-за присутствия элементов как первой, так и второй группы.

Допустимые пределы аналогий

Сопоставление МОС и природных силикатов в данном обзоре затрагивало в основном реакцию перегруппировки, строение координационных центров поливалентных металлов и состав элементоорганических и неорганических веществ. Расширять аналогии далее, сравнивая строение этих двух классов веществ, вероятно, следует с осторожностью. Принципиальное отличие МОС от их природных аналогов состоит в том, что формирование МОС осуществляется методами элементоорганической химии, что приводит к образованию структур, представляющих собой, по существу, органиообразованные фрагменты металлосиликатов. Они образуют молекулярные кристаллы, в которых отдельные молекулы, заполняющие элементарную ячейку, не связаны между собой химическими связями. В отличие от МОС силикаты представлены преимущественно ионными кристаллами, в которых кремнийкислородные тетраэдры образуют анионы бесконечной протяженности [81] (за исключением соединений, образующих неразветвленные изолированные циклы, как например, бенитоит). Сопоставление параметров строения сходных по составу молекул, принадлежащих к разным классам соединений, могут оказаться мало результативными.

Существенные различия возникают также при рассмотрении той основной движущей силы перегруппировки, которая постоянно находилась в центре внимания в данном обзоре. Суть этих различий становится очевидной при анализе некоторых фундаментальных положений химии кремнийорганических соединений.

Как было сказано ранее, атом кислорода в силоксановом фрагменте имеет исключительно низкую основность [34—36]. Это свойство также отчетливо проявляется в том, что координационные комплексы с участием этого атома очень редки и нестабильны. Наблюдаемое явление долгое время объясняли эффектом $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения, предполагающего перекрывание вакантных $3d$ -орбиталей кремния и $2d$ -орбиталей кислорода. Позже такое объяснение было отвергнуто, поскольку не соответствовало выводам, следующим из сопоставления энергетических параметров орбиталей. Принятая в

Таблица 7

Смешанные металлосиликаты, содержащие металлы второй группы

Минерал	Состав	Минерал	Состав
Авгит	$\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Al})[(\text{Si, Al})_2\text{O}_6]$	Иолит	$(\text{Mg, Fe})_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$
Аксинит	$\text{Ca}_2(\text{Fe, Mn})\text{Al}_2[\text{BO}_3](\text{OH})$	Оливин	$(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$
Андрадит	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$	Орлец	$\text{CaMn}_4[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$
Бенитоит	$(\text{Ba, Ti})\text{Si}_3\text{O}_9$	Ортопироксен	$(\text{Mg, Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$
Браннерит	$(\text{Ca, Th, U}^{\text{IV}}, \text{Fe}^{\text{II}})_3(\text{Ti, Si})_5\text{O}_{16}$	Ортит	$(\text{Ca, Ce})_2(\text{Al, Fe})_3(\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{O}$
Браунит	$(\text{Ca, Mg, Mn}^{\text{II}})_2(\text{Mn}^{\text{IV}}, \text{Si})\text{O}_4$	Родонит	$\text{CaMn}_4[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$
Вермикулит	$(\text{Mg, Fe})_3(\text{OH})_2[(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}]4\text{H}_2\text{O}$	Уваровит	$\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$
Гарниерит	$(\text{Mg, Ni})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$	Хлорит	$(\text{Mg, Al, Fe})_{12}[(\text{Si, Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_{16}$
Геденбергит	$\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Хризолит	$(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$
Гиперстен	$(\text{Mg, Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Шамозит	$(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Mg, Al})_6[(\text{Al, Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH, O})_8$
Идокраз	$\text{Ca}_{10}\text{Al}_4(\text{Mg, Fe})_2(\text{OH, F})_4[\text{SiO}_4]_5[\text{Si}_2\text{O}_7]$	Эпидот	$\text{Ca}_2(\text{Fe, Al})_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$

настоящее время концепция [82, 83] объясняет наблюдаемые свойства силоксановой связи иным образом: связи Si—C более диффузны, чем связи C—C, поскольку задействованы орбитали третьего уровня, вследствие чего поляризуемость таких связей близка к той, что наблюдается у π -связей с участием элементов второго периода [84, 85]. В результате становится возможным перекрывание разрыхляющих молекулярных орбиталей с p -орбиталями кислорода. При переходе к силикатам, не содержащим органических групп у кремния, происходит некоторое повышение основности кислорода. Это же обстоятельство является одной из причин адсорбционной способности силикагеля [86], определившей его широкое использование в хроматографии, а также для процессов адсорбционной очистки в некоторых промышленных производствах.

Примечательно, что концепция d_{π} — p_{π} -сопряжения в определенное время допускалась (не столь широко, как это наблюдалось в кремнийорганической химии) при обсуждении строения силикатов [87]. В отличие от кремнийорганической химии, где она привлекалась чаще всего для объяснения химических свойств, в химии силикатов ее применение позволяло удачно объяснить экспериментально найденные особенности структурных параметров силикатов. Позже были найдены иные объяснения экспериментальным результатам с использованием геометрии разрыхляющих орбиталей [88, 89].

Основные выводы обзора можно сформулировать следующим образом. Низкая основность силоксановых атомов кислорода в МОС придает реакции перегруппировки высокую «контрастность», в отличие от металло-силикатов, где протекание аналогичной реакции в той или иной степени замаскировано. Таким образом, МОС предоставляют возможность моделировать некоторые процессы, которые происходили в земной коре, позволяя проводить превращения с высокой скоростью в органических растворителях.

Основной моделируемый процесс — перегруппировка, в результате которой вначале образуется соединение, обогащенное металлом, а в заключительной стадии происходит удаление металла из силоксановой матрицы в форме оксида. Второй рассматриваемый аспект — торможение перегруппировки силоксанолят-анионами. Можно полагать, что рассмотренные явления выходят за рамки кремнийорганической химии и могут быть приложены к описанию некоторых геохимических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов С.Н. Успехи химии, 1959, т. 28, с. 63.
2. Суворов А.Л., Спасский С.С. Там же, 1959, т. 28, с. 1267.
3. Schmidbaur H. Angew. Chem., 1965, Bd. 77, S. 206.
4. Schindler F., Schmidbaur H. Ibid., 1967, Bd. 79, S. 697.
5. Bradley D.C. Coordin. Chem. Rev., 1967, № 2, p.299.
6. Борисов С.Н., Воронков М.Г., Лукевиц Э.Я. Кремнийэлементорганические соединения. Л.: Химия, 1966, 542 с.
7. Coates G.E., Aylett B.I., Green L.H. Organometallic compounds. Groups IV and V. L.: Methuen and Co.Ltd., 1979, 521 p.
8. Воронков М.Г., Малетина Е.А., Роман В.К. Гетеросилоксаны. Новосибирск: Наука, 1984, 143 с.
9. Andrianov K.A., Zhdanov A.A. J. Polymer Sci., 1958, v. 30, № 121, p. 513.
10. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1962, 327 с.
11. Жданов А.А., Левицкий М.М. В кн.: Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. Под ред. В.В. Коршака. М.: Наука, 1988, с. 143—231.
12. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1973, 400 с.
13. King L., Sullivan A. Coord. Chem. Rev., 1999, v. 189, p. 19.
14. Murugavel R., Voigt A., Walawalkar M., Roesky H. Chem. Rev., 1996, v. 96, p. 2205.
15. Okawara R. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 1342.
16. Ghosh A. J. Chem. Soc., 1962, p. 403.
17. Greiser Th. Chem. Ber., 1978, Bd. 3, S. 3360.
18. Gaffney Ch., Harrison Ph., King T. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1980, v. 24, p. 1251.
19. Фридман Л.И., Хрусталева Е.Л., Суворов А.Л. Ж. общ. химии, 1986, т. 56, в. 9, с. 2103.
20. Воронков М.Г., Власенко С.В., Витковский В.Ю., Юздрина С.М. Металлоорг. химия, 1989, т. 2, с. 310.
21. Schmidt, V. Schmidbaur H. Angew. Chem., 1959, Bd. 71, S. 220.
22. Brandes D., Blaschette A. J. Organomet. Chem., 1973, v. 49, p. 6.
23. Brandes D., Blaschette A. Ibid., 1974, v. 73, p. 217.
24. Klein H., Karsch H. Chem. Ber., 1975, Bd. 108, S. 944.
25. Андрианов К.А., Жданов А.А. Докл. АН СССР, 1957, т. 114, № 5, с. 1005.
26. Жданов А.А., Андрианов К.А., Левицкий М.М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 2, с. 395.
27. Жданов А.А., Андрианов К.А., Левицкий М.М. Высокомолекул. соед., Сер. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2264.
28. Жданов А.А., Левицкий М.М., Шилклопер О.Ю. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, № 4, с. 958.
29. Жданов А.А., Левицкий М.М., Дьяконов А.Ю. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1990, № 11, с. 2512.
30. Левицкий М.М., Арутюнян А.Р., Завин Б.Г. и др. Там же, 1999, № 9, с. 1691.
31. Levitsky M.M., Arutyunyan A.R., Buchachenko A.L., Zavin B.G. XI Int. Symp. on Organosilicon Chemistry, September 1-6, 1996, University Montpellier II, France, Abstracts, PA 42.
32. Жданов А.А., Андрианов К.А., Левицкий М.М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 2, с. 395.
33. Воронков М.Г., Дейч А.Я. Ж. структ. химии, 1964, с. 482.
34. Huggins C. J. Phys. Chem., 1961, Bd. 65, S. 1881.
35. Четверикова В.А., Гриценко А.С., Коган В.А. и др. Ж. общей химии, 1970, т. 40, с. 1285.
36. Horak M., Bazant V., Chvalovsky V. Collect. Czech. Chem. Commun., 1960, v. 25, p. 2822.
37. Schmidbaur H. Chem. Ber., 1963, Bd. 96, S. 2696.
38. Schmidbaur H., Richter W. Ibid., 1974, Bd. 107, S. 2427.
39. Schmidbaur H., Bergfeld M. Inorg. Chem., 1966, Bd. 5, S. 2069.
40. Schmidbaur H., Armer B., Bergfeld M. Z. Chem., 1968, Bd. 8, S. 254.
41. Mootz D., Zinnius A., Bottcher B. Angew. Chem., 1969, Bd. 81, S. 398.
42. Schindler F., Schmidbaur H., Kruger U. Ibid., 1965, Bd. 77, S. 865.
43. Schmidbaur H., Bergfeld M., Schindler F. Z. Anorg. Allg. Chem., 1968, Bd. 363, S. 73.
44. Schmidbaur H., Adlkofer J., Shiotani A. Chem. Ber., 1972, Bd. 105, S. 3389.
45. Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т., Левицкий М.М., Жданов А.А. Ж. структ. химии, 1986, т. 27, № 6, с. 120.
46. Bonamico M., Dessy G. J. Chem. Soc., Ser. A, 1968, p. 291.
47. Baxter I., Darr J., Drake S., Hursthouse M. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1997, p. 2875.

48. Darr J., Drake S., Williams D., Slawin A. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1993, p. 866.
49. Gosnik H., Roesky H., Schmidt H., Noltemeyer M. Organometallics, 1994, v. 13, p. 3420.
50. Levitsky M.M., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A. e. a. J. Organomet. Chem., 1991, v. 401, p. 199.
51. Igonin V.A., Shchegolikhina O.I., Lindeman S.V. e. a. Ibid., 1992, v. 423, p. 351.
52. Щеголихина О.И., Жданов А.А., Игонин В.А. и др. Металлоорг. химия, 1991, т. 4, № 1, с. 74.
53. Овчинников Ю.Э., Жданов А.А., Левицкий М.М. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, № 5, с. 1206.
54. Motevalli M., Shah D., Shah S., Sullivan A. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1994, p. 2427.
55. Motevalli M., Sanganee M., Savage P. e. a. Ibid., 1993, p. 1132.
56. Hursthouse M., Mazid M., Motevalli M. e. a. J. Organomet. Chem., 1990, v. 381, p. 43.
57. Hursthouse M., Motevalli M., Sanganee M., Sullivan A. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1991, p. 1709.
58. Lorenz V., Fischer A., Jacob K., Bruser W. Ibid., 1998, p. 2217.
59. Motevalli M., Shah D., Shah S., Sullivan A. Organometallics, 1994, v. 13, p. 4109.
60. Abrahams I., Motevalli M., Shah S., Sullivan A. J. Organomet. Chem., 1995, v. 492, p. 99.
61. Abrahams I., Motevalli M., Shah D. e. a. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1993, p. 1514.
62. Lazelli M., Motevalli M., Shah S. e.a. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1996, p. 1449.
63. Hossain M., Hursthouse M., Ibrahim A. e. a. Ibid., 1989, p. 2347.
64. Motevalli M., Shah D., Sullivan A. Ibid., 1993, p. 2849.
65. Montero M., Voigt A., Teichert M. e. a. Angew. Chem., 1995, Bd. 107, S. 2761.
66. Voigt A., Murugavel A., Parizini E., Roesky H. Ibid., 1996, Bd. 108, S. 823.
67. Игонин В.И., Линдемман С.В., Стручков Ю.Т. и др. Металлоорг. химия, 1991, т. 4, с. 1355.
68. Игонин В.И., Линдемман С.В., Стручков Ю.Т. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1993, с. 752.
69. Schmidbauer H. Chem. Ber., 1964, Bd. 97, S. 469.
70. Жданов А.А., Бучаченко А.Л., Дьяконов А.Ю., Левицкий М.М. Тез. докл. V Всес. конф. по металлоорганической химии. Рига, Юрмала, 1991, с. 151.
71. Chanashvili L., Michajlov M., Pitschadse S. Acta Polymerica, 1984, v. 35, № 2, p. 181.
72. Шапкин Н.П., Щеголихина Н.А., Быков В.Т. Высокомолекул. соед., Сер. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 120.
73. Воронков М.Г., Алковский А.В., Золотарь Г.Я. Докл. АН СССР, 1985, т. 281, № 4, с. 858.
74. Жданов А.А., Левицкий М.М., Шилклопер О.Ю. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, № 4, с. 958.
75. Шкловер В.Е., Овчинников Ю.Э., Стручков Ю.Т. и др. Металлоорг. химия, 1988, т. 1, № 6, с. 1273.
76. Hornbaker E., Conrad F. J. Org. Chem., 1959, v. 24, p. 1858.
77. Левицкий М.М., Карпиловская Н.В., Гаврилова А.Н. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1996, № 3, с. 782.
78. Ферсман А.Е. Избранные труды. Геохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955, т. 1—2, 798 с.
79. Минералы и горные породы. Под ред. Т.Б. Здорик, В.В. Матиас, И.Н. Тимофеева. М.: Мысль, 1970, 339 с.
80. Вернадский В.И. Минералогия. М.: Печатня С.П. Яковлева, 1910, 526 с.
81. Либау Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988, 410 с.
82. Бочвар Д.А., Гамбарян Н.П., Эпштейн Л.М. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1316.
83. Бочвар Д.А., Гамбарян Н.П. Арм. хим. ж., 1984. т. 37, № 10, с. 624.
84. Schmidt H., Sweig A., Mathey F., Muller G. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 1287.
85. Bingham R. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 6743.
86. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982, т. 1, 412 с.
87. Cruickshank D. J. Chem. Soc., 1961, p. 5486.
88. Glidewel C. Inorg. Chem. Acta, 1977, v. 25, p. 77.
89. Glidewel C. Ibid., 1978, v. 29, p. 283.