

УДК 547.1'128

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ ХИМИИ ГЕТЕРОСИЛОКСАНОВ*

Г. Шмидбаур

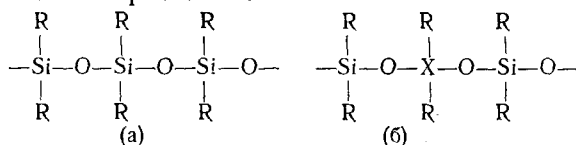
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2204
II. Силоксановая связь	2204
III. Гетеросилоксаны	2205

I. ВВЕДЕНИЕ

Большие успехи синтеза полимеров на основе силоксанов явились основанием для удовлетворения возрастающих потребностей техники в неорганических полимерах путем модифицирования силоксанов. Однако исследования в области полимеров — аналогов силоксанов — проводились несистематично и без достаточной теоретической базы, поэтому успехи здесь пока что невелики, как отмечено в опубликованных за последнее время монографиях по неорганическим полимерам^{1,2}.

Модифицированные силоксановые полимеры можно разделить на два типа: первые, в которых изменены лишь остатки R, связанные с силоксановой цепью (а) и вторые, — с более глубокими изменениями непосредственно в силоксановой цепи за счет введения в структуру гетероатомов в виде квазисиликатных вставок (б). Это происходит, например, при замещении кислорода на азот³ или серу или вообще при замене атома кремния любым элементом X. Вещества типа (б) объединяются общим названием гетеросилоксаны:



Основные исследования по гетеросилоксанам были выполнены под руководством Андрианова⁴, Брэдли^{1,5} и Воронкова⁶.

Существенного прогресса в установлении свойств гетеросилоксанов можно было ожидать только при более глубоком изучении свойств связей. Поскольку исследования более или менее регулярно построенных полимеров позволяют выявить только отдельные детали проблемы, первая задача состояла в том, чтобы получить такие низкомолекулярные модели веществ, в которых имелись бы все структурные единицы и составные части, из которых позднее были бы построены большие молекулы и полимеры⁷. В данном обзоре обобщены результаты, полученные при разработке этой проблемы.

II. СИЛОКСАНОВАЯ СВЯЗЬ

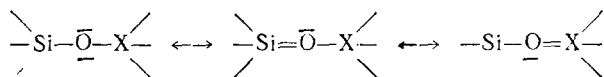
До рассмотрения структур и поведения связей Si—O—X в гетеросилоксанах следует обсудить характер дисилоксановой связи Si—O—Si.

Необычная термическая и химическая стабильность кварца и многих силикатов позволяла уже ранее предполагать особое поведение связи

* Сокращенный перев. с немецкого В. П. Милешкевича и С. Н. Борисова из Angew. Chem., 77, 206 (1965).

Si—O—Si. Это позднее было подтверждено устойчивостью силоксанов. По энергиям связей и силовым константам, а также атомным расстояниям и валентным углам структура Si—O—Si является поразительно мало поляризованной гомеоплярной системой связей с необычайно высокой π -составляющей⁸. Широко известная концепция $d_{\pi}p_{\pi}$ или $(p \rightarrow d)\pi$ усиления Si—O σ -связи неоднократно подтверждалась теоретическими расчетами^{9, 10}. Хотя эта точка зрения является лишь одной из возможных для интерпретации эксперимента, она положена в данной работе в основу обсуждения проблемы связей родственных гетеросилоксанов.

Замена атома кремния в мостике Si—O—Si на гетероатом должна привести к значительному перераспределению валентных электронов, которое, в первую очередь, определяется электроотрицательностью и атомным радиусом заместителя X, а также наличием энергетически и пространственно доступных d -орбит атома X, за счет взаимодействия которых с p -орбитами мостикового кислорода, согласно концепциям теории молекулярных орбит, может происходить $d_{\pi}p_{\pi}$ усиление σ -связи. Основное состояние такой гетеросилоксановой структуры будет определяться вкладом граничных структур, которые можно изобразить так:

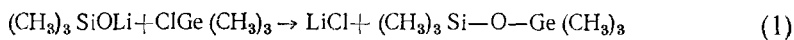


III. ГЕТЕРОСИЛОКСАНЫ

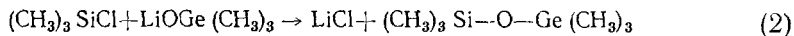
А. Германосилоксаны

Для модификации силоксановой основы гетероатомом сначала были предложены соседи кремния по периодической системе и прежде всего высшие гомологи. Большая часть исследований была сосредоточена на германо-, станно- и плумбосилоксанах.

1. *Получение.* Первые попытки получить германосилоксановый полимер согидролизом органогалогенсиланов и -германов не привели к успеху¹¹. Первый индивидуальный германосилоксан был получен двойным обменом органосилонолята с органогалогенгерманом¹²⁻¹⁴. Таким образом был получен просто и с высоким выходом по схеме (1) начальный член гомологического ряда:



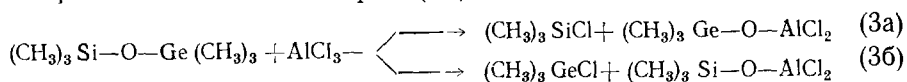
Это же соединение получено обратным путем:



Эти общие схемы позволили получить также высшие гомологи^{13, 14, 16, 17}. Соединения, имеющие ди-, три- или тетрафункциональные гетероатомы, являются моделями линейных и разветвленных полимеров на германосилоксановой основе.

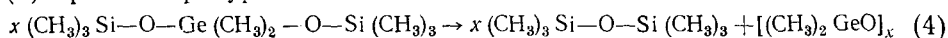
2. *Свойства.* Химическое поведение этих простейших гетеросилоксанов со связью Si—O—Ge ясно показывает, что германосилоксаны, по сравнению с силоксанами, химически менее устойчивы. Мостик Si—O—Ge как в кислот, так и в щелочной средах быстро гидролизуются, образуя силанол и германол. Изучение гетеролитического распада германосилоксанового мостика под действием хлористого алюминия показало, что центром реакции расщепления является связь Ge—O, которая и обуславливает более высокую, по сравнению со структурой Si—O—Si, реакционную способность¹⁸. Продуктами реакции являются исключительно триметилхлоргерман и триметилсилоксиалюминийди-

хлорид (3а), но не триметилхлорсилан и (до сих пор неизвестный) триметилгермоксислюминийдихлорид (3б):



По сравнению с силоксанами германосилоксаны также более активны в реакциях с кислотами Льюиса (SO_3 , CrO_3 , SeO_3 , POCl_3 и $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$ ^{19, 20}).

То, что введение атома германия увеличивает подвижность силоксанового мостика, подтверждается также пониженной термостабильностью германосилоксанов. Характерна, например, перегруппировка по схеме (4) при температуре выше 200°:



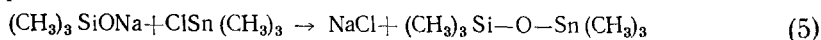
Образующиеся полигермоксаны содержат конечные силоксигруппы.

3. *Спектроскопические исследования.* В спектре протонного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) гексаметилгерманосилоксана сигнал протона триметилсилильной группы, по сравнению с сигналом гексаметилдисилоксана, отчетливо сдвинут в сторону больших силовых полей, что указывает на большую электронную плотность на фрагментах $\text{Si}-\text{O}$ ^{14, 21}. Это объясняется меньшей, чем для атома кремния, электроотрицательностью атома германия, а также уменьшением π -вклада в связь $\text{Ge}-\text{O}$, по сравнению со связью $\text{Si}-\text{O}$. И то и другое может привести к усилению связи $\text{Si}-\text{O}$. Эта интерпретация была подтверждена данными спектра ЯМР гексаметилдигермоксана. Замена атома кремния на атом германия привела, как и предполагалось, к сдвигу сигнала германил-радикала в область меньших силовых полей. Характерное уменьшение констант спин-спинового взаимодействия $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ и $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$ при переходе от дисилоксана к гексаметилгерманосилоксану соответствует изменению гибридизации атомов^{14, 21-23} и ведет, независимо от химического сдвига, к аналогичным выводам о повышенной полярности связи $\text{Ge}-\text{O}$ по сравнению со связью $\text{Si}-\text{O}$. Спектры высокого разрешения высших германосилоксанов также соответствуют этим данным.

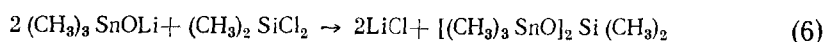
В ИК спектрах, как и можно было ожидать, валентные колебания $\text{Si}-\text{O}-\text{Ge}$ являются характеристичными. $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Ge})$ по сравнению с $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$, сдвинута в длинноволновую область и занимает среднее положение между $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ и $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Sn})$ ^{12, 14}. Изменение частот колебаний органических радикалов в сравнении с этим незначительно, но показывает отклонение от аналогичных значений «чистых» силоксанов или гермоксанов.

Б. Станносилоксаны

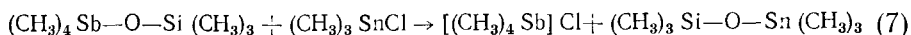
1. *Получение.* По сравнению с германосилоксанами, способы получения органостанносилоксанов и свойства связей в них описаны в литературе гораздо шире^{1, 2, 17, 24-27}. Первый член ряда станносилоксанов легко получается аналогично германосилоксанам^{12, 28}. Станносилоксаны гладко образуются при взаимодействии силанолатов щелочных металлов с органогалогенстанными²⁸.



После разработки простого способа получения станнолятов²⁹ была осуществлена реакция, обратная реакции (5):

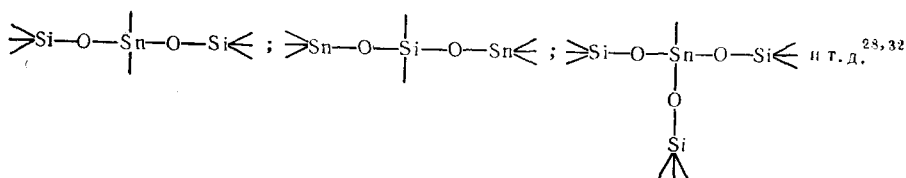


Другой метод основан на взаимодействии псевдосилолятов, например, гептаметилстибиосилоксана, с галогенстаннанами³⁰:

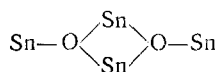


Получить гексаметилстанносилосилан согидролизом и переэтерификацией не удалось²⁷, однако таким методом удастся получать гексаалкилстанносилосиланы с длинными алкильными радикалами²⁷. Согидролиз триалкилхлорсиланов с диалкилдихлорстаннанами приводит не к простым станносилосиланам типа $(\text{R}_3\text{SiO})_2\text{SnR}_2$, а к станноксанам $\text{R}_3\text{SiO}-(\text{R}_2\text{Sn}-\text{O}-\text{SnR}_2-\text{O})_n-\text{SiR}_3$, имеющим концевые силоксигруппы. Структура этих олигомеров обстоятельно исследована^{27, 31}.

В последнее время, главным образом силанолитным методом, получен ряд фенилстанносилосиланов³². Табл. 1 (см. стр. 2216) охватывает типы станносилосиланов, в которых на основе $\text{Si}-\text{O}-\text{Sn}$ -структуры могут быть построены линейные или разветвленные полимеры:

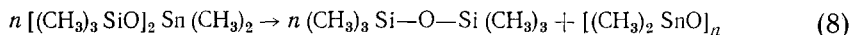


2. *Свойства.* Исследованные к настоящему времени станносилосиланы являются бесцветными, как правило, неприятно пахнущими токсичными соединениями, весьма летучими и легко кристаллизующимися. По определению молекулярных весов они мономерны, что противоположно данным для многих станноксанов, которые самопроизвольно олигомеризуются²⁷ с образованием колец



Это ясно указывает на ограниченную донорную способность ($d_{\pi} p_{\pi}$ -связь) атома кислорода станносилосилановой связи.

Алкилстанносилосиланы проявляют достаточную термостойкость, которая, однако, не достигает стабильности алкилсилосиланов или станноксанов. Легче других разлагаются длинноцепные соединения $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ и $[(\text{CH}_3)_3\text{SnO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, которые уже при нагревании выше 160° постепенно перегруппировываются в алкилсилосиланы и станноксаны:



Промежуточными продуктами распада $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ являются относительно короткие станноксановые цепи, несущие концевые силоксигруппы, которые можно обнаружить с помощью ИК и ЯМР спектроскопии.

Станносилосиланы отличаются от силосиланов и станноксанов повышенной химической активностью по отношению к нуклеофильным и электрофильным агентам. Так, гексаметилстанносилосилан, в отличие от дисилоксана (но подобно станноксану), весьма быстро сольволизируется водой, спиртом, аминами, меркаптанами и т. д., а также расщепляется фениллитием¹⁵ и кислотами Льюиса — BCl_3 , AlCl_3 и SO_3 ^{28, 34}.

Гексаметилстанносилоксан обнаруживает еще большую активность, чем гексаметилгерманосилоксан. Очевидно, химические свойства станносилоксанов определяются, главным образом, активностью связи Sn—O, которая, по сравнению со связью Si—O, более поляризована и имеет значительно меньшую долю π -связывания, что облегчает гетеролитическое расщепление. Соответственно этому, увеличение числа отрицательных заместителей у атома олова способствует стабилизации связи Sn—O, поэтому соединения типа $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{SnCH}_3$ и $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Sn}$ менее чувствительны к сольволизу^{28, 32}. Подобный эффект достигается также введением более объемных длинных или разветвленных радикалов^{27, 28, 32}.

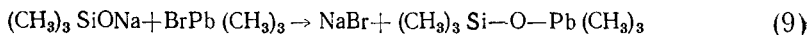
3. *Спектроскопические исследования.* Наиболее содержательные спектры ЯМР станносилоксанов^{21, 28} были получены с использованием изотопов ^{117}Sn и ^{119}Sn с ядерным спином $1/2$.

Сигнал триметилсилильной группы гексаметилстанносилоксана, по сравнению с сигналом дисилоксана, сдвинут в область больших, а сигнал триметилстаннильной группы (относительно сигнала дистанноксана) — меньших силовых полей. Подобно этому, значение $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$ и $J(^1\text{H}-\text{C}-^{117, 119}\text{Sn})$, по сравнению со значениями для силоксанов, отчетливо меньше или, соответственно, больше. В незначительной степени наблюдается даже влияние на величину $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$. Отсюда можно судить о распределении электронной плотности в мостике Si—O—Sn и соответственно об относительно увеличивающейся или уменьшающейся поляризации и величине частичной двоевязности Sn—O или Si—O. Учитывая данные спектров ЯМР других станносилоксанов, можно говорить о том, что зависимости от числа и вида алкил- и силоксигрупп у гетероатома согласуются с зависимостями в германосилоксанах.

В ИК спектрах^{25, 27, 28, 32} станносилоксанов особенно характеристичными являются интенсивные валентные колебания Si—O—Sn в области $950-980\text{ см}^{-1}$. Положение частот, как и можно было ожидать, зависит от заместителей у атомов кремния и олова.

В. Плюмбосилоксаны

1. *Получение*³⁵. Гексаметилплюмбосилоксан — простейший органогетеросилоксан со связью Si—O—Pb — быстро и с хорошим выходом образуется уже при комнатной температуре из триметилбромплюмбана и триметилсиланолята натрия, взятых в молярном отношении 1:1 по схеме:



Аналогично, в отсутствие влаги и в инертной атмосфере, легко образуются гомологи этого соединения³⁵.

Получить высшие плюмбосилоксаны, содержащие группировки Si—O—Pb—O—Si или Pb—O—Si—O—Pb пока не удалось. Незначительная растворимость диалкилгалогенплюмбанов в органических растворителях препятствует гладкой реакции с силанолятами. Алкилплюмболяты щелочных металлов до сих пор не описаны.

2. *Свойства*³⁵. Все гексаалкилплюмбосилоксаны — бесцветные, легко подвижные жидкости с тяжелым запахом и, по-видимому, большой токсичностью. Их высокая летучесть и неограниченная растворимость в органических растворителях необычна для органических соединений свинца и может быть полезной для синтеза других органических производных свинца.

Гексаметилплюмбосилоксан перегоняется без разложения при атмосферном давлении в сухой инертной атмосфере. При нагревании до 140° в кислороде гексаметилплюмбосилоксан взрывается с выделением черного свинцового облака.

Все плюмбосилоксаны химически чрезвычайно активны и особенно чувствительны к гетеролитическим реакциям. Уже следы влаги гидролизуют связь Pb—O—Si . Расщепление кислотами Льюиса (BCl_3 , AlCl_3 , SOCl_2) и основаниями Льюиса (CH_3OH , CH_3Li , CH_3SH) показало, что активным центром является связь Pb—O . Из всех гетеросилоксанов элементов IV группы плюмбосилоксаны имеют наибольшую реакционную способность.

Отметим, что в плюмбосилоксанах обнаружена также значительная подвижность связей металл — углерод, которые значительно менее устойчивы к гетеролитическому расщеплению, кислороду и термическому воздействию, чем связи C—C , Si—C , Ge—C , Sn—C .

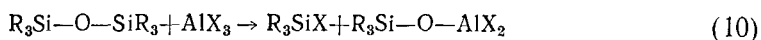
3. *Спектроскопические исследования.* Гексаалкилплюмбосилоксаны среди других соединений являются для ЯМР спектроскопии наиболее привлекательными³⁵: наличие спин-активных изотопов ^{207}Pb , ^{29}Si и ^{13}C в достаточных концентрациях ведет к относительно сложным, но хорошо разрешимым ЯМР спектрам.

Плюмбосилоксаны занимают в ряду гетеросилоксанов элементов IV группы первое место по полярности связи X—O и усилению связи Si—O за счет π -составляющей, что и можно было ожидать исходя из классического ряда электроотрицательностей³⁶: $\text{C} > \text{Si} \approx \text{Ge} > \text{Sn} > \text{Pb}$.

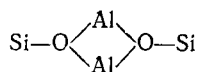
Г. Алюмо- и галлосилоксаны

Алюмо- и галлосилоксаны принадлежат к весьма интересным соединениям. Из-за наличия «электронных дырок» у гетероатома здесь выступают совершенно другие структурные принципы, благодаря которым эти соединения поразительно отличаются от других типов гетеросилоксанов. Алюмо- и галлосилоксаны заслуживают внимания также потому, что они приближаются к неорганическим алюмосиликатам, подобно тому, как силоксаны — к кварцу и силикатам.

1. *Органосилоксиалюминийгалогениды.* Низкомолекулярные соединения с мостиком Si—O—Al получают расщеплением силоксанов с помощью алюминийгалогенидов. Из гексаорганодисилоксанов, наряду с триорганогалогенсиланами, образуются триорганосилоксиалюминийгалогениды^{37–39}:



Такая реакция известна более 10 лет, и ее механизм вызвал в последнее время большой интерес^{6, 41}. Несмотря на это, структура продуктов долго оставалась невыясненной. Новейшие исследования показали, что соединения типа $\text{R}_3\text{Si—O—AlX}_2$ всегда образуют координационные димеры:

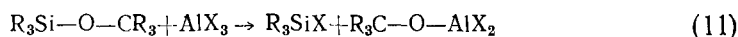


которые характеризуются планарным (или почти планарным) скелетом. Планарное расположение лигандов у трехсвязанного кислорода в четырехчленных кольцах имеет здесь то же значение, что и расположение силильных остатков у атома азота в плоско построенном трисилиламине^{42, 43}.

В связи с этими данными были неожиданными результаты расщепления линейных и циклических диорганополисилоксанов $(\text{R}_2\text{SiO})_n$

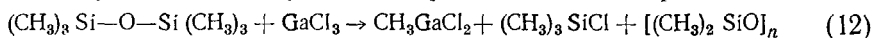
($n=3, 4, \infty$). Как и русские авторы⁴⁴, мы нашли⁴⁵, что при реакции с AlCl_3 образуются кристаллические и сублимирующиеся продукты (т. пл. $152\text{--}154^\circ$) с брутто-формулой $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_4\text{Al}_3\text{Cl}_5\text{O}_6$, структура которых до сих пор остается загадочной. Расщепление с помощью AlBr_3 и AlI_3 ведет, как теперь показано, к продуктам аналогичного состава: $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_4\text{Al}_3(\text{Br}, \text{I})_5\text{O}_6$ (т. пл. 159° , что практически совпадает с т. разл. 160°)⁴⁵.

Триалкилсилоксиалюминийдигалогениды образуются, как уже упоминалось, также при расщеплении алюминийгалогенидами гетеросилоксанов германия, олова и свинца^{18, 41}, но не карбосилоксанов⁴¹. Мостик Si—O—C во всех случаях распадается по Si—O— , а не по C—O— связи, и в результате образуются галогенсиланы и алкоксиалюминийдигалогениды:



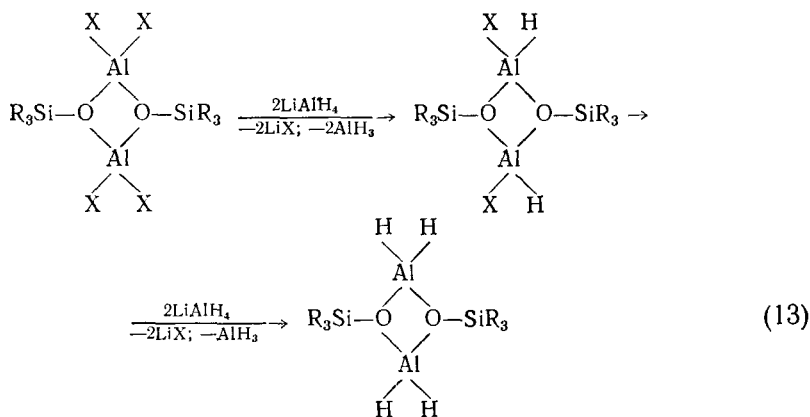
где X = галоген.

2. *Реакция галогенидов галлия с силоксанами.* Вопреки ожиданиям, галогениды галлия с органосилоксанами не образуют силоксигаллийгалогенидов, а уже в мягких условиях происходит алкилирование галлия:

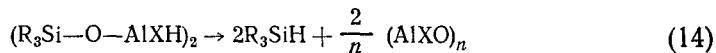


Из октаметилциклотетрасилоксана и GaCl_3 образуется, наряду с CH_3GaCl_2 , также галогенсодержащий нелетучий метилсилоксановый полимер. Этот метод удобен для получения метилгаллийдигалогенидов⁴⁶.

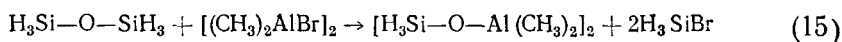
3. *Органосилоксиалюминийгалогенидгидриды*⁴⁷. Атомы галогенов у четырехчленного алюмосилоксанового кольца способны замещаться без расщепления кольца. Гидрирование с помощью литийалюминийгидрида приводит через промежуточный комплекс к триалкилсилоксиалюминийгалогенидгидриду и далее — к дигидриду:



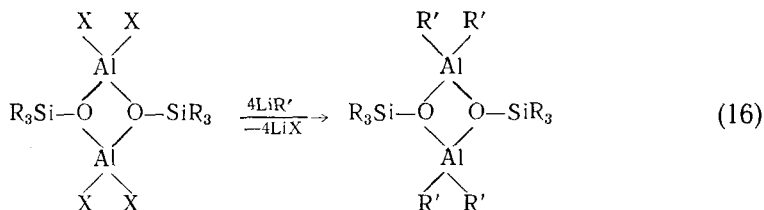
Хорошо кристаллизующиеся и перегоняющиеся алюминийгидридные соединения распадаются при высоких температурах с отщеплением триорганосиланов:



Триалкилсилоксиалюминийдигидриды склонны к полимеризации и в димерной структуре существуют непродолжительно⁴⁸. Соединение $[\text{H}_3\text{Si—O—Al}(\text{CH}_3)_2]_2$, которое было получено расщеплением дисилоксана диметилалюминийбромидом (схема 15), весьма нестабильно и спонтанно распадается с отщеплением моносилана⁴⁹:



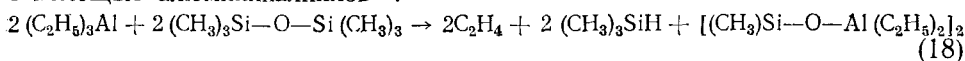
4. *Пентаорганоалюмосилоксаны*⁵⁰. Начальные члены ряда алюмосилоксанов $R_3Si-O-AlR_2$ получены с хорошим выходом двумя различными способами. Замещение атомов галогена в органосилоксиалюминийгалогенидах органическими соединениями лития ведет к алюмосилоксанам при сохранении кольцевой системы:



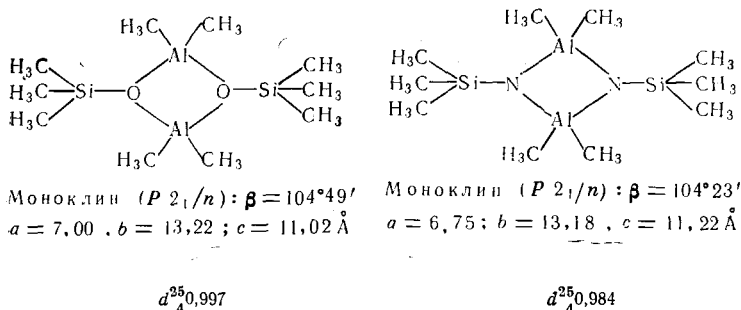
Подобные алюмосилоксаны получены также из диорганогалогеналанов и триорганосилонолятов щелочных металлов:



В некоторых случаях успешно протекает также расщепление силоксанов с помощью алюминийалкилов⁵¹:



Алюмосилоксаны, полученные этими способами, димерны. По данным спектроскопических исследований⁵⁰ и рентгеноструктурного анализа⁵² в основе этих молекул, так же, как и у изостеричных силанов^{53,54}, лежит планарный неорганический скелет:

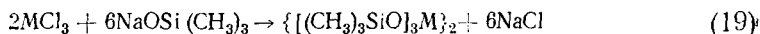


Совпадение физических свойств этих структур весьма многозначительно и символизирует далеко идущую аналогию в поведении связей⁵⁰, прежде всего основанную на планарном расположении лигандов у атомов кислорода или азота.

Интересно, что соответствующие *трет.*-бутоксисилиалюминийдиалкилы также димерны, так что и в этом случае (даже в отсутствие кремния) образуется подобная структура. Планарность этой кольцевой системы до сих пор, однако, не доказана и весьма возможно, что здесь будет обнаружена другая геометрия⁵⁵.

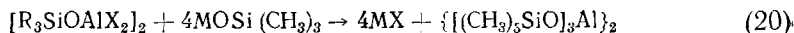
Пентаорганоалюмосилоксаны термически относительно устойчивы и начинают разлагаться при нагревании до 180° , отщепляя тетраорганосиланы. Связи $Al-C$ придают, однако, этим соединениям высокую химическую активность и делают их чрезвычайно лабильными по отношению к окислению и гидролизу (по сравнению с другими алюминийалкилами они все же более инертны).

5. *Трис-триорганосилоксиипроизводные алюминия и галлия*^{56, 57}. Полное замещение атомов галогена в алюминий- и галлийгалогенидах с помощью силанолатов щелочных металлов ведет к классу алюмо- и галлосилоксанов, в которых атом металла связан только с силоксигруппами:



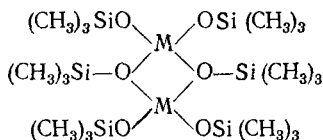
где $\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$.

Триалкилсилоксиалюминийдигалогениды в результате реакции с силанолатами также превращаются в *трис*-(триорганосилокси)-алюминаты:



Алюмосилоксаны этого типа можно получить в определенных условиях по реакции силанолов с металлическим алюминием, сопровождающейся выделением водорода^{58, 59}.

Трис-силокси-соединения алюминия и галлия особенно наглядно показывают сильную тенденцию мономеров к образованию координационных димеров^{56, 57, 60}:



где $\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$.

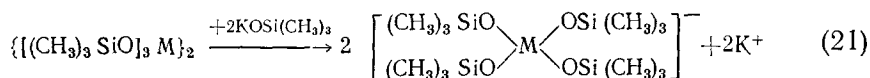
Физико-химические исследования указывают именно на такую структуру, в которой металл одновременно связан с мостиковыми и концевыми силоксигруппами, что отчетливо проявляется в виде двух сигналов в спектрах ЯМР. Как и ожидалось, сигналы мостиковых силоксигрупп сильно сдвинуты в область малых силовых полей, что характеризует ограничение $(p \rightarrow d)_\pi$ стабилизации связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$. Исследования ИК спектров⁶⁰ также подтверждают два вида силоксигрупп.

Трис-(триорганосилокси)аланы — довольно стабильные гетеросилоксаны. При нагревании выше 280° они постепенно разлагаются на силоксаны и окись алюминия. Существует предположение, что димерная структура сохраняется до 200° , а разлагается уже мономерная форма. Соединения мало чувствительны к влаге, однако в присутствии органических растворителей (спирт, ацетон) сольволиз легко протекает уже при комнатной температуре.

6. *Анионные алюмо- и галлосилоксаны*^{16, 61–64}. Большая тенденция атомов кислорода в силоксанах и мостиковых гетеросилоксанах образовывать стабильные $(p \rightarrow d)_\pi$ -связи ограничивает донорную силу этих атомов и делает эти соединения чрезвычайно слабыми основаниями Льюиса. В соответствии с этим четырехчленные кольца, в которых мостиковые атомы кислорода, благодаря большой акцепторной силе атомов алюминия, вынуждены выполнять функции доноров, являются координационно ненасыщенными системами. Большая тенденция мостиковых атомов кислорода возвращаться из двоевязного состояния к энергетически выгодной $(p \rightarrow d)_\pi$ -системе, облегчает присоединение многих нуклеофильных агентов и делает возможным получение нового вида анионных гетеросилоксанов.

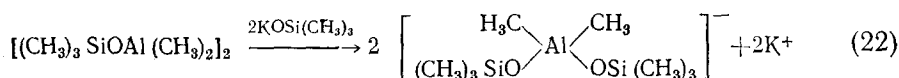
Трис-(триорганосилокси) производные уже при комнатной температуре количественно реагируют с силанолатами щелочных металлов,

образуя, например, калий-тетраakis (триметилсилил) алюминат или -галланат:



где $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$.

Аналогичным образом присоединяет пентаметилалюмосилоксан силанолиты щелочных металлов:



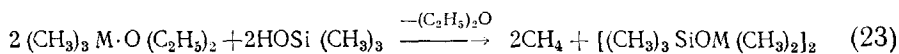
Анионы в этих соединениях соответствуют по структуре органического остатка «мономерным» структурным единицам чисто неорганических алюмосиликатов и полевого шпата (получены также аналогичные гетеросилоксаны трехвалентного железа с соответствующей структурой^{65, 66}).

Замена силанолитов щелочных металлов в реакциях (21) и (22) на псевдощелочной силанолит — гептаметилстибиосилоксан — ведет к образованию изоморфных орторомбических кристаллических продуктов $[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}]^+[\text{M}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4]^-$, где $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$ ⁶³. По рентгеновскому анализу гетеросилоксанат-анионы имеют симметрию C_{2v} . Длины и углы связей⁶⁷, а также данные ИК и ЯМР спектроскопии подтвердили наличие стабилизированных за счет π -связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ -мостиков, близких по характеру к алюмосиликатным.

Соответственно этому соединения термически довольно устойчивы и распадаются лишь при нагревании выше $250-300^\circ$. Их химическая устойчивость, однако, относительно невелика и много меньше устойчивости соответствующих силоксанов и силикатов. Химическая нестабильность также объясняется легкостью расщепления связей металл — кислород. Недавно было обнаружено⁶⁸, что в силикатах реакционноспособным центром является также связь кислород — гетероатом, но не связь $\text{Si}-\text{O}$.

Гетеросилоксаны таллия до сих пор неизвестны.

Попытки расщепить силоксаны с помощью InCl_3 были безуспешны⁶⁹; реакция InCl_3 с силанолитами щелочных металлов не привела к определенным продуктам^{46, 69}. Однако недавно⁶⁹ пентаметилгаллосилоксан и пентаметилиндосилоксан (первый гетеросилоксан, содержащий индий) были получены с количественным выходом простым способом:



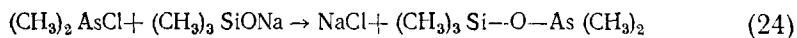
где $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$.

Их структура полностью аналогична структуре пентаметилалюмосилоксана.

Д. Арсиносилосканы

Мышьяк и сурьма образуют ряд типичных гетеросилоксановых мономеров и полимеров, в которых эти элементы могут иметь различную валентность^{1, 2, 30, 70-76}.

1. *Получение.* Начальный член арсиносилосканов с трехвалентным мышьяком получен с высоким выходом из диметилхлорарсина и триметилсиланолита натрия^{30, 70}:



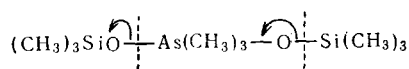
По этому способу легко получают также фенилсодержащие соединения⁷³.

Гетеросилоксаны с пятивалентным, но четырехсвязанным мышьяком можно синтезировать окислением арсиносилосанов типа $R_3Si-O-AsR_2$ или реакцией галогенсиланов с металлическими солями соответствующих органоарсоновых кислот⁷³.

Все попытки получить арсиносилосаны с пентасвязанным мышьяком были до сих пор неудачными⁷⁰. Взаимодействие органомышьякалогенидов R_4AsX , R_3AsX_2 и R_2AsX_3 с силанолятами не привело к желаемым продуктам. Эта неудача в случае тетраалкиларсонийгалогенидов частично основана на нерастворимости этих (чисто ионных⁷⁷) солей в органических растворителях. Триалкилмышьякалогениды растворимы, однако их реакции приводят к окисям триалкиларсина и силосанам:

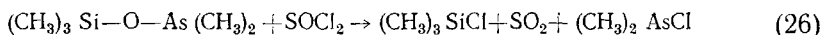


Предполагается, что первоначально образуется промежуточное соединение:



которое распадается затем в мягких условиях.

2. *Свойства*. Арсиносилосаны, содержащие трехвалентный мышьяк, являются стабильными, бесцветными, дурно пахнущими соединениями, которые, аналогично германосилоксанам, отчетливо проявляют чувствительность гетеросилоксановой группировки к сольволизу и, кроме того, обнаруживают сильную чувствительность к окислению, особенно алифатические производные. Так, пентаметиларсиносилосан, который в атмосфере инертного газа перегоняется без разложения при 116°, на воздухе тотчас окисляется и гидролизует, давая в конце концов триметилсиланол и диметиларсоновую кислоту. Как почти все другие гетеросилоксаны, арсиносилосаны вступают в реакцию с тионилхлоридом^{30, 70}, что демонстрирует легкость их гетеролитического расщепления и может служить способом доказательства строения:



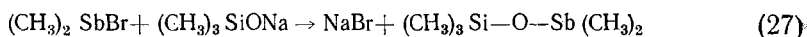
Обычные силосаны в сравнимых условиях с тионилхлоридом не реагируют.

3. *Спектроскопические исследования*. Валентные колебания гетеросилоксановой связи $\nu_{as}(Si-O-As)$ для арсиносилосанов с алифатическими заместителями проявляются при 934 cm^{-1} , а с ароматическими заместителями при 877 cm^{-1} ^{70, 73}.

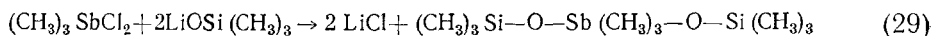
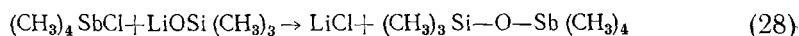
Е. Стибиосилоксаны

В ходе наших исследований в области гетеросилоксанов сурьмы неожиданно легко удалось получить ряд производных пятивалентного элемента⁷⁰.

1. *Получение*. Взаимодействие диметилбромстибина с триметилсиланолятом натрия ведет к получению с высоким выходом пентаметилстибиосилоксана, простейшего органоштибиосилоксана, содержащего трехвалентную сурьму:



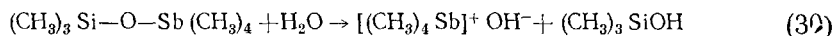
Также гладко реагируют с силанолятами щелочных металлов другие алкилгалогенстибины:



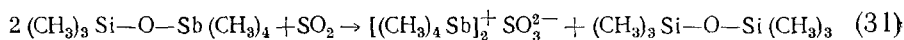
Подобным образом легко могут быть синтезированы и арилзамещенные силоксаны, содержащие трех- и пентавалентную сурьму.

2. *Свойства.* Пентаметилстибиосилоксан значительно превосходит по своей чувствительности к окислению и гидролизу соответствующий ар-синосилоксан: в присутствии кислорода он вспыхивает уже при 40°. Для аналогичного арилпроизводного $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ эта лабильность, правда, уже заметно понижена. В противоположность этому, все стибиосилоксаны, содержащие пентавалентную сурьму, склонны к автоокислению, однако в присутствии кислорода устойчивы и при повышенной температуре. Все они без исключения чувствительны к гидролизу.

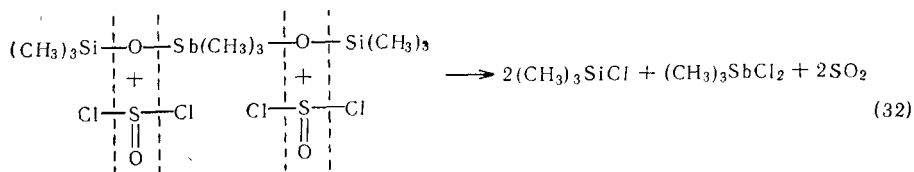
Такие стибиосилоксаны как $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSb}(\text{CH}_3)_4$ являются единственными в своем роде псевдощелочными силанолятами. Их ярко выраженная тенденция переходить при гетеролитическом расщеплении из sp^3d -гибридного пентасвязанного атома сурьмы в тетраалкилстибоний-катион с sp^3 -гибридизированным атомом сурьмы делает возможным широкое применение этих новых соединений^{14, 62, 63}. При гидролизе гептаметилстибиосилоксана возникает сильно щелочной раствор гидроокиси тетраметилстибония:



Ангидриды кислот переводят гептаметилстибиосилоксан в стибиониевые соли, при этом в качестве побочного продукта образуется дисилоксан:



$\{(\text{CH}_3)_3\text{SiO}\}_2\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ считается наиболее химически и термически стойким гетеросилоксаном. Водой и спиртами этот продукт сольволизует медленно. Расщепление тионилхлоридом дает триметилхлорсилан, триметилдихлорстибин и двуокись серы:



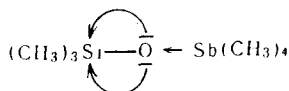
Бис-(триметилсилокси)трифенилстибин устойчив даже при нагревании до 280°.

3. *Спектроскопические исследования.* Аномальное поведение гептаметилстибиосилоксана как «стибоний-силанолята» подтверждается особенно сильным химическим сдвигом в ЯМР спектре сигнала протона триметилсилоксигруппы и в отчетливом уменьшении констант взаимодействия $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$ и $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$. Образование стибоний-катиона и регибридизация атома сурьмы, по-видимому, облегчается распределением электронов в гетеросилоксановом мостике:

ТАБЛИЦА 1

Физические константы и данные ИК спектроскопии гетеросилоксанов

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C/р, мм рт. ст.	ν_{as} (Si—O—M)	Ссылки на литературу
$[H_3SiOAl(CH_3)_2]_2$	41—42	109—112	—	49
$[(CH_3)_3SiOAlH_2]_2$	80—82	40/1 (возг.)	—	48
$[(CH_3)_3SiOAl(CH_3)_2]_2$	45,5	81,5/11	—	40,50
$[(CH_3)_3SiOAl(C_2H_5)_2]_2$	105—113	115/1	—	50
$[(C_2H_5)_3SiOAl(CH_3)_2]_2$	14—16	110—114/1	—	48
$[(CH_3)_3SiOAlClH]_2$	20,5	63—65/1	—	47
$[(CH_3)_3SiOAlCl_2]_2$	88—89	102/4	—	38,39,41
$[(CH_3)_3SiOAlBrH]_2$	7—8	54—57/1	—	48
$[(CH_3)_3SiOAlBr_2]_2$	113—114,5	127—128/4,5	—	38,39,41
$[(CH_3)_3SiOAlIH]_2$	0—2	69—75/1	—	48
$[(CH_3)_3SiOAlI_2]_2$	100 (разл.)	—	—	41
$\{[(CH_3)_3SiO]_3Al\}_2$	238	155/1 (возг.)	—	56,57
$[(CH_3)_4Sb] \{Al[OSi(CH_3)_3]_4\}$	180,5	180/1 (возг.)	—	62,63
$[(CH_3)_3SiOGa(CH_3)_2]_2$	16,5	34,5/3	—	69
$\{[(CH_3)_3SiO]_3Ga\}_2$	208	135/1 (возг.)	—	56,57
$[(CH_3)_4Sb] \{Ga[OSi(CH_3)_3]_4\}$	190,5	190/1 (возг.)	—	62,63
$[(CH_3)_3SiOIn(CH_3)_2]_2$	16,0	57/3	—	69
$(CH_3)_3SiOGe(CH_3)_3$	—68	117/725	995	12—15
$(CH_3)_3SiOGe(C_2H_5)_3$	—	34/1	995	14
$(C_2H_5)_3SiOGe(CH_3)_3$	—	33/1	995	14
$[(CH_3)_3SiO]_2Ge(CH_3)_2$	—61	165/725	1002,952	13,14
$[(CH_3)_3SiO]_3GeCH_3$	—	77/10	1020,948	14
$[(CH_3)_3SiO]_4Ge$	—59	198/725	1020,949	14,16
$[(C_6H_5)_3SiO]_4Ge$	427	400 (возг.)	—	17
$(CH_3)_3SiOSn(CH_3)_3$	—59	141/720	980	12,15,28
$(CH_3)_3SiOSn(C_2H_5)_3$	—	52/1	980	27,28
$(C_2H_5)_3SiOSn(CH_3)_3$	—	49/1	985	28
$(C_6H_5)_3SiOSn(C_6H_5)_3$	139—140	—	966	26,32
$\{[(CH_3)_3SiO]_2Sn(CH_3)_2\}$	48	75/11	978,952,909	12,25,28
$[(C_6H_5)_3SiO]_2Sn(C_6H_5)_2$	148,5—149,5	—	962	32
$[(CH_3)_3SiO]_3SnCH_3$	34	49/1	985,1070	12,28
$[(CH_3)_3SiO]_4Sn$	64	60/1	938	12,25,28
$[(CH_3)_3SnO]_2Si(CH_3)_2$	—	77/1	980,952	28,29
$[(C_6H_5)_3SnO]_2Si(C_6H_5)_2$	94,5—96,5	—	980	32
$(CH_3)_3SiOPb(CH_3)_3$	—1	172/720	960	12,35
$(CH_3)_3SiOPb(C_2H_5)_3$	—	111,5/10	961	35
$(C_2H_5)_3SiOPb(CH_3)_3$	—	65/1	957	35
$(C_2H_5)_3SiOPb(C_2H_5)_3$	—	100/1	957	35
$(CH_3)_3SiOAs(CH_3)_3$	—70	116/725	—	30,70
$[(CH_3)_3SiO]_2AsC_6H_5$	119—120	—	—	73
$(CH_3)_3SiOSb(CH_3)_2$	—	144/720	—	30,70
$(CH_3)_3SiOSb(C_6H_5)_2$	59	—	—	70
$(CH_3)_3SiOSb(CH_3)_4$	—32	164—165/725	—	30,70
$(CH_3)_3SiOSb(C_6H_5)_4$	76—78	—	—	70
$\{[(CH_3)_3SiO]_2Sb(CH_3)_3\}$	21	210/725	—	30,70
$[(CH_3)_3SiO]_2Sb(C_6H_5)_3$	89	161/1	—	70
$\{[(CH_3)_4Sb] \{Fe[OSi(CH_3)_3]_4\}\}$	193,0	190/1 (возг.)	—	62,63



Соединение $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$, как и ожидалось, не обнаруживает сильного химического сдвига в спектре ЯМР.

В ИК спектрах стибиосилоксанов характеристические валентные колебания связей Si—O—Sb обнаруживаются в области $940\text{—}980\text{ см}^{-1}$.

Гетеросилоксаны висмута неизвестны.

Физико-химические константы полученных гетеросилоксанов приведены в табл. 1 и 2.

ТАБЛИЦА 2

1H — ЯМР спектроскопические данные *14, 21, 22

Соединение	δ_{Si} [Hz]	$J(\text{HC})$ [Hz]	$J(\text{HCSi})$ [Hz]	δ_{X} [Hz]	$J(\text{HC})$ [Hz]	$J(\text{HCX})$ [Hz]
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	−3,5	118,0	6,85	−3,5	118,0	6,85 (a)
$(\text{CH}_3)_3\text{GeOGe}(\text{CH}_3)_3$	—	—	—	−18,5	125,5	—
$(\text{CH}_3)_3\text{SnOSn}(\text{CH}_3)_3$	—	—	—	−14,2	128,8	56,0/53,6 (б)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOGe}(\text{CH}_3)_3$	0,0	117,0	6,80	−21,0	126,0	—
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSn}(\text{CH}_3)_3$	+2,5	116,8	6,72	−20,5	128,5	57,4/54,9 (б)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOPb}(\text{CH}_3)_3$	+3,5	115,5	6,69	−73,0	136,0	69,5 (в)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSb}(\text{CH}_3)_4$	+10,0	116,5	6,55	−61,0	131,0	—

* Прибор Varian A 60, 60 MHz. Растворитель CCl_4 (35°). Внутренний стандарт—тетраметилсилан. Отрицательные значения δ для более низких силовых полей. (a) $\text{X}=\text{Si}$, (б) $\text{X}=\text{Sn}$, ^{119}Sn , (в) $\text{X}=\text{Pb}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Inorganic Polymers, ed. F. G. A. Stone, W. A. G. Graham, Academic Press, N. Y., 1962.
2. Development in Inorganic Polymer Chemistry, ed. M. F. Lappert, G. J. Leigh, Elsevier, Amsterdam, 1962.
3. U. Wannagat, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, ed. H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, Academic Press, N. Y.—London, 1964, т. 6, стр. 225.
4. К. А. Андрианов и другие, Усп. химии, **26**, 895 (1957); **27**, 1257 (1958); J. Polymer Sci., **30**, 513 (1958).
5. D. C. Bradley, Metalorganic Compounds, Adv. in Chem. Ser., Am. Chem. Soc., Washington, 1959, № 23, стр. 10.
6. М. Г. Воронков, Диссертация, М., 1961.
7. H. Schmidbaur, Habilitationsschrift, Univers. Marburg/Lahn, 1964.
8. E. A. V. Ebsworth, Volatile Silicon Compounds, Pergamon Press, Oxford 1963, стр. 124, 156.
9. D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., **1954**, 332.
10. D. P. Craig, D. W. Magnusson, Там же, **1956**, 4895.
11. И. К. Ставицкий, С. Н. Борисов, В. А. Пономаренко, Высокомол. соед., **10**, 1502 (1959).
12. H. Schmidbaur, M. Schmidt, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2963 (1961).
13. H. Schmidbaur, M. Schmidt, Chem. Ber., **94**, 1138 (1961).
14. H. Schmidbaur, H. Hussek, J. organomet. Chem., **1**, 235 (1964).
15. D. Seyferth, D. L. Alleston, Inorg. Chem., **2**, 418 (1963).
16. H. Schmidbaur, M. Schmidt, Angew. Chem., **74**, 589 (1962).
17. V. Gutman, A. Meller, Monatsh. Chem., **91**, 519 (1960).
18. H. Schmidbaur, M. Schmidt, Chem. Ber., **94**, 1349 (1961).
19. H. Schmidbaur, M. Schmidt, Там же, **94**, 2137 (1961).
20. M. Schmidt, H. Schmidbaur, I. Ruidisch, Angew. Chem., **73**, 408 (1961).

21. H. Schmidbaur, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2336 (1963).
22. H. Schmidbaur, I. Ruidisch, Inorg. Chem., **3**, 599 (1964).
23. E. A. V. Ebsworth, S. G. Frankiss, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3516 (1964).
24. S. M. Atlas, H. F. Mark, Angew. Chem., **72**, 249 (1960).
25. W. S. Tatlock, E. G. Rochow, J. Org. Chem., **17**, 1555 (1955).
26. S. Papetti, H. W. Post, Там же, **22**, 526 (1957).
27. R. Okawara и другие, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1342 (1961), **85**, 4480 (1963); Angew. Chem., **73**, 683 (1961); Proc. Chem. Soc., **1961**, 383.
28. H. Schmidbaur, H. Hussek, J. organomet. Chem., **1**, 244 (1961).
29. H. Schmidbaur, H. Hussek, Angew. Chem., **75**, 575 (1963).
30. H. Schmidbaur, M. Schmidt, Там же, **73**, 655 (1961).
31. D. L. Alleston, A. G. Davies, M. Hancock, R. F. M. White, J. Chem. Soc., **1963**, 5469.
32. C. Thies, J. B. Kinsinger, Inorg. Chem., **3**, 551 (1964).
33. H. Kriegsmann, H. Hoffmann, S. Pischtschan, Ztschr. anorg. allg. Chem., **315**, 283 (1962).
34. H. Schmidbaur, H. Hussek (Неопубликованная работа).
35. H. Schmidbaur, H. Hussek, J. organomet. Chem., **1**, 257 (1964).
36. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3 изд. Cornell Univers. Press. Ithaca, N. Y., 1960.
37. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов, А. Н. Дмитриева, ДАН, **84**, 959 (1952).
38. Н. Ф. Орлов, ДАН, **114**, 1033 (1957).
39. A. H. Cowley, F. S. Fairbrother, N. Scott, J. Chem. Soc., **1959**, 717.
40. H. Schmidbaur, M. Schmidt, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1069 (1962).
41. H. Schmidbaur, H. Hussek, F. Schindler, Chem. Ber., **97**, 255 (1964).
42. K. Hedberg, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6491 (1955).
43. J. Goubeau, J. Jimenez-Barbera, Ztschr. anorg. allg. Chem., **303**, 217 (1960).
44. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. А. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1261.
45. H. Schmidbaur, W. Findeiss (Неопубликованная работа).
46. H. Schmidbaur, W. Findeiss, Angew. Chem., **76**, 753 (1964).
47. H. Schmidbaur, F. Schindler, Chem. Ber., **97**, 952 (1964).
48. H. Schmidbaur, F. Schindler, Angew. Chem., **75**, 1115 (1963).
49. W. A. Kriner, A. G. MacDiarmid, E. Ch. Evers, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1546 (1958).
50. H. Schmidbaur, J. organomet. Chem., **1**, 28 (1963).
51. H. Jenkner, Naturforsch., **14b**, 133 (1959).
52. P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., **1963**, 2562.
53. W. Fink, Helv. chim. Acta, **45**, 1081 (1962).
54. P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., **1962**, 1721.
55. E. G. Hoffmann, W. Торнау, Angew. Chem., **73**, 578 (1961).
56. H. Schmidbaur, M. Schmidt, Там же, **74**, 328 (1962).
57. H. Schmidbaur, Chem. Ber., **96**, 2693 (1963).
58. К. А. Андрианов и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 74; **1959**, 466.
59. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, ДАН, **112**, 1050 (1957).
60. D. G. Barraclough, D. S. Bradley, J. Lewis, J. M. Thomas, J. Chem. Soc., **1961**, 2601.
61. H. Schmidbaur, Chem. Ber., **97**, 459 (1964).
62. H. Schmidbaur, Angew. Chem., **75**, 137 (1963).
63. H. Schmidbaur, Chem. Ber., **97**, 842 (1964).
64. H. Schmidbaur, Angew. Chem., **75**, 683 (1963).
65. H. Schmidbaur, M. Schmidt, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3600 (1962).
66. H. Schmidbaur, Chem. Ber., **97**, 836 (1964).
67. P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., **1963**, 3200.
68. Ch. W. Lentz, Inorg. Chem., **3**, 574 (1964).
69. H. Schmidbaur, J. A. Perez-Garcia, W. Findeiss (Неопубликованная работа).
70. H. Schmidbaur, H. S. Arnold, E. Beinhofer, Chem. Ber., **97**, 449 (1964).
71. M. Schmidt, H. Schmidbaur, Angew. Chem., **71**, 553 (1959).
72. M. Schmidt, J. Ruidisch, H. Schmidbaur, Chem. Ber., **94**, 2451 (1961).
73. B. L. Chamberland, A. G. MacDiarmid, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2542 (1960), **83**, 549 (1961).
74. М. Г. Воронков, Н. Ф. Орлов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1506.
75. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. А. Кашуткина, ДАН, **126**, 1261 (1959).
76. R. M. Cary, K. C. Frisch, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2140 (1957).
77. E. Collins, D. J. Sutor, F. G. Mann, J. Chem. Soc., **1963**, 4051.