

УДК 547.315.2'13:547.258.11—15:547.245:545.246

**ЭТИНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ,
ОЛОВА И СВИНЦА****Л. К. Лулева****ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение	1140
II. Синтез этинильных производных кремния, германия, олова и свинца	1141
1. Синтез этинильных производных через ацетилениды щелочных металлов	1141
2. Синтез этинильных соединений кремния, германия, олова и свинца через магнийбромпроизводные ацетиленов	1142
3. Другие способы получения этинильных элементоорганических соединений	1143
III. Синтез пропаргильных производных кремния, германия, олова и свинца	1145
IV. Химические свойства этинильных элементоорганических соединений	1145
V. Физические свойства	1150
VI. Si, Ge, Sn-органические полимеры, содержащие ацетиленовые группировки	1154

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время опубликовано много работ, посвященных синтезу и изучению свойств непредельных элементоорганических соединений элементов IVб группы периодической системы Менделеева. Практический интерес к этим соединениям возник в связи с необходимостью создания полимеров новых типов. Исследование структуры и реакционной способности таких соединений имеет большое теоретическое значение, так как между кратными углерод-углеродными связями и элементами возникает специфическое взаимодействие, обуславливающее появление аномальных свойств.

Особый интерес представляют непредельные производные элементов подгруппы углерода, так как именно в этом ряду, расположенном в середине периодической системы, можно ожидать как аналогий с чисто углеродными соединениями, так и значительного различия, связанного с электронным строением атомов элементов IV группы. Наиболее полно изучены винильные и аллильные производные кремния, германия, олова и свинца. Отсутствие надежных методов синтеза этинильных производных до последнего времени препятствовало исследованиям в этой области. Только в 40-х годах, с развитием химии ацетилена, появились первые сведения по синтезу алкинилсиланов^{1, 2}, более систематические исследования алкинилсиланов начались значительно позже³.

В 1958 г. было опубликовано первое сообщение о синтезе германий-органических соединений, содержащих ацетиленовые связи⁴. Первые оловоорганические ацетиленовые производные были получены в 1954 г.⁵. Сейчас известно большое число ацетиленовых производных Si, Ge, Sn.

В настоящем обзоре рассмотрены только ацетиленовые производные Si, Ge, Sn, Pb, имеющие тройную связь в α - и β -положениях к атому элемента. В элементоорганических соединениях, содержащих тройную связь в α -положении, наиболее ярко выражено взаимное влияние π -электронов тройной связи и электронов атомов элементов.

Пропаргильные производные элементов IVб группы ($C\equiv C$ в β -положении) интересны тем, что позволяют изучить влияние атомов элемен-

тсв на алленил-пропаргильную изомерию. Образующиеся в результате изомеризации алленильные производные являются электронными аналогами этильных соединений (*sp*-гибридизация); возникающее при этом внутримолекулярное взаимодействие с атомами элементов IV группы должно обусловить эффекты, близкие к действию этильных групп. Поэтому в рамках нашего обзора рассмотрены также синтез и свойства пропаргильных соединений.

В обзоре последовательно описаны синтез, химические и физические свойства этильных и пропаргильных производных кремния, германия, олова и свинца по литературным данным, включающим работы до середины 1966 года.

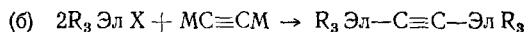
II. СИНТЕЗ ЭТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ, ОЛОВА И СВИНЦА

1. Синтез этильных производных через ацетилены щелочных металлов

Этот метод позволяет получить соединения, содержащие тройную связь в α -положении к элементу:



где $n=1, 2, 3, 4$; R=алкил, арил, H; X=Cl, Br; M=Na, Li.



Судя по литературным данным, метод имеет некоторые ограничения. Так, с ацетиленидом натрия в жидком аммиаке алкилсиланы и алкилгерманы не образуются, по-видимому, из-за аммонолиза алкил-, арилкремний (германий) галогенидов¹⁰. Напротив, все галоидные олово- и свинецорганические производные быстро реагируют с $\text{NaC}\equiv\text{CR}$ в этих условиях⁵⁻¹⁰ с образованием дизамещенных ацетиленов ($R_3\text{Эл}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Эл}R_3$).

Кадо¹¹ подробно исследовал реакцию ацетиленидов щелочных металлов с Ph_3SnX . Авторы нашли, что при использовании в этой реакции трифенилиодостаннана и быстром проведении реакции удастся получить монозамещенный трифенилэтинилстаннан.

В других условиях удается провести реакцию ацетиленида натрия с галогенидами кремния или германия. Так, в патенте¹² Больдебук описал конденсацию ацетиленида натрия с этоксихлорсиланами в среде пиридина с образованием $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{4-n} \text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_n$.

Беерман и Хартман⁵ взаимодействием мононатрийацетиленида с трифенилбромидом кремния или олова при 200° получили соединения типа $\text{Ph}_3\text{Эл}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{ЭлPh}_3$. Аналогичное соединение было получено с ацетиленидом лития (через PhLi) в тетрагидрофуране¹³.

При реакции ацетиленида натрия с трифенил-, триэтилхлоргерманы в тетрагидрофуране были получены¹⁴ симметричные германийорганические соединения с ацетиленовым мостиком $R_3\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ge}R_3$.

Дэвидсон и Хенри¹⁵ синтезировали тетраэтинилсилан, тетраэтинилгерман, дифенилдиэтинилсилан, -герман, ди-*n*-бутилдиэтинилгерман и трифенилэтинилгерман реакцией соответствующих хлоридов кремния и германия с ацетиленидами натрия в тетрагидрофуране.

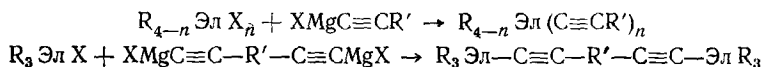
В патенте¹⁶ описано получение этильных производных олова, $R_{4-n}\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})_n$, взаимодействием хлоридов олова с ацетиленидами щелочных металлов в среде эфира, гексана или бензола.

Вест и Крайханцель¹⁷ предложили аналогичный метод для синтеза $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CH})$. Реакцию с ацетиленидами щелочных металлов также используют для синтеза полииновых производных олова и свинца^{11, 18, 19}. Если реакцию проводят в среде эфира или углеводородов, то образуются только монозамещенные соединения^{17, 18}. При проведении реакции в жидком аммиаке выход моно- и дизамещенных соединений зависит от соотношения исходных веществ¹¹.

Некоторые авторы²⁰⁻²⁷ использовали реакцию Na- и Li-ацетиленидов монозамещенных ацетиленов с галоидными производными кремния, германия и олова для синтеза соединений типа $\text{R}_{4-n}\text{Эл}(\text{C}\equiv\text{CR}')_n$ и $\text{R}_3\text{Эл}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{R}'$, где R=алкил, арил, Эл=Si, Ge и Sn.

Для синтеза $\text{Pb}(\text{C}\equiv\text{CR})_4$ через соответствующий ацетиленид лития в качестве исходного свинецорганического соединения был использован гексахлорплюмбат рубидия²⁰.

2. Синтез этинильных соединений кремния, германия, олова и свинца через магнийбромпроизводные ацетиленов



Получение алкинилсиланов магнийорганическим синтезом осуществили впервые Вольнов и Реутт¹, которые в результате реакции тетраэтоксисилана с фенилмагнибромацетиленом получили триэтоксифенилэтинилсилан и диэтоксифенилэтинилсилан, а при взаимодействии магнибромацетилена с четыреххлористым кремнием выделили гексаэтинилдисилоксан. В то время не было известно применение полярных растворителей для синтеза мономагнибромацетилена, и реакцию проводили в среде кипящего ксилола; при этом выходы продуктов были незначительными.

После того как Джонс²⁸ разработал метод синтеза этинилмагнибромидов в тетрагидрофуране, многие исследователи использовали этот реактив для синтеза этинильных производных кремния, германия и олова. Петров с сотрудниками^{23, 29, 30} синтезировали алкинилсиланы типа $\text{R}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ и $\text{R}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ через магнибромацетиленид в тетрагидрофуране. Сладков и Лунева³¹ получили метилфенил-, дифенилдиэтинилсиланы, этилфенил-, дифенилдиэтинилгерманы, *p*-фенилен-бис(диметилэтинилсиланы) взаимодействием соответствующих хлоридов кремния и германия с этинилмагнибромидом в тетрагидрофуране. Этим методом были получены также моноэтинильные производные германия³² ($\text{R}_3\text{GeC}\equiv\text{CH}$) и олова^{11, 14}; для получения производных олова был изменен метод выделения продуктов из реакционной смеси.

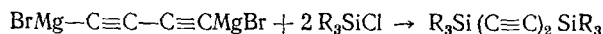
Мазроль с сотрудниками³³ получил тетраэтинилгерман взаимодействием четыреххлористого германия с этинилмагнибромидом.

Магнийорганические производные монозамещенных ацетиленов были использованы для синтеза элементоорганических этинильных производных типа $\text{R}_{4-n}\text{Эл}(\text{C}\equiv\text{CR}')_n$ ^{26, 32-41}, где Эл=Si, Ge, Sn; R=алкил, арил, винил.

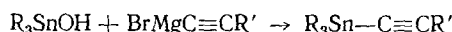
Петров и Щуковская³ нашли, что симметричный реактив Иочица вступает в реакцию с триалкилхлорсиланами с образованием соответствующих симметричных ацетиленовых производных кремния $\text{R}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}_3$. В это же время Фриш и Юнг⁴² провели конденсацию димагнибромацетилена с диметилдихлорсиланом в присутствии CuCl и выделили в результате реакции $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$. Эта

реакция была использована многими исследователями ^{5, 6, 11, 16, 40} для синтеза $R_3\text{Эл}-C\equiv C-\text{Эл}R_3$, где R =алкил, арил; Эл=Si, Ge, Sn.

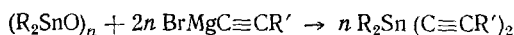
Шихиев с сотрудниками ⁴³ провели аналогичную реакцию с димагний-дибромдиацетиленом:



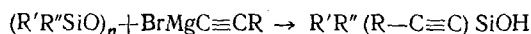
Недавно Шостаковский с сотрудниками ⁴⁴⁻⁴⁶ сообщили о получении оловоорганических ацетиленовых соединений реакцией станнанолюв и диалкилоксидов олова с избытком магнийбромпроизводных монозамещенных ацетиленов:



где R' =винил, алкил, арил.



При взаимодействии полидиорганосилоксанов с магнийбромацетиленовыми производными образуются ацетиленовые силанолы ⁴⁷⁻⁴⁹:



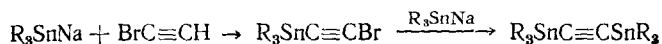
3. Другие способы получения этинильных элементоорганических соединений

а. Синтез через производные щелочных металлов триарил(триалкил)олова

Этот синтез основан на взаимодействии натриевых производных олова с галоидацетиленами в жидком аммиаке. О получении ацетиленовых производных Si и Ge этим методом в литературе сведений нет, по-видимому, для указанных соединений этот метод неприменим ввиду возможного взаимодействия исходных продуктов с аммиаком.

При взаимодействии трифенил(триалкил)натрийстаннана с диод-ацетиленом образуются соединения ^{5, 10} $R_3\text{Sn}-C\equiv C-\text{Sn}R_3$.

Соединения аналогичной структуры могут быть получены взаимодействием триарил(алкил)натрийстаннанолюв с иод- и бромацетиленом ⁵⁰: на первой стадии натриевое производное олова реагирует с подвижным водородом при ацетиленовом углероде с образованием $R_3\text{SnC}\equiv\text{CBr}$, которое далее реагирует вновь с натриевым производным с образованием дизамещенного ацетилена:



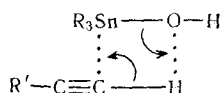
Аналогично протекает реакция с галоидными монозамещенными ацетиленами, при этом образуются $R_3\text{Sn}-C\equiv\text{CR}$ ^{19, 51, 52}. Таким же путем были получены $R_3\text{Pb}(C\equiv\text{CR})$ ⁵².

б. Взаимодействие органических кислородных и аминопроизводных олова с ацетиленами

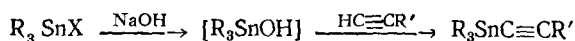
Исследования показали, что триалкилстаннанолюв вступают в реакцию с ацетиленовыми соединениями, содержащими подвижный водород у углерода с тройной связью, с образованием этинильных производных олова ⁵³⁻⁵⁷. В результате реакции были получены триалкилстаннильные производные ацетилена, винилацетилена, алкил- и арилзамещенных аце-

тиленов. Реакция с ацетиленом требует применения давления (15—20 *ати*) и повышенной температуры (100—120°) ⁵⁷. С винил- и фенилацетиленом реакции протекают при комнатной температуре и обычном давлении ^{56, 57}, что объясняется увеличением кислотности ацетиленового водорода.

Механизм реакции объясняют донорно-акцепторным взаимодействием неспаренных электронов кислорода гидроксильной группы с подвижным ацетиленовым водородом и *d*- π -взаимодействием между атомом олова и тройной связью ^{56, 57}:



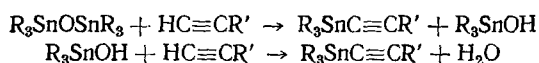
Оказалось возможным применение в этой реакции триалкилгаллоидстаннатов ⁵⁸. Способ заключается в последовательном взаимодействии галлоидстаннана с порошкообразной щелочью (NaOH, KOH) и ацетиленовым соединением:



Был разработан новый способ ^{53, 55, 59} синтеза ацетиленовых производных олова, состоящий в непосредственном взаимодействии монозамещенных ацетиленов с гексаалкилдистанноксанами:



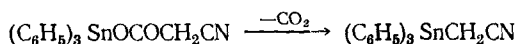
Механизм реакции, по-видимому, тот же, что и в случае станнолов, при этом взаимодействие протекает в две стадии:



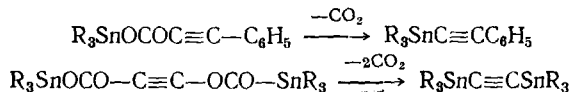
Луценко и Пономарев ⁶⁰ описали синтез триалкилфенилэтинилстаннатов из триалкилметоксистаннана и фенилацетилена. Эта реакция протекает труднее, чем с триалкилстаннанолами и требует нагревания до 100—110°.

Было предложено еще несколько интересных синтезов оловоорганических ацетиленовых соединений.

Льютен и ван-дер-Керк ⁶¹ наблюдали образование оловоорганических соединений при термическом декарбоксилировании триарилстаннилцианоацетатов:



Затем этот принцип получения оловоорганических соединений был распространен на оловопроизводные фенилпропиоловой и ацетилендикарбоновой кислот ⁶¹:

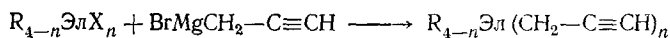


При изучении реакций нуклеофильного замещения в оловоорганических производных диметиламина было установлено ^{62, 63}, что связь N—Sn легко расщепляется соединениями, содержащими подвижный водород, например, фенилацетиленом и гексином-1; при этом образуются ацетиленовые производные олова:



III. СИНТЕЗ ПРОПАРГИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ, ОЛОВА И СВИНЦА

О получении монопропаргильных производных кремния и олова взаимодействием пропаргилмагнийбромида с триалкилгалоидсиланами и станнанами впервые сообщили Кадью с сотрудниками⁶⁴. Этот метод стал общим для синтеза большинства описанных пропаргильных производных кремния, германия, олова и свинца^{18, 31, 40, 65—67}:



где $n = 1, 2$; R=алкил, арил; Эл=Si, Ge, Sn, Pb.

Для синтеза трифенилпропаргилстаннана была применена также реакция трифенилстанниллития с бромистым пропаргиллом⁶⁷. Следует отметить, что в этом случае образуется не пропаргильное производное, а исключительно его алленовый изомер с 30%-ным выходом. В то же время из трифенилхлорстаннана с пропаргилмагнийбромидом образуется только 10% алленового изомера с общим выходом продуктов реакции 80%⁶⁷.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭТИНИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Химические свойства рассмотренных выше ацетиленовых элементоорганических соединений мало изучены. Реакции этих соединений, как нуклеофильные, так и электрофильные, сильно зависят от природы элемента (Si, Ge, Sn, Pb), связанного с этинильными или пропаргильными группами.

Реакции рассмотрены ниже в следующей последовательности: а) реакции расщепления связей Эл—C; б) реакции присоединения по тройной связи; в) реакции замещения ацетиленового водорода; г) реакции изомеризации.

а. Реакции расщепления связи Эл—C

Многими исследователями было установлено, что связь Si—C \equiv в алкинилсиланах гидролитически устойчива по отношению к разбавленным кислотам и щелочам^{5, 40, 68, 69}. Концентрированные растворы щелочей расщепляют связь кремний — углерод^{5, 68, 69}.

При изменении алкильных групп у атома кремния высшие гомологи алкинилсиланов менее устойчивы к действию кислот, чем низшие⁶⁸.

Бис-трифенилсилил(ацетилен) устойчив к воде на холоду, но гидролизуется щелочами⁵. Трифенилэтинилсилан в отличие от триалкилэтинилсилана гидролизуется на холоду²³.

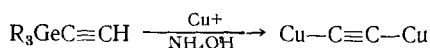
Гидролитическая стабильность связи Эл—C \equiv уменьшается в ряду Si > Ge > Sn > Pb по мере увеличения полярности связи Эл—C \equiv .

Дизамещенные ацетилены R₃Эл—C \equiv C—ЭлR₃, где R=арил, Эл=Ge, Sn, достаточно стабильны к влаге воздуха, но расщепляются под действием разбавленных щелочей^{10, 16} в отличие от кремниевых аналогов. При замене фенильного радикала алкильными чувствительность к влаге увеличивается^{5, 10}. Монофенилэтинильные производные германия довольно устойчивы к влаге воздуха, но гидролизуются водными щелочами²¹. Сильные органические кислоты¹³ расщепляют связь Ge—C \equiv . Аналогичные соединения олова менее устойчивы, причем гидролитическая стабильность уменьшается при замене трифенилстаннильного радикала на триалкилстаннильный^{11, 14}. Аналогично в триалкилстаннилацетилене связь Sn—C \equiv менее прочна, чем в триарилстаннилацетилене¹¹.

С увеличением числа ацетиленовых радикалов повышается чувствительность соединений к гидролизу³⁹. Все ацетиленовые производные чрезвычайно чувствительны к воде^{5, 9, 20} и быстро разлагаются во влажном воздухе. В работе¹¹ на основании изучения гидролитического расщепления связи $\text{Sn}-\text{C}\equiv$ в трифенилстаннилацетилене показано, что этинильные группы слабо связаны с атомом олова и в эмпирическом ряду, установленном Сейфертом⁷⁰, должны занимать место по легкости отщепления перед арильным радикалом: этинил > арил > винил > алкил¹¹.

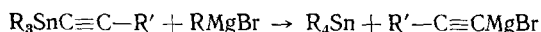
Дело в том, что в этинильных элементоорганических производных за счет повышения электроотрицательности углеродного атома при тройной связи увеличивается полярность связи $\text{Эл}-\text{C}\equiv$, таким образом, должна облегчаться как электрофильная атака атома углерода, так и нуклеофильная атака атома элемента.

Ионы меди и серебра расщепляют связь $\text{Эл}-\text{C}\equiv$. Так, $\text{R}_3\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{CH}$ расщепляется нитратом серебра в спиртовом растворе и аммиачным раствором CuCl с образованием ацетиленидов Ag и Cu ³²:



Этинильные производные олова и свинца в аналогичных условиях разлагаются с образованием тех же ацетиленидов^{5, 9, 11}.

Расщепление связей $\text{Sn}-\text{C}$ и $\text{Pb}-\text{C}$ наблюдается также при действии реактивов Гриньяра^{5, 11, 45}:



Скорость, с которой связь $\text{C}-\text{Эл}$ расщепляется галоидами, также увеличивается от Si к Pb . Связи $\text{Sn}-\text{C}$ и $\text{Pb}-\text{C}$ в $\text{R}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{CH}$ и $\text{R}_3\text{Pb}-\text{C}\equiv\text{CH}$ легко расщепляются уже при действии иода при комнатной температуре с образованием диодацетилена и соответствующего иодпроизводного элементоорганического соединения^{5, 11}. Бром уже при комнатной температуре расщепляет связь $\text{Эл}-\text{C}$ в этинильных производных германия, олова и свинца^{5, 32, 36, 41}.

В элементоорганических ацетиленовых соединениях, содержащих тройную связь в β -положении к атому Si , Ge , Sn , Pb , пропаргильные радикалы значительно менее прочно связаны с атомом элемента, чем ацетиленовые группы. Они намного менее устойчивы к влаге, щелочам, кислотам^{32, 40, 65}. Так же как в аллильных и бензильных производных ненасыщенный радикал проявляет электроакцепторные свойства и в пропаргильных соединениях. Поэтому связь $\text{Эл}-\text{CH}_2$ разрыхляется и становится более подвижной, что объясняют σ - π -сопряжением связей 1—2 и 3—4, связанным с электромерным эффектом.

б. Реакции присоединения

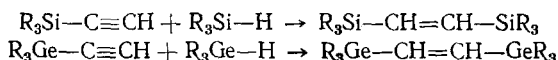
В литературе имеется мало данных о реакциях присоединения по тройным связям этинильных производных элементов IVб группы. Соединения типа $\text{R}_3\text{ЭлC}\equiv\text{C}-\text{ЭлR}_3$, $\text{R}_3\text{ЭлC}\equiv\text{CR}'$, где $\text{R}'=\text{H}$, алкил, арил, по-разному реагируют с галогенами. Алкинилсиланы с иодом не реагируют⁵ и присоединяют только два атома брома даже при кипячении в CCl_4 ^{30, 35, 39}. Имеются сведения, что к $\text{R}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ присоединяется четыре атома брома, но затем отщепляется HBr и образуется $\text{R}_3\text{Si}-\text{CBr}_2-\text{CBr}=\text{CH}_2$ ⁷¹. При -80° бром присоединяется по тройной связи к $\text{R}_3\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{CH}$, но расщепляет связь $\text{Ge}-\text{C}$ в $\text{R}_3\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ³².

Девидсон и Хенри¹⁵ бромировали тетраэтинилгерман бромом при комнатной температуре и выделили при этом $\text{Ge}(\text{CBr}=\text{CHBr})_4$.

Дисилилзамещенные ацетилены не присоединяют водород в обычных условиях каталитического гидрирования связи $C \equiv C$; в жестких условиях гидрирования происходит крекинг молекул^{43, 72, 73}.

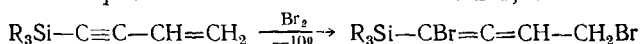
$R_3Si(C \equiv CR')$ каталитически гидрируются, присоединяя два либо четыре атома водорода^{39, 43, 72, 73}. Моноэтильные производные германия $R_3GeC \equiv CH$, $R_3GeC \equiv CR'$ и $R_3GeCH_2-C \equiv CH$ легко присоединяют водород при 20° в присутствии Ni-ренея с образованием насыщенных соединений^{32, 34}.

Гидриды кремния и германия количественно присоединяются в присутствии платинохлористоводородной кислоты к алкинилсиланам и алкинилгерманам^{74, 75}:



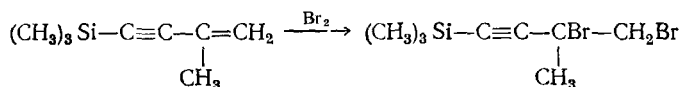
Описано¹⁵ присоединение к дифенилдиэтинилгерману диазометана с образованием дифенилдипиразолилгермана.

В последнее время появились работы, в которых исследовались химические реакции ениновых и диеновых элементоорганических соединений Si, Ge, Sn. Известно, что алкилвинилацетилены присоединяют бром почти исключительно по двойной связи⁷⁶. Триалкилсилилвинилацетилены присоединяют бром в основном в положении 1,4:



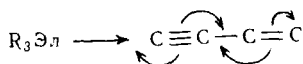
При нагревании такие дибромиды изомеризуются с образованием 1,3-диенового дибромиды.

Трифенилсилилвинилацетилен проявляет низкую реакционную способность к электрофильным агентам, поскольку трифенилсилильная группа является сильным электрофильным заместителем и, оттягивая электроны от ениновой системы, делает ее неактивной к бромированию. Различные заместители в винилацетиленовой группе при двойной связи также влияют на направление бромирования. Так, введение метильной группы в триметилсилилбутен-3-ин приводит к изменению направления бромирования, облегчая присоединение брома по двойной связи⁷⁷⁻⁷⁹:

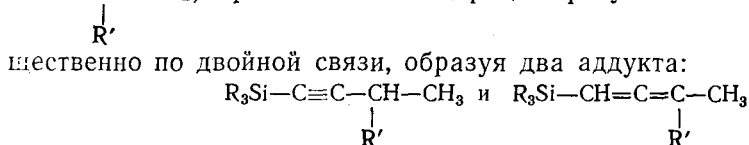


В винил- и аллилдиметилвинилацетиленилсиланах бромирование идет преимущественно по винильной и аллильной группам⁷⁹.

Показано^{30, 80}, что германий-енины также присоединяют бром в положения 1—4 и частично в 3—4. При нагревании полученные дибромиды изомеризуются в диендибромиды. Направление бромирования в замещенных германий-енинах в меньшей степени зависит от заместителей при двойной связи, чем в кремний-енинах, поскольку R_3Ge -группа в большей степени компенсирует влияние алкильных групп у двойной связи⁷⁷, так как R_3Ge -радикал менее электрофилен, чем R_3Si -радикал. Авторы полагают⁷⁷⁻⁷⁹, что повышенная по сравнению с алкилвинилацетиленами способность к 1,4-присоединению брома у кремний- и германий-енинов, по-видимому, обусловлена возникновением дополнительного положительного заряда на первом углеродном атоме за счет смещения электронного облака, благодаря взаимодействию d -оболочек Si и Ge с π -электронами тройной связи.

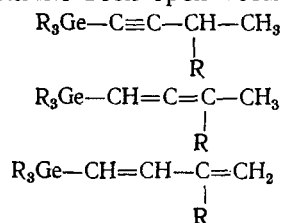


Олово-енины расщепляются бромом по связи $\text{Sn}-\text{C}$ ^{26, 37}. При каталитическом гидрировании винилацетиленовых углеводородов тройная связь более активна ⁸¹. Триалкилсилилвинилацетилены ^{78, 79} ($\text{R}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$) присоединяют водород в присутствии Pd/CaCO_3 , преимущественно по двойной связи, образуя два аддукта:



Соотношение ацетиленовых и алленовых изомеров зависит от радикала R' , чем больше объем радикала, тем больше образуется алленового изомера ⁸².

Германий-енины ⁷⁴ в этих условиях гидрируются значительно медленнее, чем соответствующие кремний-енины. Основным направлением реакции является присоединение водорода по двойной связи, но образуется некоторое количество диенового производного. С помощью ИК спектров установлено наличие всех трех возможных изомеров ⁷⁴:



Олово-енины ⁷⁹ в этих условиях не гидрируются.

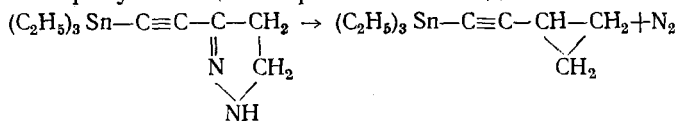
Отличие в направлении каталитического гидрирования кремний- и германий-енинов и ениновых углеводородов авторы работ объясняют пространственными факторами в условиях гетерогенного катализа ^{74, 82} (наличие объемных $\text{R}_3\text{Эл}$ -групп).

Известно ^{83, 84}, что алкилвинилацетилены присоединяют литийалкилы в 1,4-положения с образованием Li -производных алленовых углеводородов.

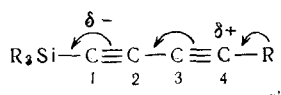
Кремний-енины и германий-енины в тех же условиях образуют смеси изомерных алленовых и ацетиленовых кремнийуглеводородов, соотношение которых зависит от строения ениновых группировок и природы радикала в литийалкилах ⁸⁵⁻⁸⁷.

В олово-енинах Li -алкилы расщепляют связь $\text{Sn}-\text{C}\equiv$ с образованием тетраалкилстаннанов ^{52, 79, 88}.

Из изложенного видно, что нуклеофильные (Li -алкилы) и электрофильные агенты (Br и др.) расщепляют связи $\text{Sn}-\text{C}\equiv$. Завгородний и Петров ⁸⁸ изучили устойчивость этой связи в радикальных процессах. Оказалось, что трифенилметильный радикал присоединяется к триэтилолововинилацетилену в основном в 3,4-положение, а к триэтилоловоизопропенилацетилену в 1,4-положение из-за пространственных факторов ⁸⁸, обусловленных наличием метильной группы. Этим авторам ^{88, 90} удалось также присоединить диазометан к выше описанным олово-енинам. Присоединение диазометана идет по двойной связи винилацетиленового остатка с образованием этилпиразолиновых производных, из которых далее образуются циклопропановые соединения:

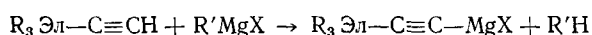


Петров с сотрудниками исследовали также реакции электрофильного и нуклеофильного присоединения к триалкилсилилалкадиинам^{91, 92}. Показано⁹³, что 1,3-диеновые кремнийуглеводороды первую молекулу брома присоединяют к тройной связи в α -положении к атому кремния; полученные дибромиды при нагревании изомеризуются в 1,3- и 3,4-дибромиды. Это было доказано ИК и ЯМР спектрами. Исследование реакции присоединения литий-алкилов к 1,3-диеновым кремнийуглеводородам показало⁹², что независимо от природы радикала в LiR, присоединение происходит в 3,4-положение с фиксацией алкильного радикала у четвертого углеродного атома. Результаты бромирования и присоединения LiR к кремний-ининам авторы согласуют со следующей схемой направления поляризации кремний-ининов, обусловленной эффектом d , π -сопряжения:

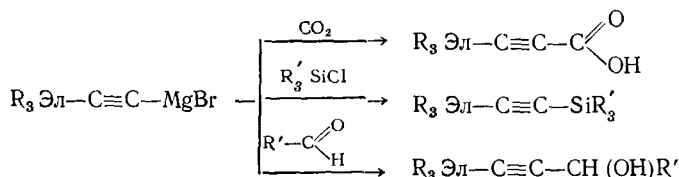


в. Реакции замещения

В кремний- и германий-замещенном ацетилене водородный атом при связи $H-C \equiv$ сохраняет активность. Этилильные производные кремния и германия легко образуют магнийорганические производные^{23, 30, 32, 94}:



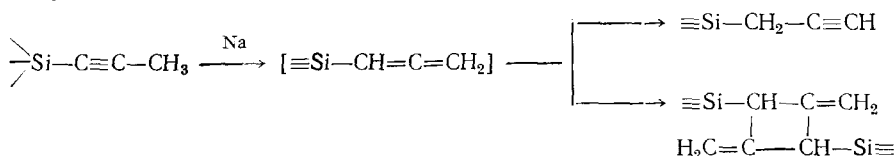
Эти соединения могут быть использованы для синтеза различных германий-, кремнийацетиленовых производных^{30, 32, 95}:



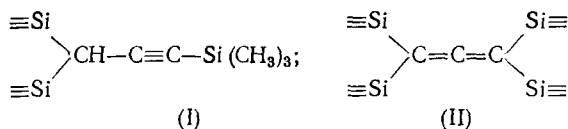
г. Изомеризация ацетиленовых элементоорганических соединений

Изомеризация ацетиленовых углеводородов была исследована Фаворским⁹⁶ и освещена во многих работах^{97, 98}.

Опубликовано несколько исследований^{36, 99, 100}, касающихся изомерных превращений ацетиленовых кремнийуглеводородов. Интересные данные получил Петров с сотрудниками³⁶ при попытке изомеризовать триэтилсилилметилацетилен в алленовый изомер по реакции Фаворского. Спектральный анализ продуктов реакции показал наличие циклодимера и небольшого количества триэтилпропаргилсилана:

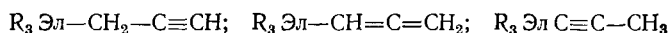


Вест описал¹⁰⁰ реакцию литийпропина с триметилхлорсиланом, в результате которой образуется смесь три- и тетраэтилпроизводных:



Термолиз и фотолиз I приводит к диспропорционированию и образованию алленового производного.

Исследователи ^{20, 31, 38, 40, 62-64, 101, 102}, занимавшиеся синтезом пропаргильных производных кремний-, германий-, олово- и свинецорганических соединений отмечали, что в процессе реакции образуются смеси алленовых, пропаргильных и пропиновых изомеров:

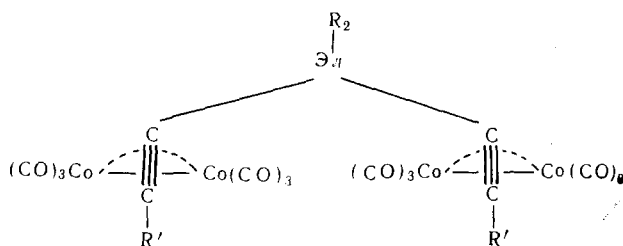


где Эл=Si, Ge, Sn, Pb, R=алкилы, фенил.

Структуру полученных изомеров изучали методами молекулярной и радио-спектроскопии, аналитической газовой хроматографии ^{20, 63, 101, 102}. Содержание изомеров в процессе синтеза зависит от температуры, основности растворителя, порядка прибавления исходных соединений, их структуры ³⁸. С увеличением атомного веса элемента повышается содержание алленовых изомеров (Si<Ge<Sn<Pb) ⁶³. Например, при получении трифенилпропаргилплюмбана образуется 90% алленилтрифенилплюмбана ²⁰. Особенно легко пропаргильные производные изомеризуются в алленовые при нагревании в электронодонорных растворителях ⁶⁷. Так, трифенилпропаргилстаннан при кипячении в течение 12 мин. в 95%-ном этиловом спирте полностью превращается в алленовый изомер ⁶⁷.

д. Другие реакции

Хюбель и Хугцанд ¹⁰³ сообщили о том, что триалкилэтинилсиланы подвергаются циклической тримеризации. Так, триметилсилацетилен при 100° в присутствии карбонила кобальта образует 1, 2, 4-трис (триметилсиллил) бензол ¹⁰³. Возможно, что эта реакция протекает через стадию образования промежуточного комплекса. Это подтверждают недавно опубликованные сведения о получении устойчивых комплексов из диалкильных производных кремния и германия с карбонилем кобальта при комнатной температуре в среде петролейного эфира ¹⁰⁴:



В. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

$R_3\text{ЭлC}\equiv\text{CR}'$ и $R_3\text{ЭлC}\equiv\text{CЭлR}_3$, где Эл=Si, Ge, Sn, представляют собой перегоняющиеся жидкости, если R=алкил, и, как правило, твердые продукты, если R=арил. Температуры кипения возрастают от производных кремния к производным олова. Все соединения хорошо растворяются в большинстве органических растворителей. Большая часть жидких ацетиленовых производных Si, Ge, Sn термически стабильна; они могут быть легко перегнаны. Твердые ацетиленовые производные Si и Ge, как правило, плавятся без разложения в отличие от оловянных и свинцовых производных, плавящихся, по большей части, с разложением.

Были измерены ^{105, 106} дипольные моменты кремний- и олово-енинов. Показано, что олово-енины имеют большие дипольные моменты, чем аналогично построенные углеводороды и кремнийуглеводороды. Дипольные моменты направлены во всех случаях от олова или кремния к ацетиленовой группировке ¹⁰⁶. Стадничук и Петров вычислили дипольный момент триэтилвинилацетиленгермана, который оказался больше дипольного момента аналогично построенного кремний-енина ⁸⁰.

В последние годы появилось много работ по спектрам этинильных соединений элементов IVб группы. В основном ИК спектры полученных соединений используются для идентификации строения. Наиболее полные данные о колебательных спектрах этинильных элементоорганических производных имеются в обзоре Чумаевского ¹⁰⁷ и в работах Петрова, Шостаковского ^{37, 44}, Кадью ^{11, 40}, Хартмана ^{5, 10} и других ^{108, 109}.

Из специальных спектральных работ следует отметить исследования Шигорина и сотрудников ¹¹⁰.

Наибольший интерес представляют положение и интенсивность характеристических частот валентных колебаний $C \equiv C$ и $C \equiv C - H$.

Исследования ИК спектров ацетиленовых производных Si, Ge, Sn и Pb показали смещение и изменение интенсивности полос поглощения, характерной для ацетиленовой связи ^{13, 108, 109, 111–116}. Например, валентному колебанию ацетиленовой связи в спектре *трет.*-бутилацетилена соответствует частота 2110 см^{-1} , для триметилэтинилсилана 2040 см^{-1} , для триэтилэтинилстаннана ¹¹² аналогичное колебание проявляется при $\nu_{C \equiv C} = 2008\text{ см}^{-1}$. Интенсивность полосы поглощения ацетиленовой связи в этих соединениях увеличивается при переходе от углерода к олову ^{113, 114}.

Известно ^{115, 116}, что в несимметрично дизамещенных алкинах частота валентного колебания связи $C \equiv C$ находится в области $2200\text{--}2260\text{ см}^{-1}$. Замена атома углерода в α -положении к тройной связи на атом кремния ¹¹⁷ показывает понижение частоты колебания связи $C \equiv C$ на 75 см^{-1} ; замещение кремния на олово ^{115, 116} приводит к дальнейшему понижению частоты на 20 см^{-1} .

Стадничук и Петров исследовали ИК спектры германий-енинов ⁸⁰ и показали, что тройной связи в этих соединениях отвечает полоса поглощения 2147 см^{-1} , т. е. такая же, как в кремний-енине ¹¹⁶.

На основании полученных данных авторы делают вывод о том, что смещение полосы тройной связи в колебательных спектрах ацетиленовых производных Si, Fe и Sn связано с изменением полярности формы электронного облака связи, что, в свою очередь, можно объяснить внутримолекулярным взаимодействием π -электронов ацетиленовой связи с вакантными d -орбитами Si, Ge, Sn. То, что смещение полосы тройной связи этих соединений в ИК спектрах не связано только с увеличением массы атома при переходе от C к Sn, авторам ¹¹⁶ удалось доказать, вычислив относительные коэффициенты упругости тройной связи в ацетиленовых производных кремния и олова.

Особенности светопоглощения α -этинильными соединениями элементов IVб группы авторы ^{118, 119} также связывают с d - π -сопряжением.

В 40-х годах при объяснении укорочения межатомных расстояний Si—O и Si—X по сравнению с суммой ковалентных радиусов элементов, образующих связь, Полинг ¹²⁰ постулировал возможность участия d -орбит кремния в образовании связей. У углерода во внешней оболочке имеются только s и p -орбиты, в то же время у других элементов IVб группы имеются еще близко расположенные d -орбиты, которые в принципе могут участвовать в образовании химической связи. При наличии в молекуле элементоорганического соединения кратных связей в

α -положении к элементу, может происходить внутримолекулярное взаимодействие со смещением π -электронов и использованием вакантной d -орбиты элемента. Возможность участия d -орбит в образовании химических связей теоретически обоснована Крайгом¹²¹, Иборном¹²² и другими¹²³.

Стоун, Зейферт, Уибстен^{123, 124} также пришли к выводу о том, что d , π -сопряжение возможно.

Хаск и Вест¹²⁵ обнаружили, что в ион-радикале из додекаметилциклогексасилана электрон делокализован по всей молекуле, это также подтверждает участие d -орбиты кремния в сопряжении.

Гипотеза d , π -сопряжения получила широкое распространение.

В то же время вопрос о d , π -сопряжении имеет дискуссионный характер, поскольку до настоящего времени нет методов, позволяющих непосредственно оценить этот эффект, и все доводы в пользу этого явления основаны на косвенных доказательствах.

Рассматривая колебательные спектры винильных производных элементов IV группы, Лейтес¹²⁶ и другие пришли к выводу о том, что понижение частоты $C=C$ -группы от углеродных к оловоорганическим соединениям связано только с изменением индуктивного эффекта элемента. Следует упомянуть также о том, что Бочвар и Гамбарян¹²⁷ проводили квантово-химические расчеты вклада d -орбит кремния и германия в образование связи в винильных соединениях этих элементов. Расчеты показали, что этот вклад очень мал и сравним по величине с энергетическим вкладом p -орбиты атома углерода в аналогично построенных соединениях.

Однако большая часть исследователей-химиков по-прежнему придерживается концепции о существовании d - π -сопряжения между вакантными d -орбитами атомов Si, Ge, Sn и π -электронами ненасыщенных связей, находящихся в α -положении к гетероатомам. До сих пор нет единого мнения об относительной величине d - π -взаимодействия в производных Si, Ge, Sn и Pb. Одни авторы считают, что d , π -сопряжение убывает в ряду $Si > Ge > Sn$ ¹²⁸, другие — что оно не зависит от элемента¹²⁹.

Интересное исследование провели Гастилович, Шигорин и Комаров¹¹⁰. Они изучали ИК спектры соединений $(CH_3)_3-CH_2-C \equiv CH$ (I), $(CH_3)_3SiC \equiv CH$ (II) и $(C_2H_5)_3Sn(C \equiv CH)$ (III) в области валентных колебаний групп $C \equiv C$ и $C-H$. Авторы рассчитали влияние массы элемента (от C к Sn), жесткости связи Эл—C (Эл=Si, Sn) межмолекулярного взаимодействия на аномалии в спектрах и доказали, что этих факторов недостаточно для объяснения смещения и изменения интенсивности частот валентных колебаний связи $C \equiv C$, которое наблюдается в соединениях (II)—(III). Таким образом, на основании этого было сделано заключение о внутримолекулярном взаимодействии π -электронов тройной связи с d -орбитами атомов Si и Sn, которое и обуславливает такое изменение частот.

Другой подход к оценке d , π -взаимодействия в этилильных производных Si, Ge, Sn и Pb на основании их ИК спектров был описан в работе Кадью¹¹. Автор исходил из данных Кросса¹³⁰ по значению электроотрицательности элементов IVб группы, вычисленных из частот колебаний фенильных ядер в ИК спектре, связанных с элементом, и установил линейную зависимость электроотрицательности от частоты связи $C \equiv C$ в $(C_6H_5)_3Эл(C \equiv CR)$. Оказалось, что изменение $\nu_{C \equiv C}$ в ряду $Si > Ge > Sn > Pb$ связано с уменьшением электроотрицательности от Si к Pb, что и предполагали другие авторы^{80, 115}. Кадью¹¹ показал, что на основании уравнения Быкова¹³¹, которое связывает волновое число ИК спект-

ров с электронным зарядом связи $C \equiv C (v_{C \equiv C}^{2\alpha} = K \cdot A_{C \equiv C})$, можно сделать вывод о том, что уменьшение частот для связи $C \equiv C$ в \nearrow Эл—

— $C \equiv C$ в ряду от C к Pb связано с уменьшением заряда на этой связи; это является следствием частичного перекрывания π -электронного облака и d -орбиты элементов.

Были исследованы также УФ спектры^{11, 18, 108, 109} этинильных производных Si, Ge и Sn. На УФ спектрах наблюдается bathochromный сдвиг и увеличение интенсивности полос по сравнению с ацетиленовыми углеводородами аналогичного строения.

Сравнительно недавно появились сообщения о спектрах протонного магнитного резонанса этинильных соединений элементов IVб группы^{11, 18, 26, 80, 101, 102, 132, 133}. Например, Егорочкин, Хидекель и Разуваев¹³⁴ исследовали спектры ЯМР триметилэтинилсилана и триметилэтинилгермана. Значения химических сдвигов протонов при углеродном атоме этинильной группы сдвинуты в область слабых полей по сравнению со сдвигами протонов при насыщенных радикалах, что авторы объясняют внутримолекулярным взаимодействием связи $C \equiv C$ с атомом элемента. Большой сдвиг π -электронов к атому кремния по сравнению с германиевым аналогом приводит к более значительному уменьшению электронной плотности у протонов при тройной связи кремнийэтинильных соединений. Этим вызвано более сильное смещение химического сдвига $\equiv C-H$ в область слабых полей у триметилэтинилсилана.

Спектры ЯМР пропаргильных соединений кремния и олова были получены в работах^{101, 102}. Авторы отмечают, что значения химических сдвигов протонов метиленовой и ацетиленовой групп уменьшаются с уменьшением электроотрицательности элементов и сильно зависят от заместителей при элементах, растворителей и концентрации раствора.

Симонен¹³³ исследовала также спектры ЯМР соединений типа: $R_3\text{Эл}-(C \equiv C)_m-CH_3$ и $R_3\text{Эл}(C \equiv C)_m-H$, где Эл=Si, Ge, Sn; $m=1, 2, 3$, меченых ^{13}C в α, β, γ -положениях. Наибольшее отличие в химических сдвигах этинильного протона наблюдалось в соединениях, имеющих $^{13}C-H$ -связь (до 39%).

Федин, Петровский, Лунева, Сладков¹³², изучая спектры ЯМР дифенилдиэтилсилана и -германа, нашли, что кремний и германий в этих соединениях являются акцепторами электронов по отношению к фенильным ядрам. В дифенилдипропаргилгермане и дифенилдипропаргилсилане сигналы этинильных протонов сдвинуты в сильное поле, для кремния на $0,8 \cdot 10^{-6}$, для германия на $0,5 \cdot 10^{-6}$ относительно гексаметилдисилоксана.

Кадью и другие^{11, 18} наблюдали химические сдвиги протонов в спектрах ЯМР этинильных соединений олова. Полученные данные интерпретированы ими с точки зрения d, π -сопряжения.

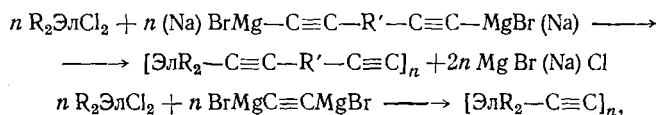
В заключение этой части обзора следует подчеркнуть, что гипотеза о d, π -сопряжении оказалась весьма плодотворной, так как стимулировала в значительной степени исследования в области синтеза этинильных соединений элементов IVб группы. В равной степени это относится к исследованию физических свойств этих соединений, в первую очередь, ИК спектров поглощения. Несмотря на то, что интерпретация спектральных свойств с точки зрения d, π -взаимодействия, по-видимому, оказалась несостоятельной, в результате работ многих авторов мы располагаем сейчас обширным спектральным материалом, который с успехом используется в химических исследованиях для идентификации и установления строения получаемых соединений.

VI. Si, Ge, Sn-ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫЕ ГРУППИРОВКИ

Введение элементов IVб группы Si, Ge, Sn в полимерную цепь представляет большой интерес, поскольку, находясь в одной подгруппе углерода, они должны проявлять аналогичные с ним свойства, однако, имея другое электронное строение, они могут проявлять специфические свойства.

Так как атомы Si, Ge и Sn проявляют акцепторные свойства и их *d*-орбиты могут притягивать π -электроны кратной связи, особый интерес могут представить полимеры, в цепи которых атомы Si, Ge и Sn чередовались бы с ацетиленовыми группировками. Можно было ожидать, что такие полимеры будут обладать интересными электрофизическими свойствами. Первые сведения о возможности синтеза таких полимеров появились в 1962 г.^{135, 136, 137}

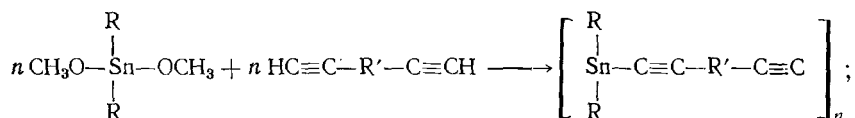
Коршак, Сладков, Лунева¹³⁶ предложили для синтеза кремний-, германийорганических полимеров с ацетиленовыми связями в цепи использовать поликонденсацию дигалоидных элементоорганических соединений с *бис*-натрий (броммагний) производными диацетиленов:



где Эл = Si, Ge; R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅; R' = —C₆H₄—

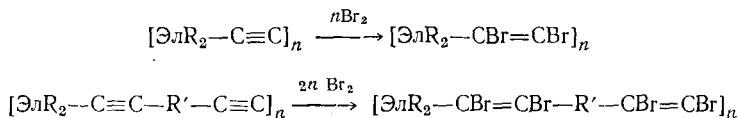
Позже в патентной литературе¹³⁸ было описано получение полимеров типа [ЭлR₂—C≡C—R'—C≡C]_n взаимодействием дилитиевых производных *бис*-ацетиленов с галоидными соединениями Si, Ge и Sn.

Для синтеза оловоорганических полимеров с ацетиленовыми группировками Сладков, Лунева, Коршак¹³⁹ предложили поликонденсацию диалкилдиметоксисистаннанов с *бис*-ацетиленами:



где R = CH₃, C₄H₉; R' = —C₆H₄—; —GeR₂—, —SiR₂—

Структуру полученных полимеров авторы подтвердили^{137, 139} данными ИК и ЯМР спектров. Полимеры реагируют с бромом только при повышенной температуре (70—100°), причем по каждой тройной связи присоединяются два атома брома¹³⁷:



Гидрирование полимеров (20°, Ni-Ренея) приводит к получению полимеров с полностью насыщенными связями.

Полученные кремний- и германийорганические полимеры термически стабильны до 450—550°, оловоорганические полимеры — до 300—350°¹³⁷.

Исследование электрофизических свойств полимеров показало, что элементоорганические полимеры, в которых атомы Si, Ge и Sn чередуются

ся с ненасыщенными связями, обладают высоким электросопротивлением при комнатной температуре (10^{11} — 10^{13} ом·см), которое уменьшается с повышением температуры. Значения энергии активации проводимости полимеров лежат в пределах 0,64—1,04 эВ¹³⁷.

Почти во всех полученных полимерах обнаружена фото-э. д. с. (10mV/mW)^{137, 140}.

Было показано^{137, 141}, что многие из синтезированных полимеров могут быть использованы в качестве активных электрографических слоев.

Авторы патента¹³⁸ предлагают использовать элементоорганические полимеры (элемент — кремний, германий, олово, сурьма и др.) с ацетиленовыми группировками для получения полупроводниковых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Вольнов, А. Реутт, ЖОХ, **10**, 1601 (1940).
2. K. Bowden, E. A. Braude, K. R. H. Jones, J. Chem. Soc., **1946**, 948.
3. А. Д. Петров, Л. Л. Щуковская, ДАН, **86**, 551 (1952).
4. H. Hartmann, I. U. Ahrens, Angew. Chem., **70**, 75 (1958).
5. C. Beerman, H. Hartmann, J. anorg. allg. chem., **276**, 20 (1954).
6. H. Hartmann, H. Honig, Angew. Chem., **69**, 614 (1957).
7. H. Hartmann, B. Karbstein, W. Reiss, Naturwiss., **52**, 59 (1965).
8. H. Hartmann, H. Wagner, B. Karbstein, M. K. el A'ssar, W. Reiss, Там же, **51**, 214 (1964).
9. H. Hartmann, K. Komorniczuk, Там же, **51**, 215 (1964).
10. H. Hartmann, E. Dietz, K. Komorniczuk, W. Reiss, Там же, **48**, 570 (1961).
11. M. Quan, P. Cadot, Bull. Soc. chim. France, **1965**, 35.
12. E. M. Voldebuch, Ам. пат. 2551924 (1951); С. А., **46**, 130 (1952).
13. H. Gilman, Chem. a. Ind., **1961**, 1619.
14. H. Hartmann, J. U. Ahrens, Angew. Chem., **70**, 75 (1958).
15. W. Davidson, M. C. Henry, J. Organomet. Chem., **5** [1], 29 (1966).
16. H. Jenkner, Пат. ФРГ 1152106; РЖХим., **1965**, 8Н102.
17. R. West, Ch. Kraihanzel, Inorg. Chem., **1**, 967 (1962).
18. J. C. Masson, M. Le Quan, W. Chodkiewicz, P. Cadot, С. г., **257**, 111 (1963).
19. В. С. Завгородний, А. А. Петров, ЖОХ, **35**, 760 (1965).
20. H. Hartmann, K. Meyer, Naturwiss., **52**, 303 (1965).
21. K. H. Birr, D. Kräft, Ztschr. anorg. allg. chem., **311**, 235 (1961).
22. H. Hartmann, M. K. el A'ssar, Naturwiss., **52**, 303 (1965).
23. Л. Л. Щуковская, Р. Н. Пальчик, А. Д. Петров, ДАН, **136**, 1354 (1961).
24. H. Hartmann, H. Honig, Angew. Chem., **69**, 614 (1957).
25. H. Hartmann, W. Eschenbach, Naturwiss., **46**, 321 (1959).
26. В. С. Завгородний, А. А. Петров, ЖОХ, **32**, 3527 (1962).
27. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 728.
28. E. Jones, L. Skatteböl, M. Whiting, J. Chem. Soc., **1956**, 4765.
29. В. Ф. Миронов, В. В. Непомнина, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1419.
30. Л. Л. Щуковская, А. Д. Петров, Там же, **1958**, 1011.
31. А. М. Сладков, Л. К. Лунева, ЖОХ, **3**, 553 (1966).
32. P. Mazerolles, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 856.
33. P. Mazerolles, M. Lesbre, S. Marre, С. г., **261**, 4134 (1965).
34. P. Mazerolles, С. г., **253**, 676 (1961).
35. K. C. Frisch, R. B. Young, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4853 (1952).
36. А. Д. Петров, Л. Л. Щуковская, Ю. П. Егоров, ДАН, **93**, 293 (1953).
37. В. С. Завгородний, А. А. Петров, ЖОХ, **30**, 1055 (1960).
38. M. Le Quan, P. Cadot, С. г., **254**, 133 (1962).
39. H. Hartmann, B. Karbstein, W. Reiss, Naturwiss., **50**, 373 (1963).
40. M. Le Quan, J. C. Billiote, P. Cadot, С. г., **251**, 730 (1960).
41. S. D. Ihekwe, N. J. Newlands, J. Chem. Soc., **1965**, 4608.
42. K. C. Frisch, R. B. Young, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4853 (1952).
43. И. А. Шихиев, М. Ф. Шостаковский, Л. А. Каютенко, ДАН АзССР, **15**, 21 (1959).
44. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. К. Мисюнас, Авт. свид. СССР 163176 (1963).

45. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. К. Мисюнас, М. К. Занич-ковская, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1102.
46. М. В. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. К. Мисюнас, А. М. Склянова, ДАН, **161**, 370 (1965).
47. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, J. Prakt. Chem., **23**, 208 (1964).
48. Н. В. Комаров, Ю. В. Марошин, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **35**, 335 (1965).
49. Н. В. Комаров, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 97.
50. В. С. Завгородний, А. А. Петров, ЖОХ, **35**, 931 (1965).
51. В. С. Завгородний, А. А. Петров, ЖОХ, **32**, 3527 (1962).
52. В. С. Завгородний, А. А. Петров, ДАН, **143**, 855 (1962).
53. М. Ф. Шостаковский, В. М. Власов, Р. Г. Миронов, И. М. Коротаева, ЖОХ, **35**, 401 (1965).
54. М. Ф. Шостаковский, В. М. Власов, Р. Г. Миронов, Авт. заявка 826824 (1963).
55. М. Ф. Шостаковский, Авт. заявка 827368 (1963).
56. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, И. С. Гусева, В. К. Мисюнас, ДАН, **158**, 918 (1964).
57. Н. В. Комаров, И. С. Гусева, Бюл. изобр., **1964**, № 16, стр. 11.
58. М. Ф. Шостаковский, В. М. Власов, Р. Г. Мирсков, ЖОХ, **35**, 750 (1965).
59. М. Ф. Шостаковский, В. М. Власов, Р. Г. Мирсков, ДАН, **159**, 869 (1964).
60. И. Ф. Луценко, С. В. Понамарев, ЖОХ, **32**, 896 (1962).
61. G. L. M. Luijten, G. T. M. van der Kerk, Rec. trav. Chim., **83**, 295 (1964).
62. K. Jones, M. F. Lappert, XIX Intern. Congr. appl. and pure chem., Abstr., London, 1963, стр. 171.
63. K. Jones, M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc., **1964**, 22.
64. M. Le Quan, P. Cadot, C. r., **254**, 133 (1962).
65. G. Pourcelot, M. Le Quan, P. Simonin, P. Cadot, Bull. Soc. Chim., **1962**, 1278.
66. G. Pourcelot, M. Le Quan, W. Chodkiewicz, P. Cadot, см. ⁶², стр. 177.
67. M. Le Quan, P. Cadot, Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 45.
68. K. C. Frisch, R. B. Young, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4853 (1952).
69. H. Gilman, A. G. Brook, L. S. Miller, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4531 (1953).
70. D. Seiferth, F. G. Stone, Там же, **79**, 515 (1957).
71. А. Д. Петров, Л. Л. Щуковская, ЖОХ, **25**, 1128 (1955).
72. K. C. Frisch, R. B. Young, Ам. пат. 2671795 (1954).
73. А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 722.
74. M. Lesbre, J. Satge, C. r., **250**, 2220 (1960).
75. В. Ф. Миронов, Н. Г. Максимова, Изв. АН СССР, **1960**, 2059.
76. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, ДАН, **111**, 839 (1956).
77. М. Д. Стадничук, А. А. Петров, ЖОХ, **31**, 411 (1961).
78. М. Д. Стадничук, ЖОХ, **33**, 1421 (1963).
79. М. Д. Стадничук, А. А. Петров, ЖОХ, **32**, 3527 (1962).
80. М. Д. Стадничук, А. А. Петров, ЖОХ, **35**, 451 (1965).
81. А. А. Петров, Усп. химии, **29**, 1049 (1960).
82. М. Д. Стадничук, А. А. Петров, ЖОХ, **31**, 1855 (1961).
83. А. А. Петров, В. А. Кормер, ДАН, **125**, 1041 (1959).
84. А. А. Петров, В. А. Кормер, ЖОХ, **30**, 216 (1960).
85. А. А. Петров, В. А. Кормер, М. Д. Стадничук, ЖОХ, **30**, 2243 (1960).
86. А. А. Петров, М. Д. Стадничук, ЖОХ, **32**, 2490 (1962).
87. М. Д. Стадничук, ЖОХ, **36**, 937 (1966).
88. В. С. Завгородний, А. А. Петров, ДАН, **149**, 846 (1963).
89. В. С. Завгородний, А. А. Петров, ЖОХ, **34**, 1757 (1964).
90. В. С. Завгородний, А. А. Петров, ЖОХ, **34**, 1931 (1964).
91. М. П. Форст, О. А. Музовская, ЖОХ, **35**, 707 (1965).
92. В. Г. Шаховской, М. Д. Стадничук, А. А. Петров, ЖОХ, **35**, 1031 (1965).
93. В. Г. Шаховской, М. Д. Стадничук, А. А. Петров, ЖОХ, **35**, 1714 (1965).
94. P. Mazerolles, C. r., **251**, 2041 (1960).
95. Н. В. Комаров, О. Г. Ярош, Л. Н. Астафьева, ЖОХ, **36**, 907 (1966).
96. А. Е. Фаворский, ЖРФХО, **19**, 414, 533 (1887).
97. Т. А. Фаворская, А. И. Захарова, ЖОХ, **20**, 1639 (1950).
98. А. Д. Петров, Е. П. Каплан, ЖОХ, **25**, 1323 (1955).
99. С. И. Садых-Заде, Ю. П. Егоров, А. Д. Петров, ДАН, **113**, 620 (1957).

100. R. West, P. A. Carney, I. C. Mineo, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3788 (1965).
101. M.— P. Simonnin, C. r., **257**, 1075 (1963).
102. M.— P. Simonnin, J. Organomet. Chem., **5**, 155 (1966).
103. W. Hübel, C. Hoogzand, Chem. Ber., **93**, 103 (1960).
104. S. D. Ibeke, M. I. Newlands, Chem. Comm. (London), **6**, 114 (1965).
105. А. А. Петров, К. С. Мингалева, М. Д. Стадничук, И. А. Марегина, ЖОХ, **31**, 3521 (1961).
106. А. А. Петров, К. С. Мингалева, В. С. Завгородний, ЖОХ, **34**, 533 (1964).
107. Н. А. Чумаевский, Усп. химии, **32**, 1152 (1963).
108. Г. Н. Горшкова, Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. И. Касаточкин, ЖФХ, **39**, 2695 (1965).
109. Г. Н. Горшкова, М. А. Чубарева, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, В. И. Касаточкин, ЖФХ, **40**, 1433 (1966).
110. Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, Н. В. Комаров, Опт. и спектроск., **16**, 46 (1964).
111. М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина, Н. В. Комаров, Э. И. Бродская, И. И. Игонина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1126.
112. Ю. П. Егоров, Г. Г. Кирей, ЖОХ, **34**, 3615 (1964).
113. М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина, Н. И. Голованова, Н. В. Комаров, Э. И. Бродская, В. К. Мисюнас, ЖОХ, **35**, 1768 (1965).
114. П. А. Акишин, В. М. Татевский, ДАН, **89**, 287 (1952).
115. Т. В. Яковлева, А. А. Петров, Опт. и спектроск., **11**, 594 (1961).
116. Т. В. Яковлева, А. А. Петров, В. С. Завгородний, Там же, **11**, 200 (1961).
117. Т. В. Яковлева, А. А. Петров, М. Д. Стадничук, Там же, **11**, 588 (1961).
118. M. Kanazachi, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 44 (1955).
119. I. Knizek, M. Horak, V. Chvalovsky, Coll. Czech. chem. Comm., **28**, 3079 (1963).
120. Л. Поллинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947.
121. D. P. Craig, A. McColl, R. S. Nyholm, L. E. Orgel, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., **1954**, 332.
122. C. Eaborn, Organosilicon compounds, London, 1960.
123. F. G. A. Stone, D. Seyferth, J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 416 (1956).
124. D. E. Webster, J. Chem. Soc., **1960**, 5132.
125. G. R. Husk, R. West, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3993 (1965).
126. Л. А. Лейтес, И. Д. Павлова, Ю. Н. Егоров, Теор. и exper. химия, **1**, 311 (1965).
127. Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбарян, Доклад на Всес. симп. по участию *d*-орбит в явлении сопряжения, М., ИНЭОС, Май, 1964, «Наука», М., 1964.
128. Ю. П. Егоров, Р. А. Локтионова, Теор. и exper. химия, **1**, 160 (1965).
129. R. A. Benkeser, C. E. DeBoer, R. E. Robinson, D. M. Sauve, J. Am. Chem. Soc., **78**, 682 (1956).
130. A. D. Kross, V. A. Fassel, J. Am. Chem. Soc., **77**, 58 (1955).
131. Г. В. Быков, Электронные заряды связей в органических соединениях, Изд-во АН СССР, М., 1960.
132. Э. И. Федин, П. В. Петровский, Л. К. Лунева, А. М. Сладков. ДАН (в печати).
133. M.-P. Simonnin, Bull. Soc. Chim. France, **5**, 1774 (1966).
134. А. Н. Егорочкин, М. Л. Хидекель, Г. А. Разуваев. Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1312.
135. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Там же, **1962**, 728.
136. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Там же, **1962**, 2251.
137. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Высокомол. соед., **A9**, 895 (1967).
138. Англ. пат. 1027021 (1966).
139. Тезисы докл. XV конф. по высокомолекулярным соединениям, посвящ. получению химических новых веществ, Москва, январь, 1965, «Наука», М., 1965.
140. В. С. Мыльников, В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Л. К. Лунева, А. Н. Теренин, ДАН, **144**, 840 (1962).
141. В. В. Коршак, Ф. А. Левина, Л. К. Лунева, В. С. Мыльников, И. Б. Сидаравичюс, А. М. Сладков, А. Н. Теренин, Авт. заявка 948609/26—25 от 20.3.1965, решение о выдаче авт. свид. от 31.8.1965.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва