

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

**ЭТИНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ,  
ОЛОВА И СВИНЦА**

*Л. К. Лунева*

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 IV<sub>b</sub> 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, расположенному 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<sup>1, 2</sup>, более систематические исследования алкинилсиланов начались значительно позже<sup>3</sup>.

В 1958 г. было опубликовано первое сообщение о синтезе германий-органических соединений, содержащих ацетиленовые связи<sup>4</sup>. Первые оловоорганические ацетиленовые производные были получены в 1954 г.<sup>5</sup>. Сейчас известно большое число ацетиленовых производных Si, Ge, Sn.

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

Пропаргильные производные элементов IV<sub>b</sub> группы ( $C\equiv C$  в  $\beta$ -положении) интересны тем, что позволяют изучить влияние атомов элемен-

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

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

## II. СИНТЕЗ ЭТИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ, ОЛОВА И СВИНЦА

### 1. Синтез этинильных производных через ацетилениды щелочных металлов

Этот метод позволяет получить соединения, содержащие тройную связь в  $\alpha$ -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 жидким аммиаке алкинилсиланы и алкинилгерманы не образуются, по-видимому, из-за аммонолиза алкил-, арилкремний (германий) галогенидов<sup>10</sup>. Напротив, все галоидные олово- и свинецорганические производные быстро реагируют с NaC≡CR в этих условиях<sup>5-10</sup> с образованием дизамещенных ацетиленов (R<sub>3</sub>Эл—C≡C—ЭлR<sub>3</sub>).

Кадью<sup>11</sup> подробно исследовал реакцию ацетиленидов щелочных металлов с Ph<sub>3</sub>SnX. Авторы нашли, что при использовании в этой реакции трифенилиодстаннана и быстром проведении реакции удается получить монозамещенный трифенилэтинилстаннан.

В других условиях удается провести реакцию ацетиленода натрия с галогенидами кремния или германия. Так, в патенте<sup>12</sup> Больдебук описал конденсацию ацетиленода натрия с этоксихлорсиланами в среде пиридина с образованием (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4-n</sub>Si(C≡CH)<sub>n</sub>.

Беерман и Хартман<sup>5</sup> взаимодействием мононатрийацетиленода с трифенилбромидами кремния или олова при 200° получили соединения типа Ph<sub>3</sub>Эл—C≡C—ЭлPh<sub>3</sub>. Аналогичное соединение было получено с ацетиленидом лития (через PhLi) в тетрагидрофуране<sup>13</sup>.

При реакции ацетиленода натрия с трифенил-, триэтилхлоргерманами в тетрагидрофуране были получены<sup>14</sup> симметричные германийорганические соединения с ацетиленовым мостиком R<sub>3</sub>Ge—C≡C—GeR<sub>3</sub>.

Дэвидсон и Хенри<sup>15</sup> синтезировали тетраэтинилсилан, тетраэтинилгерман, дифенилдиэтинилсилан, -герман, ди-*n*-бутилдиэтинилгерман и трифенилэтинилгерман реакцией соответствующих хлоридов кремния и германия с ацетиленидами натрия в тетрагидрофуране.

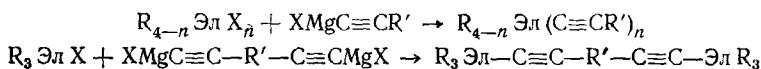
В патенте<sup>16</sup> описано получение этинильных производных олова, R<sub>4-n</sub>Sn(C≡CH)<sub>n</sub>, взаимодействием хлоридов олова с ацетиленидами щелочных металлов в среде эфира, гексана или бензола.

Вест и Крайханцель<sup>17</sup> предложили аналогичный метод для синтеза  $(CH_3)_3Sn(C\equiv CH)$ . Реакцию с ацетиленидами щелочных металлов также используют для синтеза полиновых производных олова и свинца<sup>11, 18, 19</sup>. Если реакцию проводят в среде эфира или углеводородов, то образуются только монозамещенные соединения<sup>17, 18</sup>. При проведении реакции в жидким аммиаке выход моно- и дизамещенных соединений зависит от соотношения исходных веществ<sup>11</sup>.

Некоторые авторы<sup>20-27</sup> использовали реакцию Na- и Li-ацетиленидов монозамещенных ацетиленов с галоидными производными кремния, германия и олова для синтеза соединений типа  $R_{4-n}El(C\equiv CR')_n$  и  $R_3El(C\equiv C)R'$ , где R=алкил, арил, El=Si, Ge и Sn.

Для синтеза  $Pb(C\equiv CR)_4$  через соответствующий ацетиленид лития в качестве исходного свинецорганического соединения был использован гексахлорплюмбат рубидия<sup>20</sup>.

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



Получение алкинилсиланов магнийорганическим синтезом осуществили впервые Вольнов и Рейтт<sup>1</sup>, которые в результате реакции тетраэтоксисилана с фенилмагнийбромацетиленом получили триэтоксифенилэтинилсилан и диэтоксидифенилэтинилсилан, а при взаимодействии магнийбромацетиlena с четыреххлористым кремнием выделили гексаэтинилдисилоксан. В то время не было известно применение полярных растворителей для синтеза мономагнийбромацетиlena, и реакцию проводили в среде кипящего ксиола; при этом выходы продуктов были не значительными.

После того как Джонс<sup>28</sup> разработал метод синтеза этинилмагнийбромида в тетрагидрофуране, многие исследователи использовали этот реагент для синтеза этинильных производных кремния, германия и олова. Петров с сотрудниками<sup>23, 29, 30</sup> синтезировали алкинилсиланы типа  $R_3SiC\equiv CH$  и  $R_2Si(C\equiv CH)_2$  через магнийбромацетиленид в тетрагидрофуране. Сладков и Лунева<sup>31</sup> получили метилфенил-, дифенилдиэтинилсиланы, этилфенил-, дифенилдиэтинилгерманы, *p*-фенилен-бис(диметилэтинилсиланы) взаимодействием соответствующих хлоридов кремния и германия с этинилмагнийбромидом в тетрагидрофуране. Этим методом были получены также моноэтинильные производные германия<sup>32</sup> ( $R_3GeC\equiv CH$ ) и олова<sup>11, 14</sup>; для получения производных олова был изменен метод выделения продуктов из реакционной смеси.

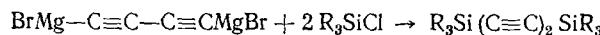
Мазроль с сотрудниками<sup>33</sup> получил тетраэтинилгерман взаимодействием четыреххлористого германия с этинилмагнийбромидом.

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

Петров и Щуковская<sup>3</sup> нашли, что симметричный реагент Иоцича вступает в реакцию с триалкилхлорсиланами с образованием соответствующих симметричных ацетиленовых производных кремния  $R_3Si-C\equiv C-SiR_3$ . В это же время Фриш и Юнг<sup>42</sup> провели конденсацию димагнийдибромацетиlena с диметилдихлорсиланом в присутствии  $CuCl$  и выделили в результате реакции  $Cl(CH_3)_2Si-C\equiv C-Si(CH_3)_2Cl$ . Эта

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

Шихиев с сотрудниками<sup>43</sup> провели аналогичную реакцию с димагнийдибромдиацетиленом:



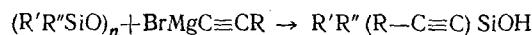
Недавно Шостаковский с сотрудниками<sup>44–46</sup> сообщили о получении оловоорганических ацетиленовых соединений реакцией станнанолов и диалкилоксидов олова с избытком магнийбромпроизводных монозамещенных ацетиленов:



где  $R'$ =винил, алкил, арил.



При взаимодействии полидиорганосилоксанов с магнийбромацетиленовыми производными образуются ацетиленовые силанолы<sup>47–49</sup>:



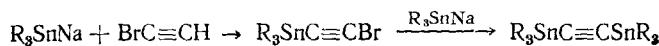
### 3. Другие способы получения этинильных элементоорганических соединений

#### a. Синтез через производные щелочных металлов триарил(триалкил)олова

Этот синтез основан на взаимодействии натриевых производных олова с галоидациетиленами в жидким 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)натрийстяннана с дииодациетиленом образуются соединения<sup>5, 10</sup>  $R_3\text{Sn}-C\equiv C-SnR_3$ .

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



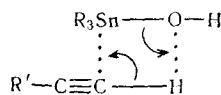
Аналогично протекает реакция с галоидными монозамещенными ацетиленами, при этом образуются  $R_3\text{Sn}-C\equiv CR$ <sup>19, 51, 52</sup>. Таким же путем были получены  $R_3\text{Pb}(C\equiv CR)$ <sup>52</sup>.

#### b. Взаимодействие органических кислородных и аминопроизводных олова с ацетиленами

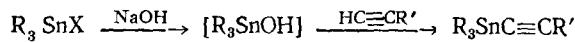
Исследования показали, что триалкилстяннаны вступают в реакцию с ацетиленовыми соединениями, содержащими подвижный водород у углерода с тройной связью, с образованием этинильных производных олова<sup>53–57</sup>. В результате реакции были получены триалкилстянильные производные ацетиlena, винилацетиlena, алкил- и арилзамещенных аце-

тиленов. Реакция с ацетиленом требует применения давления (15–20 атм) и повышенной температуры (100–120°)<sup>57</sup>. С винил- и фенилацетиленом реакции протекают при комнатной температуре и обычном давлении<sup>56, 57</sup>, что объясняется увеличением кислотности ацетиленового водорода.

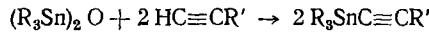
Механизм реакции объясняют донорно-акцепторным взаимодействием неспаренных электронов кислорода гидроксильной группы с подвижным ацетиленовым водородом и *d*-π-взаимодействием между атомом олова и тройной связью<sup>56, 57</sup>:



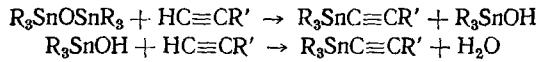
Оказалось возможным применение в этой реакции триалкилгалоидстаннанов<sup>58</sup>. Способ заключается в последовательном взаимодействии галоидстаннана с порошкообразной щелочью (NaOH, KOH) и ацетиленовым соединением:



Был разработан новый способ<sup>53, 55, 59</sup> синтеза ацетиленовых производных олова, состоящий в непосредственном взаимодействии монозамещенных ацетиленов с гексаалкилдистанноксанами:



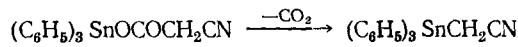
Механизм реакции, по-видимому, тот же, что и в случае станнолов, при этом взаимодействие протекает в две стадии:



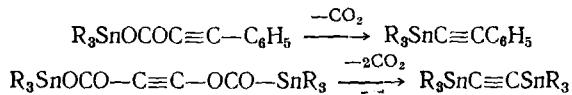
Луценко и Пономарев<sup>60</sup> описали синтез триалкилфенилэтинилстаннанов из триалкилметоксистаннана и фенилацетиена. Эта реакция проходит труднее, чем с триалкилстаннанолами и требует нагревания до 100–110°.

Было предложено еще несколько интересных синтезов оловоорганических ацетиленовых соединений.

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



Затем этот принцип получения оловоорганических соединений был распространен на оловопроизводные фенилпропиоловой и ацетилендинкарбоновой кислот<sup>61</sup>:

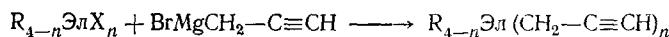


При изучении реакций нуклеофильного замещения в оловоорганических производных диметиламина было установлено<sup>62, 63</sup>, что связь N–Sn легко расщепляется соединениями, содержащими подвижный водород, например, фенилацетиленом и гексином-1; при этом образуются ацетиленовые производные олова:



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

О получении монопропаргильных производных кремния и олова взаимодействием пропаргилмагнийбромида с триалкилгалоидсиланами и станнанами впервые сообщили Кадьо с сотрудниками<sup>64</sup>. Этот метод стал общим для синтеза большинства описанных пропаргильных производных кремния, германия, олова и свинца<sup>18, 31, 40, 65–67</sup>:



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

Для синтеза трифенилпропаргилстаннана была применена также реакция трифенилстаниллития с бромистым пропаргилом<sup>67</sup>. 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%<sup>67</sup>.

### 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  $El-C$ ; б) реакции присоединения по тройной связи; в) реакции замещения ацетиленового водорода; г) реакции изомеризации.

#### а. Реакции расщепления связи $El-C$

Многими исследователями было установлено, что связь  $Si-C\equiv$  в алкинилсиланах гидролитически устойчива по отношению к разбавленным кислотам и щелочам<sup>5, 40, 68, 69</sup>. Концентрированные растворы щелочей расщепляют связь кремний — углерод<sup>5, 68, 69</sup>.

При изменении алкильных групп у атома кремния высшие гомологи алкинилсиланов менее устойчивы к действию кислот, чем низшие<sup>68</sup>.

*Бис*-трифенилсилил(ацетилен) устойчив к воде на холода, но гидролизуется щелочами<sup>5</sup>. Трифенилэтинилсилан в отличие от триалкилэтинилсилана гидролизуется на холода<sup>23</sup>.

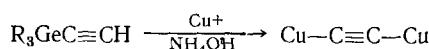
Гидролитическая стабильность связи  $El-C\equiv$  уменьшается в ряду  $Si > Ge > Sn > Pb$  по мере увеличения полярности связи  $El-C\equiv$ .

Дизамещенные ацетилены  $R_3El-C\equiv C-ElR_3$ , где  $R$ =арил,  $El=Ge, Sn$ , достаточно стабильны к влаге воздуха, но расщепляются под действием разбавленных щелочей<sup>10, 16</sup> в отличие от кремниевых аналогов. При замене фенильного радикала алкильными чувствительность к влаге увеличивается<sup>5, 10</sup>. Монофенилэтинильные производные германия довольно устойчивы к влаге воздуха, но гидролизуются водными щелочами<sup>21</sup>. Сильные органические кислоты<sup>13</sup> расщепляют связь  $Ge-C\equiv$ . Аналогичные соединения олова менее устойчивы, причем гидролитическая стабильность уменьшается при замене трифенилстанильного радикала на триалкилстанильный<sup>11, 14</sup>. Аналогично в триалкилстанилацетилене связь  $Sn-C\equiv$  менее прочна, чем в триарилстанилацетиленах<sup>11</sup>.

С увеличением числа ацетиленовых радикалов повышается чувствительность соединений к гидролизу<sup>39</sup>. Все ацетиленовые производные чрезвычайно чувствительны к воде<sup>5, 9, 20</sup> и быстро разлагаются во влажном воздухе. В работе<sup>11</sup> на основании изучения гидролитического расщепления связи Sn—C≡ в трифенилстанилацетиленах показано, что этинильные группы слабо связаны с атомом олова и в эмпирическом ряду, установленном Сейфертом<sup>70</sup>, должны занимать место по легкости отщепления перед арильным радикалом: этинил>арил>винил>алкил<sup>11</sup>.

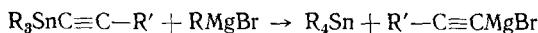
Дело в том, что в этинильных элементоорганических производных за счет повышения электроотрицательности углеродного атома при тройной связи увеличивается полярность связи Эл—C≡, таким образом, должна облегчаться как электрофильтрация атака атома углерода, так и нуклеофильная атака атома элемента.

Ионы меди и серебра расщепляют связь Эл—C≡. Так, R<sub>3</sub>Ge—C≡CH расщепляются нитратом серебра в спиртовом растворе и аммиачным раствором CuCl с образованием ацетиленидов Ag и Cu<sup>32</sup>:



Этинильные производные олова и свинца в аналогичных условиях разлагаются с образованием тех же ацетиленидов<sup>5, 9, 11</sup>.

Расщепление связей Sn—C и Pb—C наблюдается также при действии реактивов Гриньяра<sup>5, 11, 45</sup>:



Скорость, с которой связь C—Эл расщепляется галоидами, также увеличивается от Si к Pb. Связи Sn—C и Pb—C в R<sub>3</sub>Sn—C≡CH и R<sub>3</sub>Pb—C≡CH легко расщепляются уже при действии иода при комнатной температуре с образованием диодацетиена и соответствующего иодпроизводного элементоорганического соединения<sup>5, 11</sup>. Бром уже при комнатной температуре расщепляет связь Эл—C в этинильных производных германия, олова и свинца<sup>5, 32, 36, 41</sup>.

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<sup>32, 40, 65</sup>. Так же как в аллильных и бензильных производных ненасыщенный радикал проявляет электроноакцепторные свойства и в пропаргильных соединениях. Поэтому связь Эл—CH<sub>2</sub> разрывается и становится более подвижной, что объясняют σ-π-сопряжением связей 1—2 и 3—4, связанным с электромерным эффектом.

#### б. Реакции присоединения

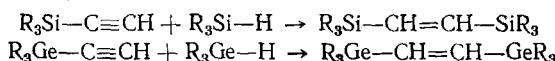
В литературе имеется мало данных о реакциях присоединения по тройным связям этинильных производных элементов IV<sup>b</sup> группы. Соединения типа R<sub>3</sub>ЭлC≡C—ЭлR<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>ЭлC≡CR', где R'=H, алкил, арил, по-разному реагируют с галогенами. Алкинилсиланы с иодом не реагируют<sup>5</sup> и присоединяют только два атома брома даже при кипячении в CCl<sub>4</sub><sup>30, 35, 39</sup>. Имеются сведения, что к R<sub>3</sub>Si—C≡C—CH<sub>3</sub> присоединяется четыре атома брома, но затем отщепляется HBr и образуется R<sub>3</sub>Si—CBr<sub>2</sub>—CBr=CH<sub>2</sub><sup>71</sup>. При —80° бром присоединяется по тройной связи к R<sub>3</sub>Ge—C≡CH, но расщепляет связь Ge—C в R<sub>3</sub>Ge—CH<sub>2</sub>—C≡CH<sup>32</sup>.

Девидсон и Хенри<sup>15</sup> бромировали тетраэтинилгерман бромом при комнатной температуре и выделили при этом Ge(CBr=CHBr)<sub>4</sub>.

Дисилилзамещенные ацетилены не присоединяют водород в обычных условиях каталитического гидрирования связи  $C \equiv C$ ; в жестких условиях гидрирования происходит крекинг молекул<sup>43, 72, 73</sup>.

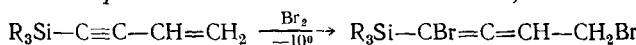
$R_3Si(C \equiv CR')$  каталитически гидрируются, присоединяя два либо четыре атома водорода<sup>39, 43, 72, 73</sup>. Моновинильные производные германия  $R_3GeC \equiv CH$ ,  $R_3GeC \equiv CR'$  и  $R_3GeCH_2-C \equiv CH$  легко присоединяют водород при  $20^\circ$  в присутствии Ni-рения с образованием насыщенных соединений<sup>32, 34</sup>.

Гидриды кремния и германия количественно присоединяются в присутствии платинохлористоводородной кислоты к алкинилсиланам и алкинилгерманам<sup>74, 75</sup>:



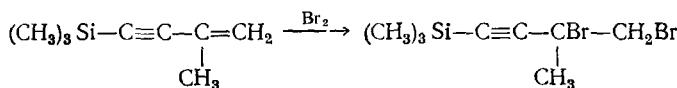
Описано<sup>15</sup> присоединение к дифенилдиэтинилгерману диазометана с образованием дифенилдипиразолилгермана.

В последнее время появились работы, в которых исследовались химические реакции ениновых и диновых элементоорганических соединений Si, Ge, Sn. Известно, что алкилвинилацетилены присоединяют бром почти исключительно по двойной связи<sup>76</sup>. Триалкилсилилвинилацетилены присоединяют бром в основном в положении 1,4:



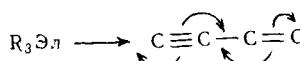
При нагревании такие дигромиды изомеризуются с образованием 1,3-диенового дигромида.

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 связи<sup>77-79</sup>:



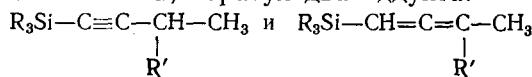
В винил- и аллилдиметилвинилацетиленосиланах бромирование идет преимущественно по винильной и аллильной группам<sup>79</sup>.

Показано<sup>30, 80</sup>, что германий-енины также присоединяют бром в положения 1—4 и частично в 3—4. При нагревании полученные дигромиды изомеризуются в диендигромиды. 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 связи<sup>77</sup>, так как  $R_3Ge$ -радикал менее электрофильен, чем  $R_3Si$ -радикал. Авторы полагают<sup>77-79</sup>, 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  $\pi$ -электронами тройной связи.



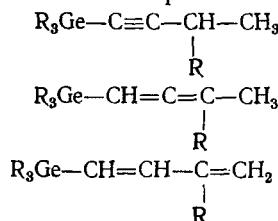
Олово-енины расщепляются бромом по связи Sn—C<sup>26, 37</sup>. При катализитическом гидрировании винилацетиленовых углеводородов тройная связь более активна<sup>81</sup>. Триалкилсиливинилацетилены<sup>78, 79</sup> ( $R_3Si-C\equiv C-C=CCH_2$ ) присоединяют водород в присутствии Pd/CaCO<sub>3</sub>, преиму-

щественно по двойной связи, образуя два аддукта:



Соотношение ацетиленовых и алленовых изомеров зависит от радиала  $R'$ , чем больше объем радикала, тем больше образуется алленового изомера<sup>82</sup>.

Германий-енины<sup>74</sup> 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<sup>74</sup>:



Слово-енины<sup>79</sup> в этих условиях не гидрируются.

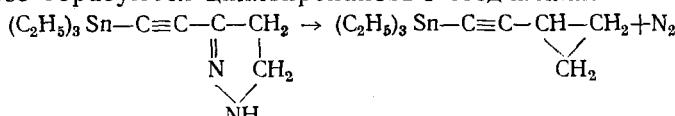
Отличие в направлении катализитического гидрирования кремний- и германий-енинов и ениновых углеводородов авторы работ объясняют пространственными факторами в условиях гетерогенного катализа<sup>74, 82</sup> (наличие объемных R<sub>3</sub>Эл-групп).

Известно<sup>83, 84</sup>, что алкилвинилацетилены присоединяют литийалкилы в 1,4-положения с образованием Li-производных алленовых углеводородов.

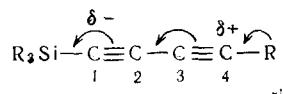
Кремний-енины и германий-енины в тех же условиях образуют смеси изомерных алленовых и ацетиленовых кремнийуглеводородов, соотношение которых зависит от строения ениновых группировок и природы радикала в литийалкилах<sup>85–87</sup>.

В олово-енинах Li-алкилы расщепляют связь Sn—C≡ с образованием тетраалкилстананнов<sup>52, 79, 88</sup>.

Из изложенного видно, что нуклеофильные (Li-алкилы) и электрофильные агенты (Br и др.) расщепляют связи Sn—C≡. Завгородний и Петров<sup>88</sup> 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<sup>88</sup>, обусловленных наличием метильной группы. Этим авторам<sup>88, 90</sup> удалось также присоединить диазометан к выше описанным олово-енинам. Присоединение диазометана идет по двойной связи винилацетиленового остатка с образованием этинилпирацолиновых производных, из которых далее образуются циклопропановые соединения:

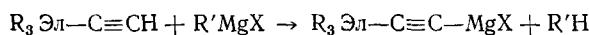


Петров с сотрудниками исследовали также реакции электрофильного и нуклеофильного присоединения к триалкилсилилалкадиинам<sup>91, 92</sup>. Показано<sup>93</sup>, что 1,3-диеновые кремнийуглеводороды первую молекулу брома присоединяют к тройной связи в  $\alpha$ -положении к атому кремния; полученные 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-дииновым кремнийуглеводородам показало<sup>92</sup>, 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  $d$ ,  $\pi$ -сопряжения:

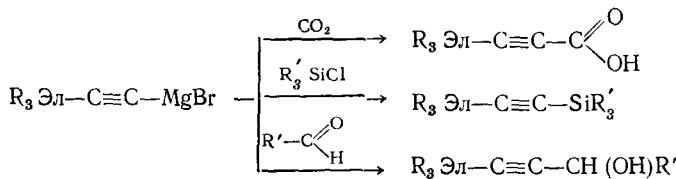


## в. Реакции замещения

В кремний- и германий-замещенном ацетилене водородный атом при связи  $\text{H}-\text{C}\equiv$  сохраняет активность. Этинильные производные кремния и германия легко образуют магнийорганические производные<sup>23, 30, 32, 94</sup>.



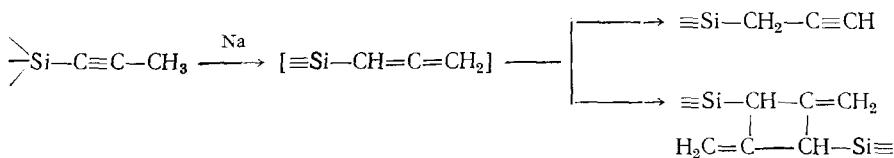
Эти соединения могут быть использованы для синтеза различных терманий-, кремнийиацетиленовых производных<sup>30, 32, 95</sup>:



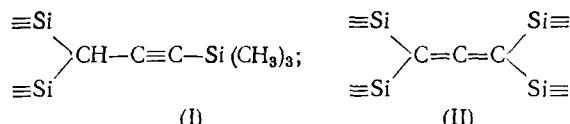
#### г. Изомеризация ацетиленовых элементоорганических соединений

Изомеризация ацетиленовых углеводородов была исследована Фаворским<sup>96</sup> и освещена во многих работах<sup>97, 98</sup>.

Опубликовано несколько исследований<sup>36, 99, 100</sup>, касающихся изомерных превращений ацетиленовых кремнийуглеводородов. Интересные данные получил Петров с сотрудниками<sup>36</sup> при попытке изомеризовать триэтилсилиметилацетилен в алленовый изомер по реакции Фаворского. Спектральный анализ продуктов реакции показал наличие циклодимера и небольшого количества триэтилпропаргилсилана:

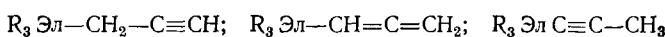


Вест описал<sup>100</sup> реакцию литийпропина с триметилхлорсиланом, в результате которой образуется смесь три- и тетрасилилипроизводных:



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

Исследователи <sup>20, 31, 38, 40, 62–64, 101, 102</sup>, занимавшиеся синтезом пропаргильных производных кремний-, германий-, олово- и свинецорганических соединений отмечали, что в процессе реакции образуются смеси алленовых, пропаргильных и пропинильных изомеров:

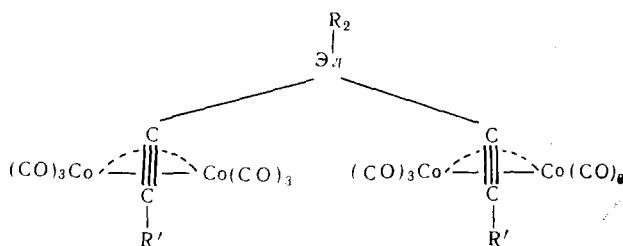


где Эл=Si, Ge, Sn, Pb, R=алкилы, фенил.

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

#### д. Другие реакции

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



#### V. 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 <sup>105, 106</sup> 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 <sup>106</sup>. Стадничук и Петров вычислили дипольный момент триэтилвинилацетиленгермана, который оказался больше дипольного момента аналогично построенного кремний-енина <sup>80</sup>.

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 <sup>107</sup> и в работах Петрова, Шостаковского <sup>37, 44</sup>, Кадьо <sup>11, 40</sup>, Хартмана <sup>5, 10</sup> и других <sup>108, 109</sup>.

Из специальных спектральных работ следует отметить исследования Шигорина и сотрудников <sup>110</sup>.

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

Исследования ИК спектров ацетиленовых производных Si, Ge, Sn и Pb показали смещение и изменение интенсивности полос поглощения, характерной для ацетиленовой связи <sup>13, 108, 109, 111-116</sup>. Например, валентному колебанию ацетиленовой связи в спектре трет.-бутилацетиlena соответствует частота  $2110 \text{ см}^{-1}$ , для триметилэтинилсилана  $2040 \text{ см}^{-1}$ , для триэтилэтинилсттаннана <sup>112</sup> 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 <sup>113, 114</sup>.

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

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

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  $\pi$ -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 <sup>116</sup> удалось доказать, вычислив относительные коэффициенты упругости тройной связи в ацетиленовых производных кремния и олова.

Особенности светопоглощения  $\alpha$ -этинильными соединениями элементов IVб группы авторы <sup>118, 119</sup> также связывают с  $d$ - $\pi$ -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 <sup>120</sup> 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

$\alpha$ -положении к элементу, может происходить внутримолекулярное взаимодействие со смещением  $\pi$ -электронов и использованием вакантной  $d$ -орбиты элемента. Возможность участия  $d$ -орбит в образовании химических связей теоретически обоснована Крайгом<sup>121</sup>, Иборном<sup>122</sup> и другими<sup>123</sup>.

Стоун, Зейферт, Уибстен<sup>123, 124</sup> также пришли к выводу о том, что  $d, \pi$ -сопряжение возможно.

Хаск и Вест<sup>125</sup> обнаружили, что в ион-радикале из додекаметилциклогексасилана электрон делокализован по всей молекуле, это также подтверждает участие  $d$ -орбиты кремния в сопряжении.

Гипотеза  $d, \pi$ -сопряжения получила широкое распространение.

В то же время вопрос о  $d, \pi$ -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, Лейтес<sup>126</sup> 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 Гамбарян<sup>127</sup> 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  $d, \pi$ -сопряжения между вакантными  $d$ -орбитами атомов Si, Ge, Sn и  $\pi$ -электронами ненасыщенных связей, находящихся в  $\alpha$ -положении к гетероатомам. До сих пор нет единого мнения об относительной величине  $d, \pi$ -взаимодействия в производных Si, Ge, Sn и Pb. Одни авторы считают, что  $d, \pi$ -сопряжение убывает в ряду  $Si > Ge > Sn$ <sup>128</sup>, другие — что оно не зависит от элемента<sup>129</sup>.

Интересное исследование провели Гастилович, Шигорин и Комаров<sup>110</sup>. 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  $\equiv C—H$ . 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  $\pi$ -электронов тройной связи с  $d$ -орбитами атомов Si и Sn, которое обусловливает такое изменение частот.

Другой подход к оценке  $d, \pi$ -взаимодействия в этиильных производных Si, Ge, Sn и Pb на основании их ИК спектров был описан в работе Кадьо<sup>11</sup>. Автор исходил из данных Кросса<sup>130</sup> по значению электроотрицательности элементов IVB 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  $(C_6H_5)_3\text{Эл}(C \equiv CR)$ . Оказалось, что изменение  $\nu_{C=C}$  в ряду  $Si > Ge > Sn > Pb$  связано с уменьшением электроотрицательности от Si к Pb, что и предполагали другие авторы<sup>80, 115</sup>. Кадьо<sup>11</sup> показал, что на основании уравнения Быкова<sup>131</sup>, которое связывает волновое число ИК спект-

ров с электронным зарядом связи  $C\equiv C$  ( $v_{C=C}^{2a} = K \cdot A_{C=C}$ ), можно сделать вывод о том, что уменьшение частот для связи  $C\equiv C$  в  $\text{R}_3\text{Эл}-C\equiv C$  в ряду от С к Pb связано с уменьшением заряда на этой связи; это является следствием частичного перекрывания  $\pi$ -электронного облака и  $d$ -орбиты элементов.

Были исследованы также УФ спектры <sup>11, 18, 108, 109</sup> этинильных производных Si, Ge и Sn. На УФ спектрах наблюдается батохромный 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 <sup>11, 18, 26, 80, 101, 102, 132, 133</sup>. Например, Егорочкин, Хидекель и Разуваев <sup>134</sup> 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  $\pi$ -электронов к атому кремния по сравнению с германиевым аналогом приводит к более значительному уменьшению электронной плотности у протонов при тройной связи кремний-этинильных соединений. Этим вызвано более сильное смещение химического сдвига  $=C-H$  в область слабых полей у триметилэтинилсилана.

Спектры ЯМР пропаргильных соединений кремния и олова были получены в работах <sup>101, 102</sup>. 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.

Симонен <sup>133</sup> 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;  $m=1, 2, 3$ , меченные <sup>13</sup>C в  $\alpha, \beta, \gamma$ -положениях. Наибольшее отличие в химических сдвигах этинильного протона наблюдалось в соединениях, имеющих <sup>13</sup>C—H-связь (до 39%).

Федин, Петровский, Лунева, Сладков <sup>132</sup>, 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 дифенилдипропаргилсилине 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.

Кадьо и другие <sup>11, 18</sup> наблюдали химические сдвиги протонов в спектрах ЯМР этинильных соединений олова. Полученные данные интерпретированы ими с точки зрения  $d, \pi$ -сопряжения.

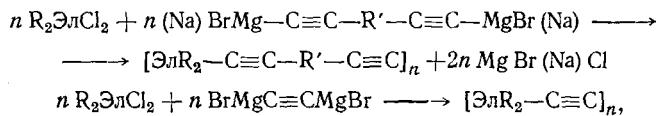
В заключение этой части обзора следует подчеркнуть, что гипотеза о  $d, \pi$ -сопряжении оказалась весьма плодотворной, так как стимулировала в значительной степени исследования в области синтеза этинильных соединений элементов IVб группы. В равной степени это относится к исследованию физических свойств этих соединений, в первую очередь, ИК спектров поглощения. Несмотря на то, что интерпретация спектральных свойств с точки зрения  $d, \pi$ -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  $\pi$ -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.<sup>135, 136, 137</sup>.

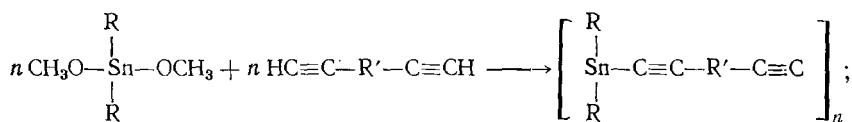
Коршак, Сладков, Лунева<sup>136</sup> предложили для синтеза кремний-, германийорганических полимеров с ацетиленовыми связями в цепи использовать поликонденсацию дигалоидных элементоорганических соединений с *бис*-натрий (броммагний) производными диацетиленов:



где Эл=Si, Ge; R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R'=—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—

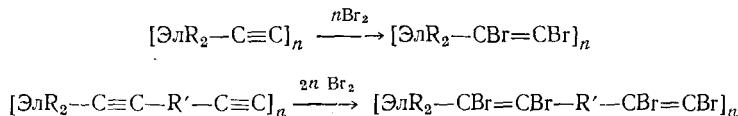
Позже в патентной литературе<sup>138</sup> было описано получение полимеров типа [ЭлR<sub>2</sub>—C≡C—R'—C≡C]<sub>n</sub> взаимодействием дилитиевых производных *бис*-ацетиленов с галоидными соединениями Si, Ge и Sn.

Для синтеза оловоорганических полимеров с ацетиленовыми группировками Сладков, Лунева, Коршак<sup>139</sup> предложили поликонденсацию диалкилдиметоксистаннанов с *бис*-ацетиленами:



где R=CH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R'=—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—; —GeR<sub>2</sub>—, —SiR<sub>2</sub>—

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



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°<sup>137</sup>.

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

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 еВ<sup>137</sup>.

Почти во всех полученных полимерах обнаружена фото-э. д. с. ( $10\text{mV/mW}$ )<sup>137, 140</sup>.

Было показано<sup>137, 141</sup>, что многие из синтезированных полимеров могут быть использованы в качестве активных электрографических слоев.

Авторы патента<sup>138</sup> предлагают использовать элементоорганические полимеры (элемент — кремний, германий, олово, сурьма и др.) с ацетиленовыми группировками для получения полупроводниковых материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Вольнов, А. Рейтт, ЖОХ, **10**, 1601 (1940).
2. K. Bowden, E. A. Graude, 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 Assar, W. Reiss, Там же, **51**, 214 (1964).
9. H. Hartmann, K. Komorniczyk, Там же, **51**, 215 (1964).
10. H. Hartmann, E. Dietz, K. Komorniczyk, W. Reiss, Там же, **48**, 570 (1961).
11. M. Quan, P. Cadot, Bull. Soc. chim. France, **1965**, 35.
12. E. M. Boldebuch, 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. Hegy, J. Organomet. Chem., **5** [1], 29 (1966).
16. H. Jenkner, Пат. ФРГ 1152106; РЖХим., **1965**, 8H102.
17. R. West, Ch. Kraihanzel, Inorg. Chem., **1**, 967 (1962).
18. J. C. Masson, M. Le Quan, W. Chodkiewicz, P. Cadot, С. р., **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 Assar, 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. Коршак, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 728.
28. E. Jones, L. Skatteböö, 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. Lesbègue, S. Magge, С. р., **261**, 4134 (1965).
34. P. Mazerolles, С. р., **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. LeQuan, P. Cadot, С. р., **254**, 133 (1962).
39. H. Hartmann, B. Karbstein, W. Reiss, Naturwiss., **50**, 373 (1963).
40. M. LeQuan, J. C. Billiote, P. Cadot, С. р., **251**, 730 (1960).
41. S. D. Ibekwe, 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. Заничковская, 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. Мирков, ЖОХ, **35**, 750 (1965).
59. М. Ф. Шостаковский, В. М. Власов, Р. Г. Мирков, 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. <sup>62</sup>, 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. Stope, Там же, **79**, 515 (1957).
71. А. Д. Петров, Л. Л. Щуковская, ЖОХ, **25**, 1128 (1955).
72. K. C. Frisch, R. B. Young, Am. pat. 2671795 (1954).
73. А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 722.
74. M. Lesbge, 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. Порфириева, 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. Mazerolle, 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. Carnegie, I. C. Mineo, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3788 (1965).
101. M.—P. Simonin, C. r., **257**, 1075 (1963).
102. M.—P. Simonin, J. Organomet. Chem., **5**, 155 (1966).
103. W. Hübel, C. Hoogland, Chem. Ber., **93**, 103 (1960).
104. S. D. Ibekwe, M. I. Newlands, Chem. Comm. (London), **6**, 114 (1965).
105. А. А. Петров, К. С. Мингалева, М. Д. Стадничук, И. А. Марегина, ЖХХ, **31**, 3521 (1961).
106. А. А. Петров, К. С. Мингалева, В. С. Завгородний, ЖХХ, **34**, 533 (1964).
107. Н. А. Чумаковский, 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, ЖХХ, **34**, 3615 (1964).
113. М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина, Н. И. Голованова, Н. В. Комаров, Э. И. Бродская, В. К. Мисюнас, ЖХХ, **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. Kapazachi, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 44 (1955).
119. I. Knizek, M. Högak, V. Chvalovsky, Coll. Czech. chem. Comm., **28**, 3079 (1963).
120. Л. Полинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947.
121. D. P. Craig, A. Mc Coll, 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. Seydel, 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 экспер. химия, **1**, 311 (1965).
127. Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбарян, Доклад на Всес. симп. по участию d-орбит в явлениях сопряжения, М., ИНЭОС, Май, 1964, «Наука», М., 1964.
128. Ю. П. Егоров, Р. А. Локтионова, Теор. и экспер. химия, **1**, 160 (1965).
129. R. A. Venkates, C. E. DeBoer, R. E. Robinson, D. M. Sauve, J. Am. Chem. Soc., **78**, 682 (1956).
130. A. D. Kross, V. A. Fassell, 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. Simonin, 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 высокомол. соед., 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. Сидаревич, А. М. Сладков, А. Н. Теренин, Авт. заявка 948609/26—25 от 20.3.1965, решение о выдаче авт. свид. от 31.8.1965.