

УДК 547.245 : 547.558.5

ПРОИЗВОДНЫЕ ДВУХВАЛЕНТНОГО КРЕМНИЯ

У. Х. Этвелл и Д. Р. Вейенберг*

По аналогии с карбенами предполагается, что во многих реакциях промежуточно образуются силилены. В обзоре подробно рассматривается реакционная способность силиленов и обсуждаются методы восстановления и пиролиза, применяемые для получения силиленов. На примере реакций внедрения и перехвата выявляется формальное сходство между этими частицами и карбенами, хотя силациклопропены и силациклопропаны пока не получены.

Библиография — 93 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение и номенклатура	1244
II. Методы получения силиленов	1245
III. Строение и физические свойства силиленов	1248
IV. Реакции силиленов	1249
V. Другие реакции кремнийорганических соединений, при которых предполагалось промежуточное образование силиленов	1255

I. ВВЕДЕНИЕ И НОМЕНКЛАТУРА

Значительный интерес, проявленный к соединениям двухвалентного углерода (карбенам), оказал большое влияние на органическую химию. Хотя систематическое и непрерывное изучение химии соединений двухвалентного кремния (силиленов) началось позже и является куда менее завершенным, уже сейчас ясно, что оно будет иметь столь же важные последствия для химии кремнийорганических соединений.

Поскольку эти двухвалентные частицы лежат на стыке традиционных владений органической и неорганической химии, для обозначения как отдельных представителей, так и всего класса таких промежуточных соединений в настоящее время используют несколько различных систем номенклатуры.

В этой связи соединения называют «силиленами» в тех случаях, когда частица $:\text{SiH}_2$ является полностью или частично незамещенной (например, $:\text{SiH}_2$ = силилен, $:\text{SiHF}$ = фторсилилен), либо если группа, непосредственно связанная с атомом двухвалентного кремния, может быть замещена далее (например, $:\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ - диметилсилилен). В тех же случаях, когда соединение двухвалентного кремния содержит две группы, в которые нельзя больше ввести заместители, часто используют названия из двух слов, как в неорганической химии (например, $:\text{SiF}_2$ = дифтористый кремний; $:\text{Si}(\text{CN})_2$ = дицианид кремния).

Сначала для обозначения общего класса промежуточных соединений двухвалентного кремния использовалось название «силены», однако недавно указано¹, что такое родовое название неудачно, поскольку оно может привести к недоразумению, если окажется, что кремнийорганические соединения со связью $\text{Si}=\text{C}$ способны к существованию. Другое

* W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, Angew. Chem. Int. Ed., 8, 469—477 (1969); перевод с англ. Ю. Д. Корешкова

возможное название «силилены» также нельзя считать удачным². В данном обзоре в качестве родового названия промежуточных соединений двухвалентного кремния мы будем пользоваться более подходящим названием «силилены». Таким образом, поскольку система номенклатуры, основанная на заместителе (и его способности к дальнейшему замещению) представляется несколько произвольной, мы будем рассматривать все конкретные промежуточные соединения двухвалентного кремния как производные «силилена».

Хотя синтез и спектральные наблюдения неорганических силиленов (в частности, дихлорсилилена) были описаны свыше тридцати лет назад^{3,4}, подробное исследование этих промежуточных соединений началось лишь недавно*.

Промежуточное образование силиленов предполагалось при «прямом» синтезе хлорсиланов⁶⁻⁸ и было показано на примере получения кремния восстановлением хлорсиланов водородом⁹⁻¹⁴.

Целью данного обзора является обсуждение описанных методов синтеза силиленов и, в первую очередь, тех работ, которые внесли наиболее значительный вклад в наши нынешние знания о методах получения, строении и свойствах этих промежуточных соединений*.

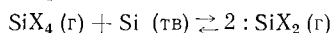
Таким образом, громадное число работ о низших окислах и сульфидах кремния остается за пределами данного обзора.

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИЛЕНОВ

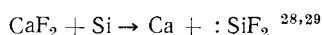
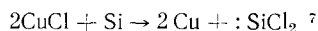
По существу, все реакции, применяемые для получения силиленов, можно разделить на две общие группы: а) восстановление галогенсиланов и б) разложение соответствующих соединений при нагревании. Для получения как неорганических, так и органических силиленов использовались разновидности реакций того и другого типа.

1. Методы восстановления

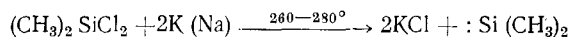
Из реакций этого типа наиболее интенсивно изучены реакции кремния с тетрагалогенидами кремния:



В такие реакции вступают различные галогениды кремния, у которых $\text{X} = \text{фтор}$ ^{15, 16}, хлор ^{9, 14, 17-22}, бром ^{23, 24} и йод ²⁵⁻²⁷. Эти реакции происходят только при температуре выше 800° и в большинстве упомянутых работ тетрагалогенид кремния пропускали над кремнием при $1000-1500^\circ$; при температуре 1450 и 1350° соответственно были получены с прекрасным выходом дифторсилилен (90%)²⁸ и дихлорсилилен (95%)^{21, 22}. Для получения дифторсилилена¹⁵ применяли кремний в различных формах, например, в виде карбида кремния, кремниевых сплавов и бинарных силицидов многовалентных металлов. Кроме того, описано восстановление других галогенидов металлов кремнием:



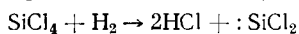
Аналогичное восстановление в паровой фазе было также применено^{30, 31} для получения диметилсилилена:



* Последний обобщающий обзор химии неорганических, металлоорганических и органических аналогов карбенов см.⁵.

Строение многих продуктов, получающихся при взаимодействии диорганодихлорсиланов с металлами в различных апротонных растворителях, объясняют⁵ промежуточным образованием силиленов. Однако, по нашему мнению, образование силиленов во многих из этих реакций недостаточно установлено, и более подробно этот вопрос обсуждается в разделе V этого обзора.

В ряде работ показано, что восстановление тетрахлорида кремния до элементарного кремния водородом при высокой температуре сопровождается промежуточным образованием дихлорсилана¹⁰⁻¹³:

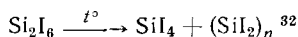


Однако дихлорсилан, получающийся таким способом, в дальнейших реакциях не использовали.

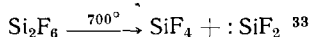
2. Методы пиролиза

Другой общий метод получения силиленов заключается в расщеплении соединений подходящего строения при нагревании. Две из реакций этого типа — пиролиз полисиланов и 7-силанорборнадиенов, — представляют собой очень удобный источник силиленов при умеренной температуре (170—300°).

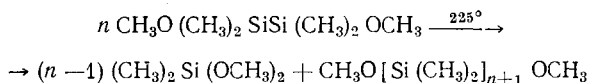
Разложение гексагалогендисиланов при нагревании, впервые замеченное Фриделем и Ладенбургом³², приводит к силанам и высшим полисиланам^{5, 33-35}:



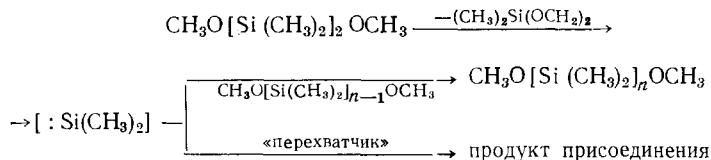
Однако промежуточное образование силиленов в этих реакциях пиролиза было установлено только в последние годы:



Значительно более легкий пиролиз алкоксидисиланов³⁶⁻³⁸ сделал органические силилены доступными при существенно пониженной температуре. В этих случаях пиролиз происходит при 170—300° (с периодом полуразложения 1—3 часа) в запаянных трубках и приводит к получению силана и ряда полисиланов формально за счет перераспределения связей Si—Si и Si—O:



В результате недавних успешных попыток «перехвата» реакционноспособных промежуточных соединений и кинетических исследований на примере *симм*-диметокситетраметилдисилана получены убедительные данные, что при этом определяющим скорость реакции является мономолекулярный пиролиз дисилана с образованием силана и силилена:

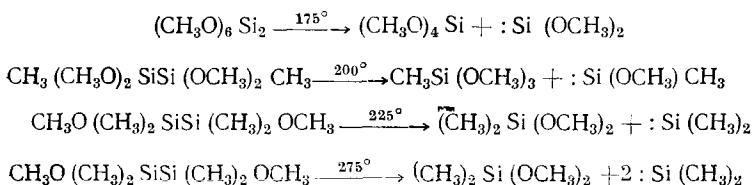


Пиролиз *симм*-диметокситетраметилдисилана является первого порядка по дисилану и не ускоряется в присутствии реагентов-перехватчиков (ацетиленов, диенов, спиртов и т. д.), которые быстро реагируют с

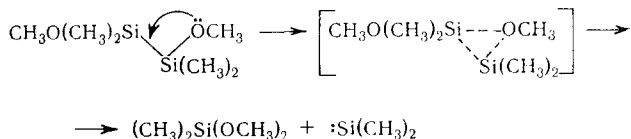
промежуточными силиленами. Хотя алкоксиполисиланы представляют собой новый и удобный источник силиленов, следует заметить, что способность исходного дисилана реагировать с силиленом может оказаться осложняющим фактором в синтезе, так как перехватчик должен конкурировать с исходным дисиланом. Захват силилена дисиланом (за счет внедрения в Si—O-связь) и другими перехватчиками будет рассмотрен в разделе IV этого обзора.

По-видимому, эта реакция является весьма общей для алкоксиполисиланов, причем с ростом числа алкоксигрупп эти соединения подвергаются пиролизу при более низкой температуре.

Реакции, приведенные ниже:



довольно легко происходят также в паровой фазе при 400°, причем время реакции составляет лишь несколько секунд. В этих случаях наиболее вероятен механизм α-элиминирования, например:

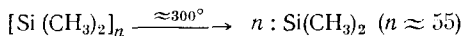


и поэтому они являются другой разновидностью реакций типа α-элиминирования, которые приводят к образованию карбенов.

Это — по-видимому, совершенно общее свойство гетерозамещенных полисиланов, у которых гетероатом обладает неподеленной парой электронов^{36–38}.

Следует подчеркнуть, что сказанное выше относится только к термическому перераспределению связей в полисиланах. Известно много катализируемых основаниями перегруппировок Si—Si-, Si-галоген- и Si—O-связей^{5, 39}, но нет данных об образовании силиленов при этих реакциях^{38, 39}. Действительно, при катализируемой основанием перегруппировке алкоксидисиланов не удалось осуществить перехват силиленов в присутствии ацетиленов³⁸.

Сообщалось^{5, 40–43}, что при термическом разложении полидиметилсилилена образуется диметилсилилен:

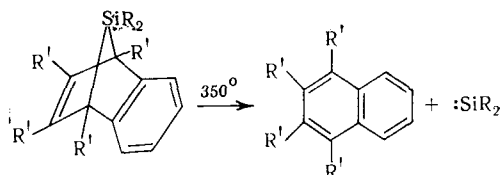


Однако, поскольку не все полидиметилсилилены разлагаются с такой легкостью⁴⁴, а выход продуктов «перехвата» силилена обычно невысок (1–6%)⁴⁰, такой метод получения промежуточных силиленов представляется не слишком удобным*.

Другим термическим методом, способствовавшим развитию химии силиленов, является пиролиз 7-силанорборнадиенов. Эту реакцию ис-

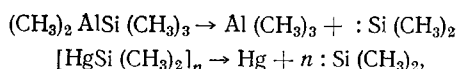
* Возможность того, что образование диметилсилилена из этих полимеров обусловлено примесью силоксанов, либо связано с гомолитическим характером разложения, как в случае гексаметилдисилана, насколько нам известно, должным образом в литературе не обсуждалась.

пользовали^{5, 44, 45} для получения диметил- и дифенилсилилена:



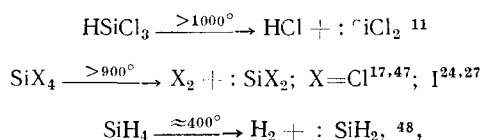
где $R' = \text{C}_6\text{H}_5$, $R = \text{CH}_3$, C_6H_5 .

Предполагалось⁴⁶, что силилены образуются при фотолитическом и термическом разложении различных металл-силилов:

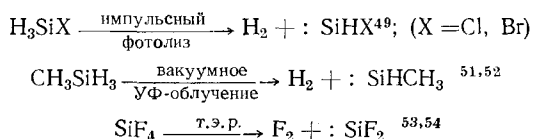


однако в синтезе эти методы не использовались. Поэтому возможность применения этих реакций в качестве источников силиленов в условиях фотолиза или при низкой температуре, по-видимому, заслуживает дальнейшего изучения.

Образование силиленов предполагалось также при разложении ряда моносиланов как при нагревании:



так и при использовании других источников энергии — УФ-облучения^{49–52}, тихого электрического разряда (т. э. р.)^{3, 4, 53, 54}, облучения нейтронами¹:



III. СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИЛЕНОВ

В результате недавних подробных исследований дифторсилилена, предпринятых Маргрейвом и сотр.²⁸, получено наиболее ясное представление о спектральных и физических свойствах силиленов. Дифторсилилен имеет полупериод существования ~ 150 сек. при комнатной температуре и давлении 0,1 торр и является самым стабильным из силиленов, причем значительно более стабильным, чем его углеродный аналог — диформетилен. Такая исключительная стабильность дифторсилилена позволяет вывести его из зоны реакции в газовую фазу для изучения его физических свойств и химического поведения. Хотя соответствующие количественные данные о других силиленах отсутствуют, ни один из них не является достаточно стабильным для такого исследования.

В газовой фазе дифторсилилен исследован с помощью микроволновой^{28, 55}, УФ.^{28, 57, 58} и ИК-спектроскопии⁵⁹ и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)⁵⁶, а в твердой матрице при низкой температуре — с помощью ИК-спектроскопии⁶⁰. Строение некоторых других силиленов определено на основании спектральных исследований (см. табл. 1). Во всех случаях оказалось, что угол θ между связями атома кремния с обо-

ТАБЛИЦА 1

Структурные параметры силиленов
(в синглетном основном состоянии)

$\begin{array}{c} R \\ \backslash \\ \theta \text{Si:} \\ / \\ R_1 \end{array}$	θ , град	r_0 , SiR, Å	r_0 , SiR ₁ , Å	Ссылки на литературу
$\begin{array}{c} R=H \\ R_1=Cl \end{array}$	102,8	1,56	2,06	49
$\begin{array}{c} R=H \\ R_1=Br \end{array}$	102,9	1,56	2,23	49
$\begin{array}{c} R=H \\ R_1=H \end{array}$	92 ^a	1,52	1,52	50
$\begin{array}{c} R=F \\ R_1=F \end{array}$	101 ^b	1,59 ^b	1,59 ^b	28,55

^a Расчетное значение 95° (см.⁶¹)^b Расчетное значение $\theta=124^\circ$ и r_0 , SiF=1,49 Å (см.⁶¹)

ими заместителями значительно меньше тетраэдрического. Такое же явление замечено в случае карбенов — недавно показано⁶², что валентный угол в молекуле диформетилена составляет 104,9°.

Значения теплот образования дигалосилиленов приведены в табл. 2. Из этих данных и известных^{23, 24, 63} теплот образования соответствующих тетрагалогенидов кремния получены значения энтальпии реакции

$$\text{Si} + \text{SiX}_4 \rightarrow 2 : \text{SiX}_2$$

ТАБЛИЦА 2

Теплоты образования^a дигалосилиленов
и вычисленные значения теплового эффекта
реакции $\text{Si} + \text{SiX}_4 \rightarrow 2 : \text{SiX}_2$

$: \text{SiX}_2$	$\Delta H_f^\circ, 298^\circ$, ккал·моль ⁻¹	реакц., $298^\circ \Delta H^\circ$, ккал·моль ⁻¹
$: \text{SiF}_2$	-139 ²⁹	108
$: \text{SiCl}_2$	-39,5 ^{20,23}	82,6
$: \text{SiBr}_2$	-10,0 ²³	79,8
$: \text{SiI}_2$	+18,7 ²⁴	86,0

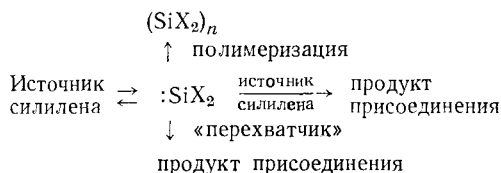
^a См. также работы^{8,18,19}

также приведенные в табл. 2. Эти величины показывают, что $: \text{SiF}_2$, обладающий самым продолжительным периодом существования из галосилиленов, в действительности является наименее стабильным из них по отношению к исходным кремнию и соединению четырехвалентного кремния. Такая нестабильность может быть следствием ранее наблюдавшейся термодинамической стабилизации молекулы с накоплением атомов фтора при атоме кремния⁶⁴.

IV. РЕАКЦИИ СИЛИЛЕНОВ

Лишь в последние годы началось исследование химии силиленов и найдены реагенты, способные вступать с ними в реакции «перехвата». Как и в случае всякого высоко реакционноспособного промежуточного соединения, изучение химии силилена заключается, по существу, в рассмотрении конкурирующих реакций, в которые он может вступать в условиях своего образования. Эти реакции представлены ниже на схеме 1, где силилен, полученный методом восстановления или пиролиза

Схема 1

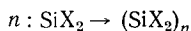


(см. раздел II), может далее либо полимеризоваться, либо реагировать с исходным соединением или с добавленным реагентом-«перехватчиком». Судьба силилена и состав продуктов реакции будет зависеть от соотношения скоростей этих трех процессов.

В этом разделе мы попытаемся сгруппировать известные данные о химии силиленов в ограниченное число довольно общих реакций. При этом мы будем рассматривать реакции полимеризации, внедрения в простые связи и присоединения к кратным связям, т. е. три типа реакций, которые характеризуют также большую часть известной химии карбенов.

1. Полимеризация

Силилены, образующиеся в отсутствие других реагентов, обычно подвергаются полимеризации с образованием полисилианов:

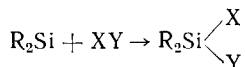


Известно много примеров таких реакций в случае $\text{X} = \text{F}$ ^{15, 16, 33}; Cl ^{21–24, 47, 65}; Br ^{35, 66} и I ^{25, 27, 32, 67}. Возможно, что эта реакция аналогична димеризации карбенов с образованием олефинов^{68, 69} с той разницей, что строение продуктов в этом случае обусловлено известной² неустойчивостью кратных связей между атомами кремния.

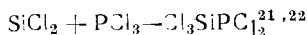
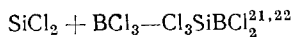
Во всех случаях, быть может за исключением дифторсилилена, с процессом полимеризации способны конкурировать различные агенты-перехватчики. Дифторсилилен в газовой фазе является совершенно инертным¹⁶, но при низкой температуре вступает в реакцию со-конденсации с различными субстратами. В этих условиях основная масса продуктов содержит Si—Si -связи, и, по-видимому, частичная полимеризация (димеризация, тримеризация и т. д.) предшествует реакции с добавленным перехватчиком. Недавнее изучение спектров ЭПР²⁹ смесей $\text{SiF}_2/\text{SiF}_4$ подтвердило присутствие в этих условиях парамагнитных частиц, которые могут быть бирадикалами $[\cdot(\text{SiF}_2)_n\cdot]$.

2. Внедрение в простые связи

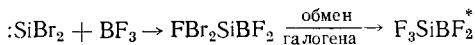
Описан довольно широкий набор реакций внедрения силилена в простую связь. При этом во всех случаях либо X , либо Y являлись атомом водорода или одного из более электроотрицательных элементов, например, галогена или кислорода в алкоксигруппе:



Внедрение силиленов в различные связи M—X (где M = атом бора, углерода или фосфора, а X = галоген или алкокси-группа) может оказаться весьма общей реакцией. Как дихлорсилилен^{21, 22}, так и дифторсилилен^{28, 70} реагируют с галогенидами бора и фосфора:

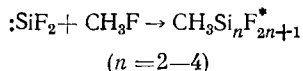
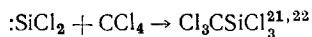


При реакции дифторсилилена с трехфтористым фосфором получены неустойчивые соединения со связью Si—P ²⁸. Взаимодействие дифторсилилена с треххлористым бором и дибромсилилена с трехфтористым бором приводит к аналогичным продуктам, но реакция в этих случаях осложняется обменом галогенов:

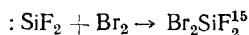


* Неопубликованные данные Тиммса.

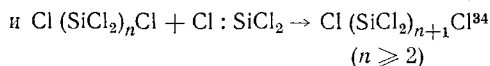
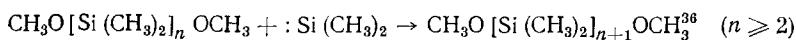
Описаны также подобные реакции с алкилгалогенидами:



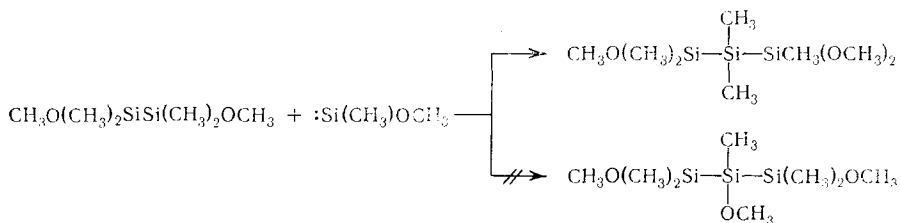
Таким образом, реакции дифторсилилена с трифторэтиленом и фторбензолом (см. раздел IV, III, 2) формально являются реакциями внедрения в C—F-связь. Уравнения, приведенные выше, еще раз показывают аномальное поведение дифторсилилена, однако при реакции с другими соединениями MX все же получаются продукты присоединения состава 1:1:



В настоящее время известно несколько примеров реакций силиленов с алкокси- и галогензамещенными полисиланами. Тогда как продукты реакций

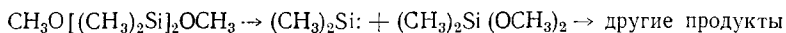


могли бы образоваться и при взаимодействии силилена с Si—Si-связью, следующий пример ** показывает, что эта реакция является внедрением в связь Si—X:



Это наблюдение согласуется с предположением³⁸ о том, что такие алкоксизамещенные полисиланы разлагаются с α-элиминированием концевых атомов кремния, т. е. по схеме, обратной приведенной выше реакции внедрения по связи кремний—кислород.

Хотя рассмотренные данные позволяют считать реакцию силиленов со связями кремний—кислород и кремний—галоген в полисиланах весьма общей, несколько попыток осуществить аналогичные реакции с моносиланами оказались неудачными. Так, четырехфтористый кремний не реагировал с дифторсилиленом, а реакция диметилсилилена с диметилдиметоксисиланом не влияет на кинетику пиролиза соответствующего дисилана ***. При наличии дополнительных сведений об относительной реакционной способности различных Si—X-связей эта реакция могла бы стать ценным препаративным способом синтеза полисиланов:

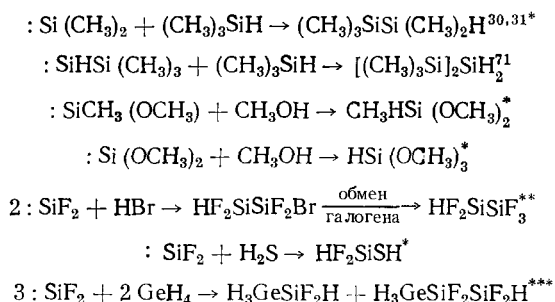


* Неопубликованные работы Маргрейва, доложенные на Симпозиуме по полисиланам в Пенсильванском университете (Филадельфия) 15 апреля 1967 г.

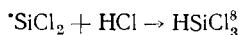
** Неопубликованные данные авторов обзора.

*** Неопубликованные данные авторов обзора.

Силилены реагируют с различными Н—Х-связями с образованием продуктов присоединения состава 1 : 1:



Две последние реакции представляют собой дополнительные примеры образования дифторсилиленом продуктов присоединения состава 1 : 1. Предполагалось, что при «прямом» синтезе трихлорсилана из кремния и хлористого водорода происходит реакция внедрения этого типа:



Сходство этих реакций силиленов с реакциями карбенов с галогеноводородами⁷², спиртами^{68, 69, 72, 73} и гидридами кремния и германия⁷² чрезвычайно поразительно. Однако реакция внедрения в связи углерод—водород, обычная для карбенов, в случае силиленов не наблюдалась. Малая способность диметилсилилена к внедрению в связи углерод—водород в этане и триметилсилане приводилась в литературе^{30, 31} в качестве довода в пользу предположения о пониженной реакционной способности этого силилена по сравнению с метиленом.

3. Внедрение в кратные связи углерод—углерод

Как известно, наиболее распространенным и, вероятно, наиболее общим методом «перехвата» карбенов является использование для этой цели ненасыщенных углеводородов. Большую часть наших сведений о химии карбенов составляют такие реакции, приводящие к получению производных циклопропана или циклопропена. Силилены, по-видимому, также реагируют с различными непредельными органическими соединениями, однако стабильные силациклопропаны или силациклопропены, которые можно выделить из реакционной смеси, до сих пор неизвестны⁷⁴.

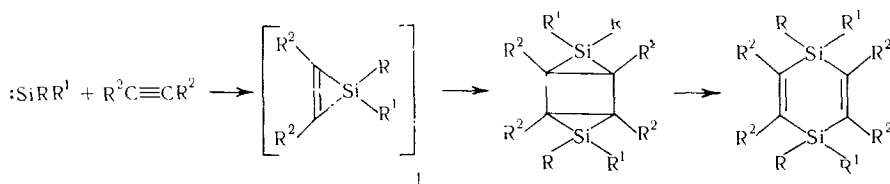
а. Реакции с алкинами

С тех пор, как появилось первое сообщение⁴⁰ о том, что дифенилацетилен можно использовать в качестве «перехватчика» диметилсилилена, а неверное сначала заключение о строении продукта реакции было исправлено^{5, 38}, в этой реакции был использован ряд ацетиленов и силиленов. Продуктом реакции во всех случаях является соответствующий 1,4-дисилациклогексадиен. Обычно считают, что дисилациклогексадиен образуется из силациклопропена и далее предполагают⁴⁴, что в димеризации принимает участие π -электронная система:

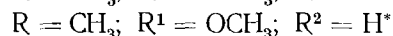
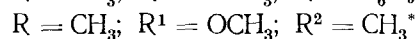
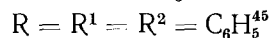
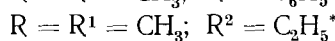
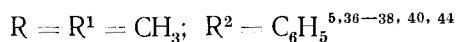
* Неопубликованные данные авторов обзора.

** Неопубликованные данные Мак-Диармида и Бэя.

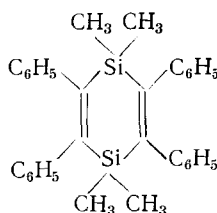
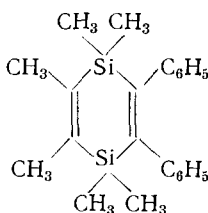
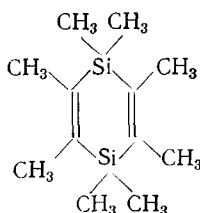
*** Неопубликованные данные Тиммса.



где



Однако, при реакции диметилсилилена со смесью диметил- и дифенилацетилена получено только три дисилациклодиена,



причем строение образующегося «смешанного» дисилациклогексадиена исключает механизм π -димеризации силациклопропена из дальнейшего обсуждения. Предложен³⁸ другой возможный механизм образования дисилациклогексадиена, заключающийся в весьма своеобразной димеризации промежуточного силациклопропена с разрывом связей углерод — кремний в трехчленном кольце.

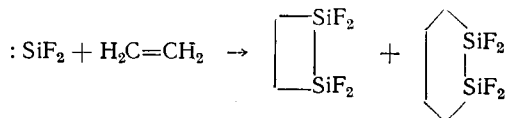
6. Реакции с алкенами

Описана^{30, 31} реакция диметилсилилена с этиленом в паровой фазе. Несмотря на то, что в результате реакции был выделен винилдиметилсилан, предполагалось^{30, 31}, что в этом случае происходит образование и изомеризация 1,1-диметил-1-силациклопропана, а не прямое внедрение силилена в связь углерод — водород. При реакции диметилсилилена (из 7-силанорборнена) с этиленом в конденсированной фазе кроме винилдиметилсилана были получены циклические и полимерные соединения, которые также рассматривались как продукты превращения силациклопропана⁵. Следует заметить, что хотя эти примеры и показывают, что диметилсилилен реагирует с простыми олефинами, несопряженные олефины все же не могут успешно конкурировать с простыми алкоксидисиланами за силилены, и, следовательно, этот удобный источник силиленов не пригоден для реакций этого типа. Сравнение относительной реакционной способности различных ненасыщенных органических соединений дано в разделе IV, 4.

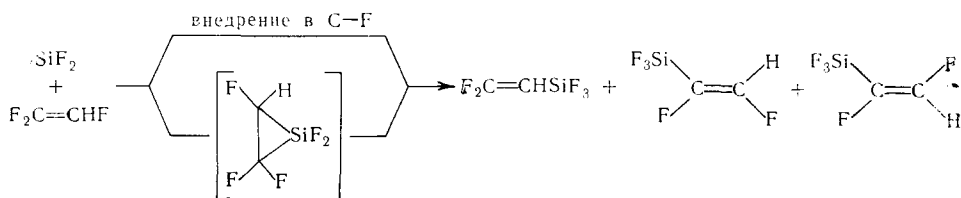
Ранее сообщалось, что реакции дифторсилилена с этиленом¹⁵, акрилонитрилом¹⁵ и тетрафторэтиленом^{15, 75} дают твердые полимерные про-

* Непубликованные данные авторов обзора.

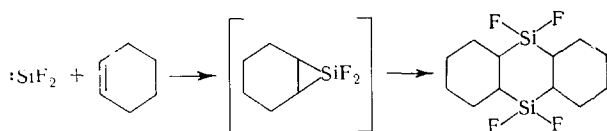
дукты. Однако в недавней работе⁷⁵ были идентифицированы два мономерных продукта реакции с этиленом:



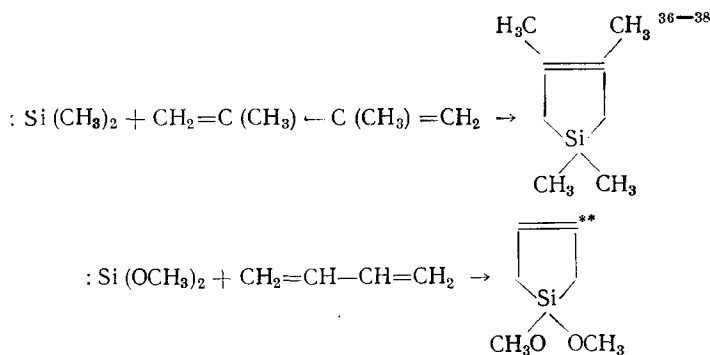
При реакции дифторсилилена с трифторэтиленом было получено несколько производных винилсилана⁷⁵. Образование этих продуктов можно объяснить как внедрением в C—F-связи (см. раздел IV, 2), так и изомеризацией промежуточного силиацклопропана:



Реакция дифторсилилена с циклогексеном изучена подробно* и в этом случае, опять-таки, строение продуктов реакции легче всего объясняется димеризацией силиацклопропана:



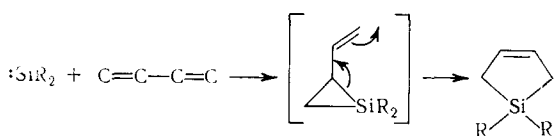
Сопряженные олефины, например бутadiен, также применяли в качестве перехватчиков. При реакции дифторсилилена с 2,3-диметилбутadiеном получены только твердые полимерные продукты¹⁵. Однако в случае силиленов, получающихся при пиролизе алкоксидисиланов и 7-силанорборнадиенов, образуются силиацклопентены:



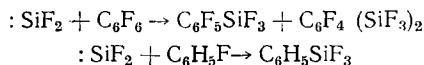
Эти диены, подобно ацетиленам, успешно конкурируют с алкоксидисиланами за силилены. Хотя формально силиацклопентен является продуктом 1,4-присоединения силилена, предпочтительным³⁶⁻³⁸ является механизм образования и термической изомеризации винилзамещенного силиацклопропана:

* Неопубликованные данные Мак-Диармида и Рабеля.

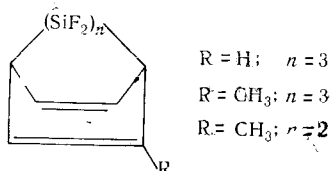
** Неопубликованные данные авторов обзора.



Диметилсилилен, получающийся методами пиролиза, не вступает в реакции перехвата с простыми ароматическими соединениями^{44, 45}. Однако, в результате конденсации дифторсилилена с бензолом или фторбензолами⁷⁶, были выделены различные продукты



В то же время реакция с бензолом или толуолом происходит иначе и приводит к соединениям типа указанных ниже:



4. Сравнительная реакционная способность «перехватчиков»

Реакции перехвата силиленов, образующихся при пиролизе метоксидисиланов, дают возможность оценить относительную реакционную способность перехватчика, поскольку он всегда вынужден конкурировать с исходным дисиланом за силилен. В результате такого и подобных исследований на примере 7-силанорборнадиена выясняется, что насыщенные углеводороды и бензол являются совершенно инертными и не вступают в конкуренцию с полимеризацией силилена. Этилен реагирует с силиленом, но не может конкурировать с дисиланом. Ацетилены и сопряженные диены являются более реакционноспособными, чем метоксидисилан, в реакции с диметилсилиленом. Таким образом, мы имеем следующий ряд относительной реакционной способности перехватчиков диметилсилилена:

бензол < этилен < диметокситетраметилдисилан < диены и ацетилены.

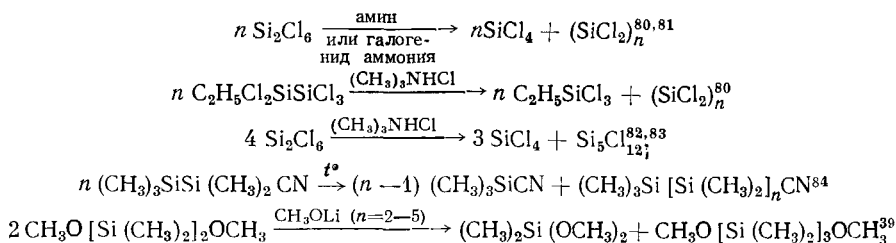
V. ДРУГИЕ РЕАКЦИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, В КОТОРЫХ ПРЕДПОЛАГАЛОСЬ ПРОМЕЖУТОЧНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ СИЛИЛЕНОВ

Известен ряд реакций кремнийорганических соединений (кроме уже рассмотренных), которые формально заключаются в передаче группировки $\text{R}_2\text{Si}=\text{}$. Хотя некоторые из этих реакций и тесно связаны с описанными методами получения силиленов и объяснялись промежуточным образованием силиленов, имеющиеся данные позволяют предложить альтернативные механизмы. В некоторых же случаях предположение о промежуточном образовании даже «силиленоидных»* частиц маловероятно.

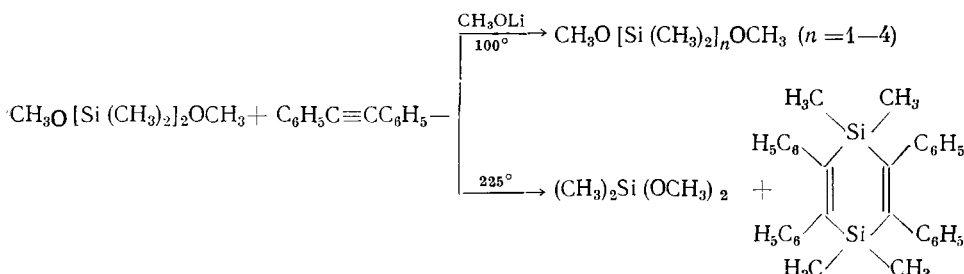
* Термин «силиленоиды» по аналогии с «карбеноидами»^{77, 78} предлагается для обозначения общего класса промежуточных соединений, которые вступают в реакции, качественно сходные с реакциями силиленов, хотя и не обязательно являются свободными соединениями двухвалентного кремния.

1. Каталитическое диспропорционирование полисиланов

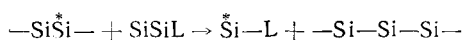
Описан⁷⁹ ряд катализируемых основаниями реакций диспропорционирования замещенных полисиланов. Предполагалось⁵, что в некоторых из этих реакций, формально сходных с реакциями термического диспропорционирования (раздел II, 2), также промежуточно образуются силилены:



Однако в настоящее время нет прямых данных в пользу такого предположения, а единственная попытка исследовать этот вопрос привела к совершенно иному механизму. В самом деле, в то время как пиролиз 1,2-диметокситетраметилдисилана в присутствии дифенилацетилена дает производное дисилациклогексадиена, при катализируемой основанием реакции того же дисилана ничего подобного не получается³⁸:

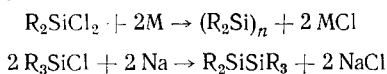


Такие катализируемые основаниями реакции лучше всего объясняются обычным^{39,79} перераспределением связей кремний — кремний (SiSi) и кремний — лиганд (SiL)*:



2. Реакции соединений типа R_2SiX_2 с металлами

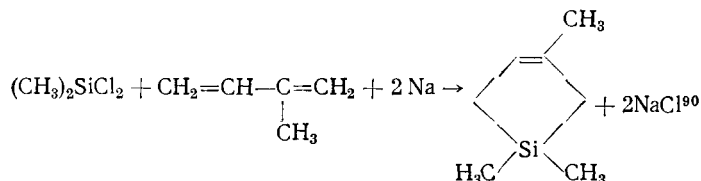
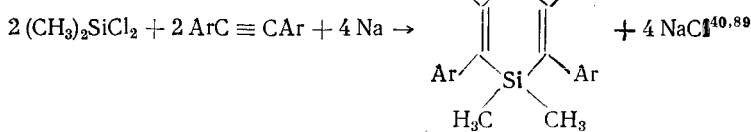
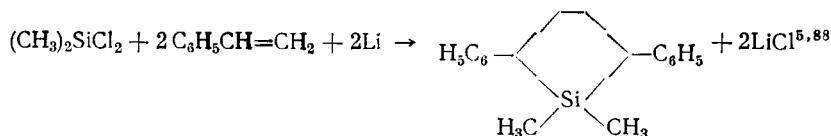
Хотя одно из наиболее убедительных доказательств существования диметилсилилена найдено при изучении реакции диметилдихлорсилана с калием в газовой фазе^{30,31} (раздел II, 1), природа реакции щелочных металлов с диорганодигалогенсиланами в конденсированной фазе куда менее ясна. Диорганодигалогенсиланы быстро реагируют со щелочными металлами в различных растворителях с образованием полисиланов^{79,85,86}, а аналогичная реакция в случае триорганогалогенсиланов идет медленнее^{79,85,86}:



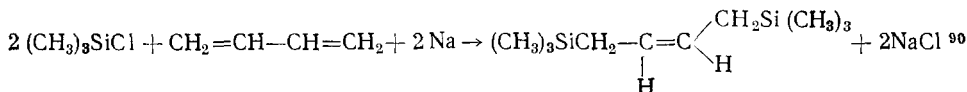
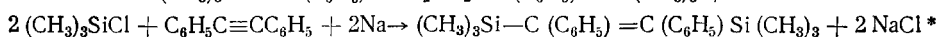
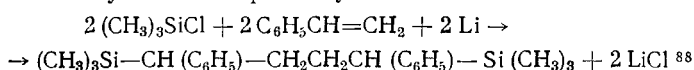
* Исключение может составлять вызываемая нагреванием реакция циан-замещенных полисиланов⁸⁴.

Попытка перехватить промежуточный силилен в реакции дифенил-дихлорсилана с литием с помощью циклогексена оказалась неудачной⁸⁷.

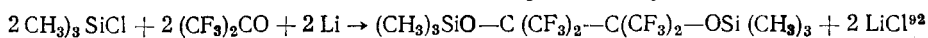
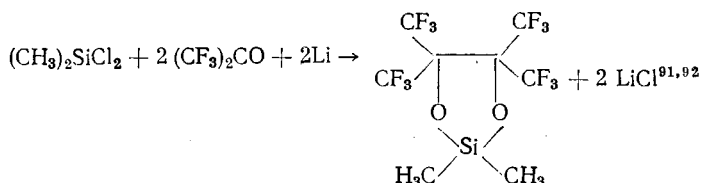
Особый интерес представляет группа реакций, в которых взаимодействие щелочного металла, диорганодихлорсилана и ненасыщенного органического соединения приводит к органическим продуктам, содержащим группировку $R_2Si =$. Эти реакции рассматривались⁵ как примеры синтезов с участием силиленов:



Кажется весьма маловероятным, чтобы во всех приведенных выше реакциях образовывались силилены, так как при использовании триорганохлорсилана в каждом случае наблюдаются почти те же самые реакции. Эти реакции представляют собой перехват хлорсиланом короткоживущего металлоорганического соединения, образовавшегося из щелочного металла и олефина, т. е. реакцию «дисилилирования»^{88, 90}. Такая схема лучше согласуется с влиянием стехиометрии и природы растворителя и металла на пространственное и химическое строение продуктов реакции, чем схема с участием промежуточных силиленов.



Аналогично, родственная реакция с гексафторацетоном, которая сначала считалась⁹¹ реакцией с участием силилена, вероятнее всего начинается со взаимодействия щелочного металла с кетоном^{92, 93}:



* Неопубликованные данные Вейенберга и Би.

Родственные реакции с такими олефинами, которые труднее реагируют со щелочными металлами, действительно могут начинаться со взаимодействия хлорсилана с металлом. Например, реакция диметилдихлорсилана с литием и этиленом лучше согласуется с промежуточным образованием силилена или «силиленида» (раздел IV, 3)⁴². Из-за этих осложняющих факторов реакция щелочных металлов с галогенсиланами в апротонных растворителях имела ограниченное значение для исследования силilenов.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. P. Gaspar, B. D. Pate, W. Eckelman, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3878 (1966); см. также⁵.
2. Соответствующую литературу и обсуждение см. V. Bazant, V. Chalovsky, J. Rathousky, *Organosilicon Compounds*, v. 2, Academic Press, N.-Y., 1965.
3. R. Schwartz, G. Pietsch, Ztschr. anorg. allg. Chem., **232**, 249 (1937).
4. R. K. Asundi, M. S. Karim, R. Samuel, Proc. phys. Soc., **50**, 581 (1938).
5. O. M. Nefedov, M. N. Manakov, Angew. Chem., **78**, 1039 (1966); Angew. Chem. Int. Ed., **5**, 1021 (1966).
6. С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, Р. А. Турецкая, З. В. Беликова, И. В. Трофимова, Н. Г. Морозов, ДАН, **151**, 1329 (1963).
7. В. И. Зубков, М. В. Тихомиров, К. А. Андрианов, С. Г. Голубцов, Там же, **159**, 599 (1964).
8. J. Joklik, V. Bazant, Collect. czechoslov. chem. Commun., **29**, 603, 834 (1964).
9. H. Schäfer, J. Nickl, Ztschr. anorg. allg. Chem., **274**, 250 (1953).
10. E. G. Bylander, J. Electrochem. Soc., **109**, 1171 (1962).
11. E. Sirtl, K. Reuschel, Ztschr. anorg. allg. Chem., **332**, 113 (1964).
12. W. Steinmaier, Philips Res. Rep., **18**, 75 (1963).
13. R. R. Monchamp, W. J. McAleer, P. I. Pollak, J. Electrochem. Soc., **111**, 879 (1964).
14. O. Alstrup, C. O. Thomas, Там же, **112**, 319 (1965).
15. D. C. Pease, Am. pat. 2840588 (1958); C. A., **52**, 19245 (1958).
16. P. L. Timms, R. A. Kent, T. C. Ehler, J. L. Margrave, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2824 (1965).
17. K. Wieland, M. Heise, Angew. Chem., **63**, 438 (1951).
18. П. Ф. Антипин, В. В. Сергеев, Ж. прикл. хим., **27**, 737 (1954).
19. T. Ishino, A. Matsumoto, Technol. Rep. Osaka Univ., **13**, 487 (1963); C. A., **61**, 6449 (1964).
20. R. Teichmann, E. Wolf, Ztschr. anorg. allg. Chem., **347**, 145 (1966).
21. P. Timms, Chem. Engng. News, **47**, No 39, 57 (1967).
22. P. Timms, Inorg. Chem. (Washington), **7**, 387 (1968).
23. E. Wolf, C. Herbst, Ztschr. anorg. allg. Chem., **347**, 113 (1966).
24. E. Wolf, C. Herbst, Ztschr. Chem., **7**, 34 (1967).
25. H. Schäfer, B. Morcher, Ztschr. anorg. allg. Chem., **290**, 279 (1967).
26. R. C. Newman, J. Wakefield, J. Electrochem. Soc., **110**, 1068 (1963).
27. D. M. Schmeißer, K. Friederick, Angew. Chem., **76**, 782 (1964); Angew. Chem. int. Ed., **3**, 699 (1964).
28. J. C. Thompson, J. L. Margrave, Science (Washington) **155**, 669 (1967).
29. A. S. Kana'an, J. L. Margrave, Inorg. Chem., **3**, 103 (1964).
30. P. S. Skell, E. J. Goldstein, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1442 (1964).
31. P. S. Skell, E. J. Goldstein, Chem. Engng. News, **42**, 40 (1964).
32. C. Friedel, A. Ladenburg, Lieb. Ann., **203**, 241 (1880).
33. M. Schmeißer, K. P. Ehlers, Angew. Chem., **76**, 281 (1962).
34. N. W. Kohlchütter, H. Matner, Ztschr. anorg. allg. Chem., **282**, 169 (1955).
35. A. Pilugmacher, I. Rohrmann, Там же, **290**, 101 (1957).
36. W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, J. organometal. Chem., **5**, 594 (1966).
37. W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, Chem. Engng. News, **45**, No 38, 30 (1967).
38. W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3438 (1968).
39. W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, J. organometal. Chem., **7**, 71 (1967).
40. M. E. Volpin, Yu. D. Koresnikov, V. G. Dulova, D. N. Kursanov, Tetrahedron, **18**, 107 (1962).
41. О. М. Неведов, Г. Гарзо, Т. Секей, В. И. Ширяев, ДАН, **164**, 822 (1965).
42. O. M. Nefedov, M. N. Manakov, Angew. Chem., **76**, 270 (1964); Angew. Chem. int. Ed., **3**, 226 (1964).
43. O. M. Nefedov, M. N. Manakov, Chem. Engng. News, **42**, 40 (1964).
44. H. Gilman, S. G. Cottis, W. H. Atwell, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1596 (1964).

45. H. Gilman, S. G. Cottis, W. H. Atwell, Там же **86**, 5584 (1964).
46. E. Wiberg, O. Stecker, H. J. Andrascheck, Z. Kreuzbichler, E. Stauder, *Angew. Chem.*, **75**, 516 (1963); *Angew. Chem. intern. Ed.*, **2**, 507 (1963).
47. H. Schäfer, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **274**, 2651 (1963).
48. J. H. Purnell, R. Walsh, *Proc. Roy. Soc.*, **A293**, 543 (1966).
49. G. Herzberg, R. D. Verma, *Canad. J. Phys.*, **42**, 395 (1964).
50. I. Dubois, G. Herberg, R. D. Verma, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2462 (1967).
51. O. P. Strausz, K. Obi, W. K. Duholke, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1359 (1968).
52. O. P. Strausz, K. Obi, W. K. Duholke, Там же, **91**, 1622 (1969).
53. J. W. C. Johns, A. W. Chantry, R. F. Barrow, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1580 (1958).
54. D. R. Rao, P. Venkateswarlu, *J. Molec. Spectroscopy*, **7**, 287 (1967).
55. V. M. Rao, R. F. Curl, P. L. Timms, J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2557 (1965).
56. H. P. Hopkins, J. C. Thompson, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 901 (1968).
57. V. M. Rao, R. F. Curl, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2032 (1966).
58. V. M. Khanna, G. Besenbruch, J. L. Margrave, Там же, **46**, 2310 (1967).
59. V. M. Khanna, R. Hauge, R. F. Curl, J. L. Margrave, Там же, **47**, 5031 (1967).
60. J. M. Bassler, P. L. Timms, J. L. Margrave, *Inorg. Chem.*, **5**, 729 (1966).
61. P. C. Jordan, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3400 (1966).
62. F. X. Powell, D. R. Lide, Там же, **45**, 1067 (1966).
63. J. C. McDonald, C. H. Williams, J. C. Thompson, J. L. Margrave, *Proc. Symp. Applications of Mass Spectrometry in Inorganic Chemistry, Adv. in Chem. series, Washington, 1966*.
64. D. R. Weyenberg, A. E. Bey, H. F. Stewart, W. H. Atwell, *J. organometal. Chem.*, **6**, 583 (1966).
65. H. Schafer, B. Morcher, *Colloquium Soc. inorg. Chem. Internat. Union pure appl. Chem.*, **1954**, 24.
66. D. M. Schmeisser, M. Schwarzm ann, *Z. Naturforsch.*, **11b**, 278 (1966).
67. E. Wolf, M. Schonker, *Ztschr. Chem.*, **2**, 154 (1962).
68. J. Hine, *Divalent Carbon*, The Ronald Press. Co., N.—Y., 1964.
69. В. Кирмее, *Химия карбенов*, Мир, 1966.
70. P. L. Timms, T. C. Ehler, J. C. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3819 (1965).
71. P. S. Skell, P. W. Owen, Там же, **89**, 3933 (1967).
72. D. Seyferth, *Proc. R. A. Welch Foundation Conference Chem. Res. IX Organometallic Compounds, Robert A. Welch Foundation, Houston, Texas, 1966*, ср. 84 ff.
73. A. M. Trozzolo, W. A. Yager, G. W. Griffin, K. Kristinsson, I. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3357 (1967).
74. K. A. Andrianov, L. M. Khananashvili, *Organometal. Chem. Rev.*, **2**, 141 (1967).
75. J. C. Thompson, P. L. Timms, J. C. Margrave, *Chem. Commun.*, **1966**, 566.
76. P. L. Timms, D. D. Stump, R. A. Kent, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 940 (1966).
77. G. L. Closs, R. A. Moss, Там же, **86**, 4042 (1964).
78. G. Köbrich, *Angew. Chem.*, **79**, 15 (1967); *Angew. Chem. intern. Ed.*, **6**, 41 (1967).
79. M. Kumada, K. Tamao, *Adv. organomet. Chem.*, **6**, 19 (1968).
80. C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3409.
81. C. D. Cooper, A. R. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5042 (1960).
82. G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 409 (1964).
83. E. Wiberg, A. Neumaier, *Angew. Chem.*, **74**, 514 (1962); *Angew. Chem. internat. Ed.*, **1**, 517 (1962).
84. J. V. Urenowitch, A. G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3372 (1963).
85. H. Gilman, W. H. Atwell, F. K. Cartledge, *Adv. organomet. Chem.*, **4**, 1 (1966).
86. H. Gilman, G. L. Schwebke, Там же, **1**, 89 (1964).
87. H. Gilman, D. J. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2389 (1965).
88. D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer, A. E. Bey, *J. Org. Chem.*, **30**, 943 (1965).
89. R. West, R. E. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2871 (1963).
90. D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer, L. E. Nelson, *J. Org. Chem.*, **33**, 1975 (1968).
91. R. A. Braun, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5516 (1965).
92. C. L. Frye, R. M. Salinger, T. J. Patin, Там же, **88**, 2343 (1966).
93. A. F. Janzen, P. E. Rodesiler, C. J. Willis, *Chem. commun.*, **1966**, 672.

Металлоорганическая
исследовательская корпорация Доу Корнинг,
Мидленд, Мичиган, США