

УДК 547.305; 547.311.2; 547.441.

НЕСТАБИЛЬНЫЕ КРЕМНИЕВЫЕ АНАЛОГИ ОЛЕФИНОВ И КЕТОНОВ

Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин и В. М. Вдовин

В отличие от углерода, кремний проявляет отрицательную тенденцию к образованию кратных связей. До недавнего времени соединения с кратными связями у атома кремния считались несуществующими. В последние годы получены результаты, позволившие по-новому подойти к этому интересному и важному вопросу химии кремнийорганических соединений.

В настоящем обзоре рассматриваются ненасыщенные соединения, состав и свойства которых могут быть описаны на основе представлений об образовании атомом кремния двойных ($p-p$)_π-связей.

Библиография — 81 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1317
II. Монокремниевые аналоги олефинов	1319
III. Дикремниевые аналоги олефинов	1329
IV. Кремниевые аналоги кетонов	1330
V. Стабильность кремниевых аналогов ненасыщенных соединений	1332

I. ВВЕДЕНИЕ

Ближайший аналог углерода, кремний, имеет сходное с ним строение внешней электронной оболочки: C — $2s^2 2p^2$; Si — $3s^2 3p^2$. В большинстве своих соединений кремний четырехвалентен, что обусловлено переходом одного $3s$ -электрона на $3p_z$ -орбиталь. Как и углерод, кремний охотно образует соединения с простыми связями в результате перекрытия гибридных $3sp^3$ -орбиталей. Вместе с тем обращает на себя внимание факт большой распространенности у соединений углерода и полного отсутствия у соединений кремния стабильных в обычных условиях соединений с кратными связями типа ($p-p$)_π^{1,2}. С другой стороны, кремний имеет незаполненные $3d$ -орбитали, которые могут образовывать с заместителями, содержащими неподеленные электронные пары, связи типа ($p-d$)_π, что приводит к повышению кратности простой связи².

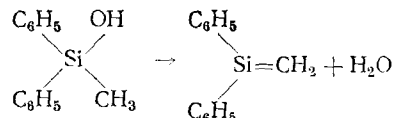
В настоящем обзоре рассматриваются только те соединения кремния, структуру которых можно описать с помощью представлений о возникновении кратной связи у атома кремния. Это — кремниевые аналоги олефинов ($R_2Si=SiR_2$; $R_2Si=CR_2$) и кетонов ($R_2Si=O$). Аналогичные соединения двухвалентного кремния (например: SiO) не рассматриваются, так как их свойства в большей степени определяются наличием неподеленной пары электронов³.

До недавнего времени указанные ненасыщенные соединения кремния считались несуществующими. Между тем результаты, которые были получены в последние годы, дают основание изменить эту точку зрения.

В предлагаемом обзоре дается характеристика методов генерирования и доказательств существования этого нового класса кремнийорганических соединений, рассматриваются их строение и синтетиче-

ские возможности. Использование в данной и большинстве цитируемых работ, символа двойной связи, например $R_2Si=CH_2$, следует рассматривать как одну из возможных структур, которая позволяет объяснить многие превращения этих соединений, хотя альтернативные структуры $R_2\ddot{Si}-\dot{C}H_2$ и $R_2\ddot{Si}-\bar{C}H_2$ также вполне возможны.

Впервые структура с кратными связями у атома кремния была приписана Гаттерманом⁴ в 1889 г. соединениям, полученным при действии аммиака на четыреххлористый кремний, трихлорсилан и др. ($HN=Si=NH$; $N\equiv Si=NH_2$). В 1912 г. Шленк и Реннинг⁵ сообщили о синтезе стабильного соединения с кремнийуглеродной двойной связью по схеме:



Однако позднее эту работу опроверг Киппинг⁶, который повторил ее, доказав, что авторы⁵ получили не индивидуальное соединение, а смесь дифенилдиметилсилана, дифенилметилсиланола и дифенила. Вообще, к концу двадцатых годов стало ясно, что ранние работы⁷, в которых структуры с кратными связями у атома кремния приписывались стабильным соединениям, оказались ошибочными. Более того, было показано, что реакции, обычно применяемые для образования кратных связей между атомами углерода, оказываются непригодными для синтеза соответствующих соединений кремния. Так, потеря одной молекулы воды третичным силанолом вообще не происходит. Вместо этого образуются дисилоксаны. Не образуются кремниевые аналоги олефинов и в результате дегидрохлорирования силанхлоридов. Последние весьма стабильны и могут перегоняться без разложения (даже в присутствии хинолина). Также неизвестно образование ненасыщенных соединений кремния при действии реагентов Гриньяра на третичные силанхлориды, хотя многие третичные галогенметаны дают олефины. Не привели к успеху и другие попытки получения стабильных соединений с кратной связью у кремния⁸.

В конце сороковых — начале пятидесятих годов проблема нестабильности соединений с кратными связями у элементов третьего и последующих периодов начинает рассматриваться с привлечением графических представлений орбиталей и квантово-механических расчетов (см. разд. V).

В 1952 г. Андрианов и Соколов⁹ сообщили о наблюдении иона диметилсиланона в масс-спектре октаметилциклотетрасилоксана, а также о масс-спектральной идентификации нескольких диалкилсиланонов, образующихся при нагревании органополисилоксанов до 150—200° и газофазном гидролизе диметилдихлорсилана.

Между тем ранние представления о возможности существования стабильных соединений с кратными связями у кремния оказались настолько привлекательными, что даже в шестидесятых годах они послужили причиной появления двух ошибочных сообщений: о получении $Me_3SiCH=SiMe_2$ ¹⁰ и кремниевого аналога бензола¹¹. Вскоре было показано, что вместо первого соединения, авторы получили 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутан, который благодаря своей способности присоединять бром был принят за ненасыщенное соединение¹². Не подтвердилась структура и второго соединения¹³.

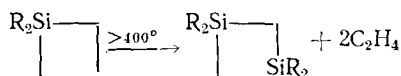
В более поздних работах соединения с двойными связями у кремния рассматриваются уже только как короткоживущие частицы, ответ-

ственные за образование тех или иных продуктов реакций. Так, диметилсиланон постулировался в качестве промежуточного соединения при расщеплении полисилоксанов реагентом Йоичи¹⁴; $\text{MeHSi}=\text{CH}_2$ рассматривался как продукт карбен-олефиновой изомеризации диметилсилилена¹⁵, а бирадикал $\text{Me}_2\text{Si}^\cdot-\text{CH}_2^\cdot$ был введен в схему механизма термического распада тетраметилсилана для объяснения образования 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклобутана¹⁶; здесь же следует отметить работу Мюллера, в которой рассматривается процесс дехлорирования хлорметанов в присутствии кремний-медного сплава¹⁷. Однако во всех этих случаях речь идет о сложных неселективных процессах, в которых равновероятны и другие трактовки механизма.

В 1965 г. мы обнаружили селективную реакцию термического распада моносилациклобутанов^{18, 19}, протекающую через образование кремниевых аналогов олефинов. Исследование этой реакции впервые дало кинетические и химические доказательства существования промежуточного соединения с кремнийуглеродной двойной связью²⁰⁻²² и открыло путь к их стабилизации. В результате указанные частицы и другие соединения с двойными связями у кремния снова привлекли внимание химиков, о чем можно судить по появлению значительного числа работ на эту тему в последние годы. Ниже рассматриваются результаты этого нового этапа развития химии кремниевых аналогов ненасыщенных соединений.

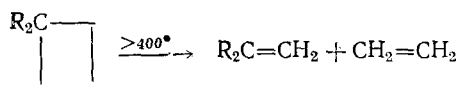
II. МОНОКРЕМНИЕВЫЕ АНАЛОГИ ОЛЕФИНОВ

Исследуя пиролиз ряда моносилациклобутанов мы наблюдали элиминирование этилена и образование 1,3-дисициклобутанов^{18, 19}:

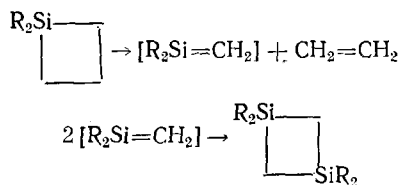


Так, например, при пиролизе 1,1-диметил-1-силациклобутана единственными продуктами реакции оказались этилен и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклобутан. Выход 1,3-дисициклобутана был меньше, если у кремния находились атомы хлора. Однако даже в случае 1,1-дихлор-1-силациклобутана он составлял 34,8%, что представляло препаративный интерес для синтеза малодоступного 1,1,3,3-тетрахлор-1,3-дисициклобутана.

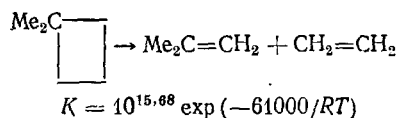
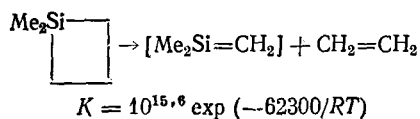
Обращаясь к аналогичной реакции термического распада соединений ряда циклобутана²³:



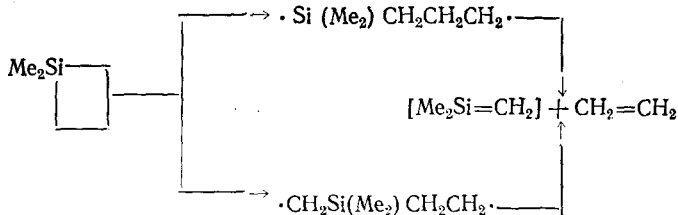
мы предположили, что реакция протекает через промежуточное нестабильное соединение — кремниевый аналог олефина, который и является ответственным за образование 1,3-дисициклобутана²⁰:



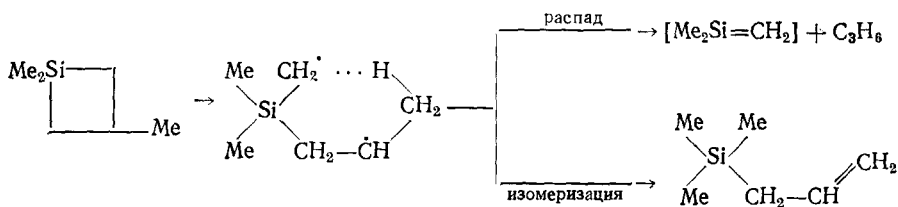
Действительно, данные по кинетике термического распада 1,1-диметил-1-силациклобутана оказались в хорошем соответствии с этим предположением^{21, 22}. Реакция имела первый порядок по моносилациклобутану и была гомогенной, а зависимость константы скорости распада от температуры была очень близка к соответствующей зависимости для термического распада 1,1-диметилциклобутана²⁴:



Близость аррениусовских параметров этих реакций дает основание предполагать, что они протекают по одинаковому механизму, а именно: реакция начинается с разрыва одной связи кольца (Si—C или C—C), в результате чего образуется бирадикал, претерпевающий спонтанный распад на короткоживущее соединение и этилен (бирадикальный механизм хорошо объясняет закономерности термического распада циклобутанов²⁵):



Разрыв C—C-связи кольца согласуется с протекающей при термическом распаде 1,1,3-триметил-1-силациклобутана его изомеризацией^{26, 27} в аллилтриметилсилан*. Вероятно, такая изомеризация обусловлена 1,5-миграцией атома водорода в бирадикале:



В последующем исследовании²⁸ установлено, что при пиролизе 1,1-диметил-1-силациклобутана в проточном реакторе при низких давлениях процессы образования и исчезновения кремниевого аналога олефина удается разделить. Так мы нашли, что если пиролиз проводится при давлениях ниже 1 тор, область протекания реакции цикло-

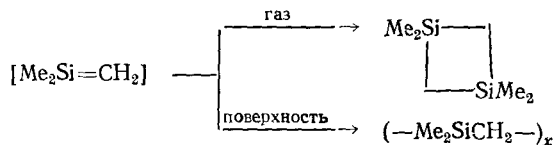
* Кстати, отметим, что указанная реакция является первым случаем изомеризации моносилациклобутанов в кремнийолефины.

димеризации $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ перемещается все дальше за реактор, о чем свидетельствует увеличение отношения $[\text{C}_2\text{H}_4]/[(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_2]$ на два порядка при понижении давления до 10^{-3} тор (рис. 1), обусловленное образованием кремниевым аналогом изобутилена полимерного продукта $(-\text{Me}_2\text{Si}\cdot\text{CH}_2-)_x$ на холодной поверхности.

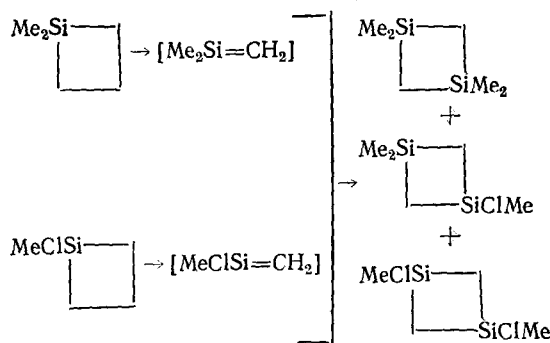
Уолш²⁹, использовавший наши кинетические данные по пиролизу 1,1-диметил-1-силациклобутана и данные Дэвидсона и Ламбета³⁰ по пиролизу триметилсилана нашел, что величина энергии π -связи в кремниевых аналогах олефинов находится в пределах 30—42 ккал/мол, а Бартон и Мак-Интош³¹, исследуя продукты пиролиза 1,1-диметил-1-силациклобутана при -196° методом ИК-спектроскопии, наблюдали полосу 1407 см^{-1} , которая, по их мнению, обусловлена присутствием $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$. Ион метилендиметилсилана образуется также при диссоциативной ионизации 1,1-диметил-1-силациклобутана^{32, 33} (пик этого иона наиболее интенсивный в масс-спектре).

Ниже на примере $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ обсуждаются некоторые реакции кремниевых аналогов олефинов, которые можно рассматривать в качестве химического доказательства существования этих соединений.

Уже отмечалось, что в отсутствие соединений-перехватчиков в газовой фазе происходит циклодимеризация, а на холодной поверхности — полимеризация:



При пиролизе двух различных моносилациклобутанов образуются продукты прямой и перекрестной циклодимеризации^{20, 34}:



Следует отметить, что среди продуктов реакции мы никогда не наблюдали димеры типа «голова к голове», так же как и циклические тримеры.

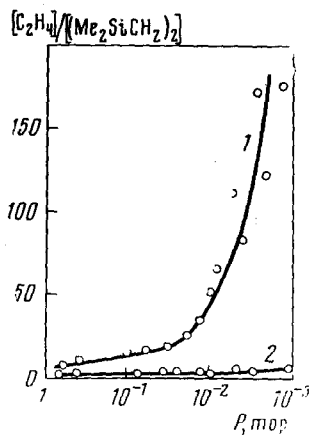
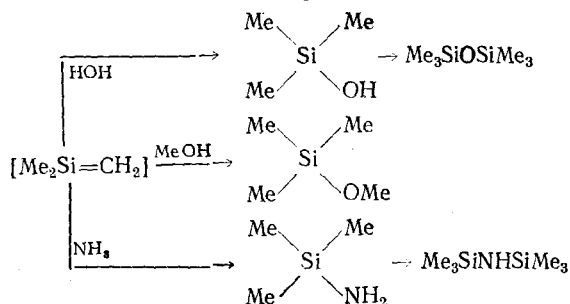
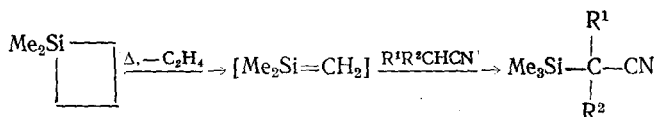


Рис. 1. Зависимость $[\text{C}_2\text{H}_4]/[(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_2]$ от давления при пиролизе 1,1-диметил-1-силациклобутана в проточном реакторе: 1 — расстояние между зонами пиролиза и конденсации 30 мм; 2 — 250 мм

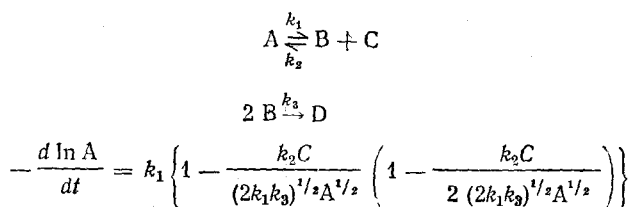
Соединения-перехватчики образуют аддукты с кремниевыми аналогами олефинов. Впервые химический перехват $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ осуществлен водой и аммиаком при пиролизе в их присутствии 1,1-диметил-1-силациклобутана^{21, 22}. Аналогично протекала реакция и со спиртами:



Совсем недавно Соммер и сотр.³⁵ осуществили эту реакцию с ацетонитрилом и его производными:

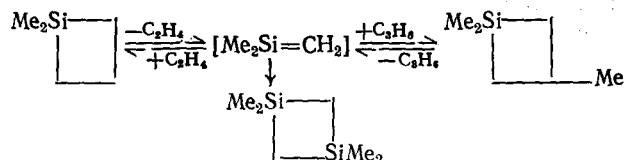


Другой реакцией кремниевых аналогов олефинов является циклоприсоединение к олефинам. Однако, поскольку константа скорости этой реакции мала по сравнению с константой скорости циклодимеризации, вклад ее ощущается только при концентрациях олефина, значительно превышающих концентрацию промежуточного соединения. Например, следствием протекания этой реакции является снижение константы скорости термического распада 1,1-диметил-1-силациклобутана при конверсиях выше 60%²². Кинетическое доказательство протекания реакции циклоприсоединения $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ к этилену получено при исследовании пиролиза 1,1-диметил-1-силациклобутана в присутствии добавленного этилена²². Действительно, кажущаяся константа скорости реакции первого порядка зависела от концентрации этилена в соответствии с кинетической схемой, включающей обратимую первую стадию термического распада:



где А — 1,1-диметил-1-силациклобутан, В — $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$, С — этилен, D — 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дсилациклобутан. В соответствии с этим уравнением зависимость кажущейся константы скорости реакции первого порядка от $\frac{\text{C}}{\text{A}^{1/2}} \left[1 - \frac{k_2}{2(2k_1k_3)^{1/2}} \cdot \frac{\text{C}}{\text{A}^{1/2}} \right]$ должна быть линейной, что и наблюдалось экспериментально при различных температурах (рис. 2). При этом оказалось возможным оценить отношение $k_2/k_3^{1/2}$ и значение $E_2 - 1/2 E_3 = 14,5 \pm 4$ ккал/моль.

Химическим доказательством обратимости первой стадии термического распада явилось образование 1,1,3-триметил-1-силациклобутана при пиролизе 1,1-диметил-1-силациклобутана в присутствии 15–20-кратного избытка пропилена и 1,1-диметил-1-силациклобутана и при пиролизе 1,1,3-триметил-1-силациклобутана в среде этилена^{36, 37}



Циклоприсоединение кремниевых аналогов олефинов легко протекает по двойной связи карбонильной группы. При пиролизе 1,1-димера

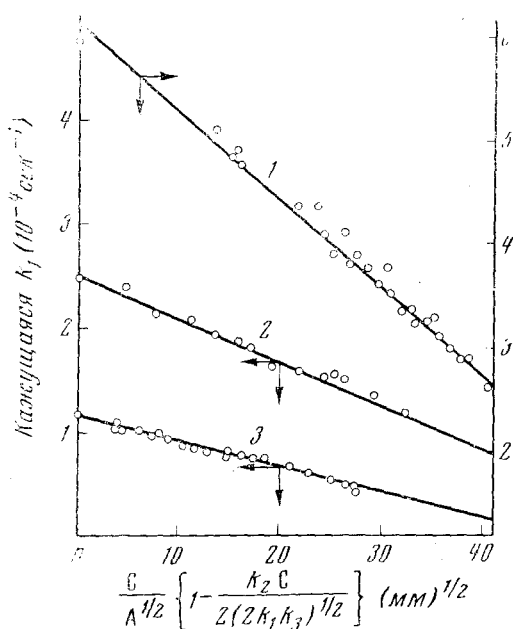


Рис. 2

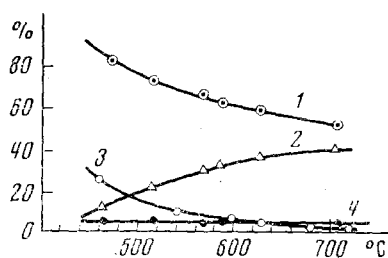
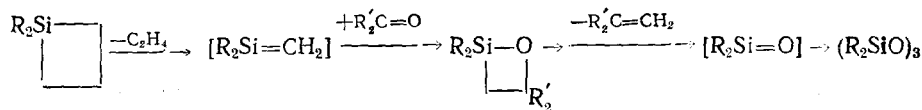


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость кажущейся константы скорости термического распада 1,1-диметил-1-силациклобутана от концентрации добавленного этилена (в координатах, соответствующих приведенному кинетическому уравнению), 1 — 450,7°, 2 — 437,1°, 3 — 423°

Рис. 3. Пиролиз 4-силаспиро[3,3]гептана. Зависимость относительного содержания (%) продуктов разложения от температуры: 1 — этилен, 2 — бутадиев, 3 — 1-силапентен-3, 4 — пропилен

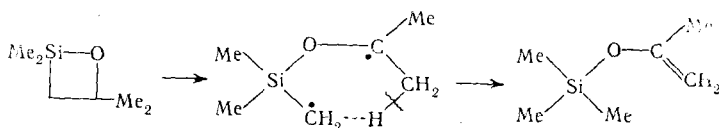
тил-1-силациклобутана в присутствии метилизобутилкетона³⁸, так же как и при пиролизе 1,1-дифенил-1-силациклобутана в присутствии пентанона-2, гептанона-2 и бензофенона³⁹, образуются циклосилоксаны (главным образом циклический тример), этилен и новый олефин:



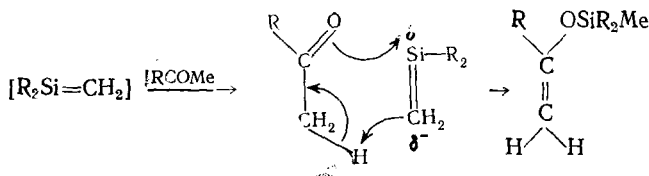
Продукт циклоприсоединения — силаоксетан — выделен не был, хотя Бартон и Клайн³⁸ сообщают о его масс-спектральной идентификации. Нами было выделено соединение соответствующего состава при пиролизе 1,1-диметил-1-силациклобутана в присутствии ацетона (m/e 130), однако в его ИК-спектре наблюдались полосы, обусловленные двойной связью, а полоса Si—O-связи находилась в обычной для нее области (1050 см^{-1}) (в напряженных циклах должен наблюдаться

ся сильный батохромный сдвиг этой полосы: 100 см^{-1} и более). Это позволило приписать полученному соединению изомерную структуру $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{Me})=\text{CH}_2$.

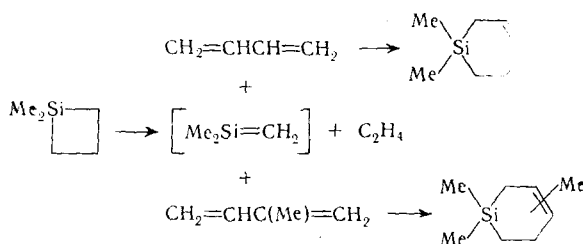
Образование триметилизопропенилоксисилана легко представить как результат изомеризации неустойчивого в условиях реакции силаоксетана, протекающей за счет 1,5-миграции атома водорода в бирадикале, образованном при разрыве С—С-связи четырехчленного кольца:



Механизм образования аналогичных продуктов, основанный на реакции присоединения енолизированной формы кетона к двойной кремнийуглеродной связи³⁹, кажется менее вероятным. Аргумент, основанный на том, что реакция не протекает в присутствии бензофенона не убедителен, так как в этом случае также невозможна 1,5-миграция водорода в бирадикале. По существу в своих последних работах^{35, 40} Соммер предлагает новый механизм, который, также включает шестичетное переходное состояние, однако, в отличие от нашего, не учитывает образование промежуточного силаоксетана.



Кремниевые аналоги олефинов являются хорошими диенофилами; они легко вступают в реакцию диенового синтеза. Так, при пиролизе 1,1-диметил-1-силациклобутана в присутствии бутадиена³⁷, изопрена³⁷, или 2,3-диметилбутадиена⁴¹ образуются соответствующие аддукты типа Дильса — Альдера:

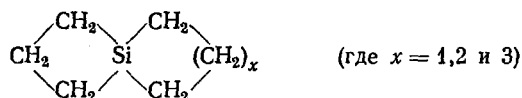


Образование одного аддукта с бутадиеном и двух с изопреном позволяет предполагать, что реакция протекает по одностадийному механизму 1,4-циклоприсоединения.

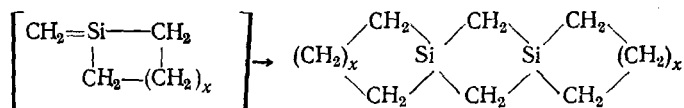
Таким образом, имеется ряд реакций, доказывающих существование короткоживущих кремниевых аналогов олефинов. Аналогично протекает пиролиз 1-метил-1-винил-1-силациклобутана²⁶ и 1,1-дифенил-1-силациклобутана³⁹.

Интересная закономерность наблюдалась нами при исследовании термического распада и диссоциативной ионизации силаспироалка-

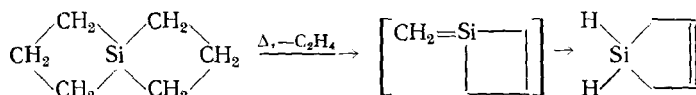
нов⁴³, содержащих моносилациклобутановое кольцо:



Если 4-силаспиро[3,4]октан ($x=2$) и 4-силаспиро[3,5]нонан ($x=3$) образуют соответствующие 1,3-дисилациклобутаны:



то 4-силаспиро[3,3]гептан ($x=1$) ведет себя при пиролизе аномально^{23, 43}. В проточной системе и в атмосфере гелия в основном образуются маслообразные продукты состава, который соответствует составу исходного соединения после отщепления молекулы этилена. Наоборот, в вакууме это соединение распадается на водород, этилен, пропилен, бутadiен и 1-силациклопентен-3, относительное содержание которых зависит от температуры (рис. 3). Существенно, что соединения с 1,3-дисилациклобутановыми кольцами не образовывались, и отмечалось выпадение металлического кремния на стенках реактора. Мы полагаем, что эти особенности термического распада во многом определяются спецификой поведения образующегося из него кремниевого аналога метиленициклобутана, который, в отличие от других соединений этого типа, способен изомеризоваться:

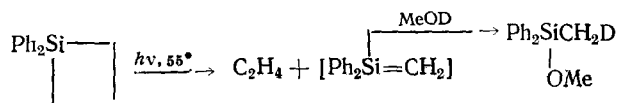


В заключение рассмотрения реакции термического распада моносилациклобутанов как метода генерирования кремниевых аналогов

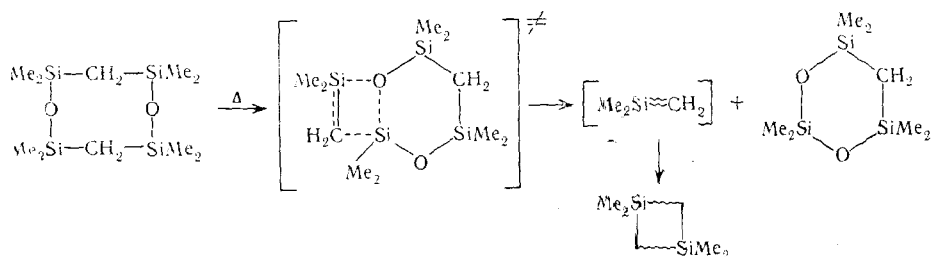
олефинов следует отметить, что в ряду соединений $\begin{array}{c} \text{R}_2\text{Si} \\ \square \end{array}$ (где $\text{Si} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) селективность олефинового распада сохраняется лишь для

первых двух членов этого ряда. В случае германиевого соединения реакция существенно осложняется карбеноидным распадом⁴⁴, что не позволяет использовать ее для селективного генерирования германиевых аналогов олефинов.

Моносилациклобутаны оказались эффективным источником кремниевых аналогов олефинов и в жидкофазной реакции фотохимического распада⁴⁵, о чем можно судить по образованию аддукта с дейтерометанолом (выход 80%):

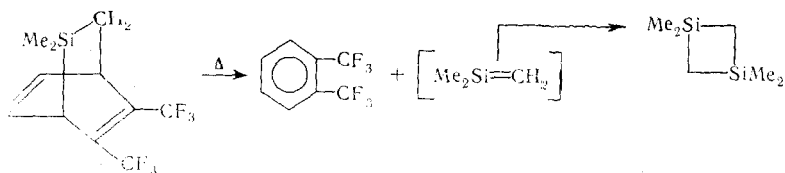


Образование кремниевого аналога изобутилена отмечалось нами при пиролизе восьмичленных циклокарбосилоксанов, содержащих силоксановые и силметиленовые группировки^{46, 47}, например:



Однако в этом случае происходит и альтернативный распад с образованием диметилсиланона (см. разд. IV).

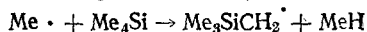
Весьма перспективными для генерирования кремниевых аналогов олефинов оказались бицикло[2,2,2]октадиены-2,5. Бартон и Клайн⁴⁸ нашли, что пиролиз 2,3-бис(трифторметил)-7,7-диметил-7-силабицикло[2,2,2]октадиена-2,5 происходит при 400° в газовой фазе с образованием *о*-бис-(трифторметил)бензола и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутана по схеме:



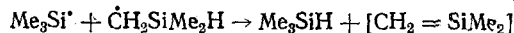
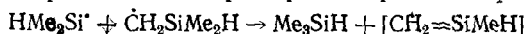
а при фотолизе этого соединения при 77 и 28° К образовывалось большое количество первого и только следы второго продукта. Последнее, вероятно, обусловлено полимерацией $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ в конденсированной фазе. Аналогично ведет себя германиевое соединение этого типа⁴⁹. Образующийся в результате пиролиза $\text{Et}_2\text{Ge}=\text{CH}_2$ дает 1,3-дигермациклобутан, а в присутствии 2,3-диметилбутадиена-1,3 — 1,1,3,4-тетраметил-1-гермациклогексен.

* * *

Образование кремниевых аналогов олефинов постулировалось и в ряде газофазных реакций термического распада нециклических кремнийорганических соединений. Однако, в отличие от большинства рассмотренных случаев, эти реакции не селективны и выход продуктов, обусловленных образованием нестабильных частиц с кратной связью у кремния, обычно невелик. Выше уже отмечался случай термического распада тетраметилсилана¹⁶, где образование 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутана и 1,1,3,3,5,5-гексаметил-1,3,5-трисилациклогексана связывалось с циклодимеризацией и циклотримеризацией кремниевого аналога изобутилена:

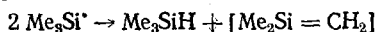


Авторы¹⁶ полагают, что образование промежуточного соединения происходит в бирадикальной форме при распаде триметилсилилметильного радикала. Между тем Дэвидсон и Ламберт^{30, 50}, изучившие термический распад триметилсилана, показали, что в этих условиях более существенна реакция диспропорционирования радикалов:



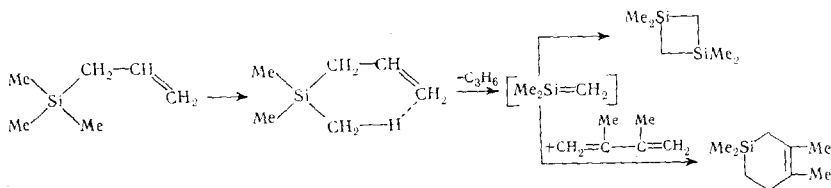
Конкурирующая реакция рекомбинации радикалов протекает менее интенсивно при повышенных температурах из-за низкой стабильности дисиланов. Циклодимеризация указанных аналогов олефинов приводит к образованию соответствующих трех 1,3-дисилациклобутанов. Существенно отметить, что образование циклического тримера не наблюдалось и в этом случае.

Более того и недавнее исследование кинетики термического распада тетраметилсилана⁵¹ показало, что среди реакций образования $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ реакции диспропорционирования силильных радикалов принадлежит важная роль

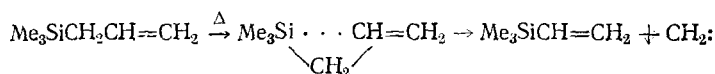


В частности, если при 900° К⁵¹ отношение констант скоростей реакций диспропорционирования и рекомбинации триметилсилильных радикалов равно 1,2, то при 300° К⁵² оно меньше 10⁻³. Это соответствует энергии активации диспропорционирования 6—7 ккал/моль.

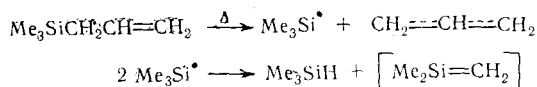
По данным Бейли и Кауфмана⁴¹, $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ является промежуточным соединением при пиролизе аллилтриметилсилана. При этом, наряду с другими продуктами, образуется 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диси-лациклобутан, а при пиролизе в присутствии 2,3-диметилбутадиена-1,3 — 1,1,3,4-тетраметил-1-силациклогексен:



Однако Сакуаи, Хосоми и Кумада⁵³ нашли, что термический распад аллилтриметилсилана протекает уже при 500°. При этом основной реакцией является α -элиминирование метилена:

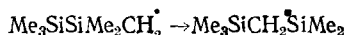
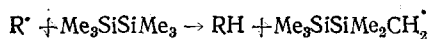


Сравнение результатов этих работ наводит на мысль, что в первом случае образование $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$, по-видимому, скорее связано с распадом на триметилсилильный радикал и его диспропорционированием:

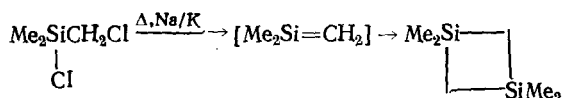


Это находится в соответствии с отмеченной авторами⁴¹ неселективностью реакции.

Согласно последним данным^{54, 55}, пиролиз гексаметилдисилана в проточной системе и при низком давлении проходит с образованием триметилсилана, $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{H})\text{Me}_2$ и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисиладиклoбутана через $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$:



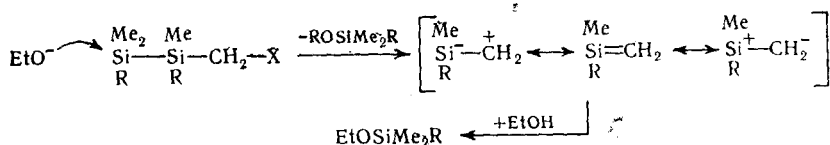
Среди других путей генерирования промежуточных частиц с двойной связью у атома кремния следует отметить процесс газофазного дехлорирования хлорметилдиметилхлорсилана парами натрия и калия⁵⁶:



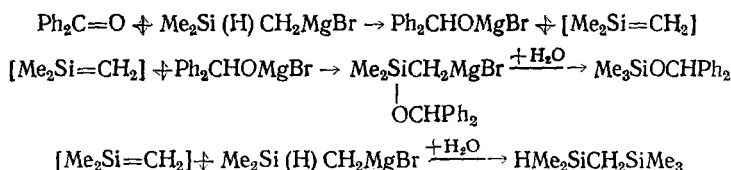
и фотолиз метилсилана^{57, 58} вакуумным ультрафиолетом.

* *
*

Представления об образовании кремниевых аналогов олефинов были использованы также для трактовки механизма некоторых жидкофазных реакций. Так, Кумада и др.⁵⁹ предположили, что при действии этоксилата натрия на 1-хлорметилпентаметилдисилан и другие галоидметилдисиланы в растворе этанола происходит синхронное β-элиминирование $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$, который перехватывается этанолом,

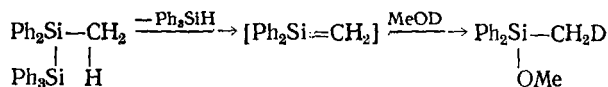


а Джерви и Роули⁶⁰ ввели это промежуточное соединение в схему механизма аномальной реакции диметилсилилметилмагнийбромида с бензофеноном:



Однако следует отметить, что в обоих случаях имеются альтернативные механизмы реакций^{60, 61}, не включающие образование частиц с двойной связью у кремния.

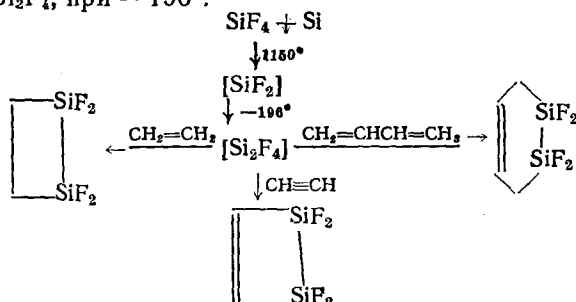
С нашей точки зрения, наиболее убедительными работами, доказывающими генерирование кремниевых аналогов олефинов в жидкофазных реакциях, являются: уже рассмотренная работа по фотолизу 1,1-дифенил-1-силациклобутана⁴⁷, а также работа по фотохимическому дегидросилилированию пентафенилметилдисилана⁶², в которой показано, что фотолиз этого соединения в растворе метанола-*d*, приводит к образованию трифенилсилана и $\text{Ph}_2(\text{CH}_2\text{D})\text{SiOMe}$ с 60%-ным выходом. Образование этих продуктов действительно находится в соответствии с механизмом дегидросилилирования, в котором промежуточное соединение перехватывается дейтерометанолом:



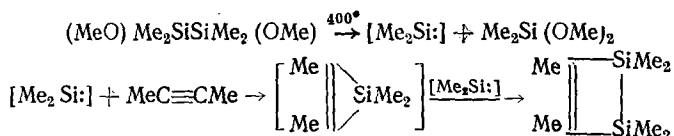
Соответственно фотолиз $\text{Ph}_2(\text{CD}_3)\text{SiSiPh}_3$ в метаноле дает $\text{Ph}_2(\text{CD}_2\text{H})\text{SiOMe}$ и трифенилдейтеросилан.

III. ДИКРЕМНИЕВЫЕ АНАЛОГИ ОЛЕФИНОВ

Рассматривая данные по соконденсации дифторсилилена с ненасыщенными соединениями, а также низкотемпературные ИК- и ЭПР-спектры дифторсилилена, Маргрейв и др.⁶³ предположили образование бирадикала, Si_2F_4 , при -196° .



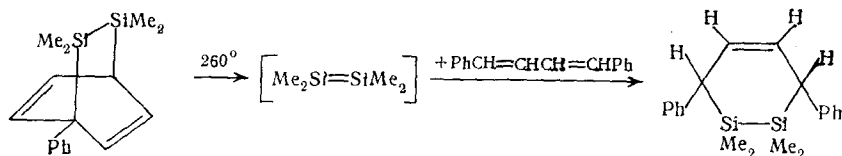
Аналогичный вывод сделан при изучении реакций дифторсилилена с BF_3 , бензолом, метилацетиленом и диметилацетиленом. Однако реакции дифторсилилена с метанолом, водой, сероводородом, иодом и германом объяснить участием димерного бирадикала не удастся. В связи с этим интересно отметить недавнюю работу⁶⁴, в которой аналогичная приведенной выше реакция также объясняется без участия Si_2F_4 .



Более того, наблюдение спектра ЭПР, конденсированного на холодной поверхности дифторсилилена (синглетного по природе), вероятно, не может рассматриваться в качестве доказательства триплетной структуры Si_2F_4 . Этот спектр может быть обусловлен полимерными частицами, $\cdot\text{SiF}_2(\text{SiF}_2)_x\text{SiF}_2\cdot$, где $x=1, 2, 3, \dots$, а не Si_2F_4 .

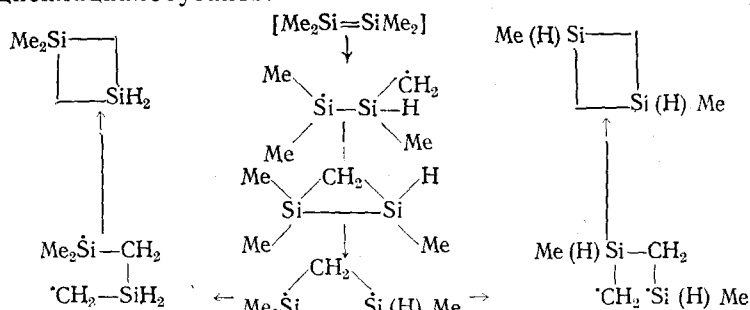
Таким образом, хотя возможность образования аналогов олефинов путем димеризации силиленов по-существу не вызывает сомнений, а структура продуктов соконденсации дифторсилилена с алкенами, алкинами и бутадиеном может быть описана правилами Вудворда — Гофмана как результат циклоприсоединения тетрафтордисилена⁶⁵, участие последнего в рассмотренных выше реакциях, так же как и его бирадикальная природа, требуют дополнительных доказательств.

Более убедительные данные о существовании дикремниевых аналогов олефинов получены при исследовании термического распада 7,8-дисилабицикло[2,2,2]октадиенов-2,5. Педдл и Рорк^{66, 67} нашли, что при пиролизе 7,8-дисилабицикло[2,2,2]октадиенов-2,5 образуется промежуточное соединение $\text{Me}_2\text{Si}=\text{SiMe}_2$, которое может перехватываться антраценом, нафталином и *транс,транс*-1,4-дифенил-1,3-бутадиеном, давая аддукты, например:



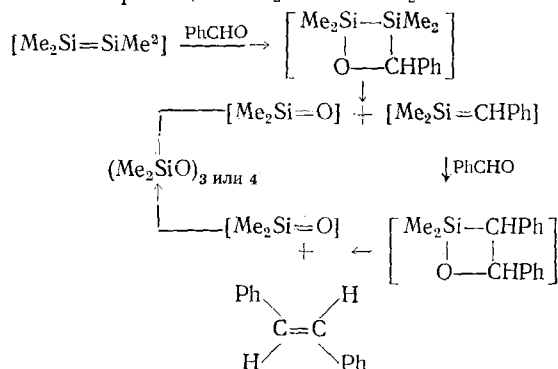
Ион Me_4Si_2^+ был основным и в масс-спектре этих соединений.

В отсутствие перехватчиков образовывались: 1,1-диметил-1,3-диси-
лациклобутан (30%), 1,3-диметил-1,3-дисициклобутан (10%) и поли-
мер⁶⁷. Ниже приводится предлагаемый авторами механизм образова-
ния 1,3-дисициклобутанов:



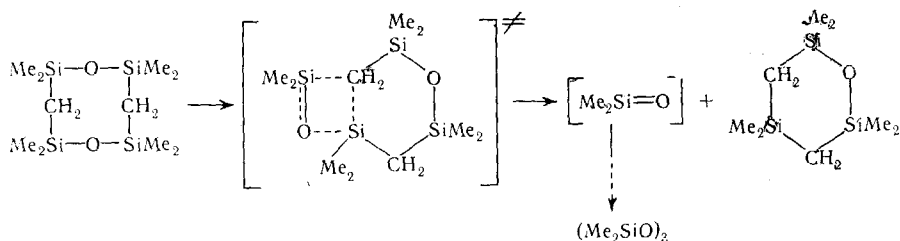
Поскольку образование короткоживущего соединения происходит в термически активированной согласованной реакции ретродиенового синтеза, он должен иметь синглетную форму, если только отталкивание вицинальных метильных групп не превышает энергию π -связи.

Бартон и Килгауэр⁶⁸ нашли, что сопирилиз 1-фенил-7,7,8,8-тетраметил-7,8-дисицикло[2,2,2]октадиена-2,5 или 5,6-бензо-7,7,8,8-тетраметил-7,8-дисицикло[2,2,2]октадиена-2,5 с избытком бензальдегида наряду с дифенилом или нафталином приводит к образованию *транс*-стильбена и циклосилоксанов. Предложен следующий механизм, включающий образование и реакции $\text{Me}_2\text{Si}=\text{SiMe}_2$:

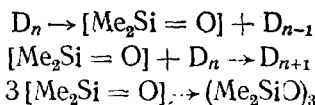


IV. КРЕМНИЕВЫЕ АНАЛОГИ КЕТОНОВ

Систематически исследуя пиролиз кремнийорганических соединений мы нашли, что восьмичленные циклокарбосилоксаны распадаются с образованием продуктов, обусловленных отщеплением мономерных звеньев^{46, 47, 69}. В частности, показано, что одно из направлений распада связано с отрывом диметилсиланона:



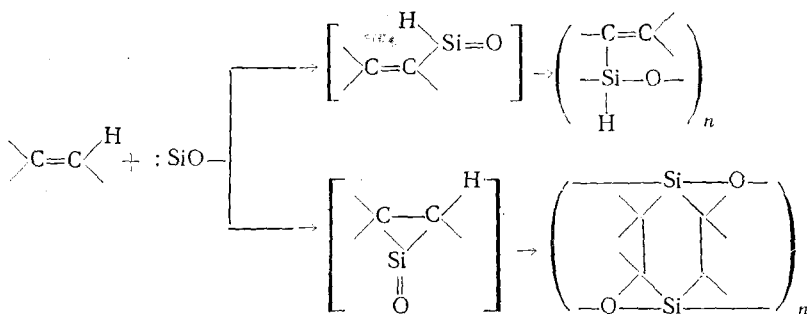
Аналогичные результаты мы получили и при исследовании механизма термического распада циклосилоксанов, D_n ($n=3-7$)^{70, 71}. Оказалось, что на начальных стадиях реакции основными продуктами мономолекулярного распада являются соединения типа D_{n-1} , а среди продуктов типа D_{n+m} практически единственным является D_{n+1} . Это соответствует отщеплению диметилсиланона, который либо образует циклический тример, либо внедряется по Si—O-связи исходного соединения, давая D_{n+1}



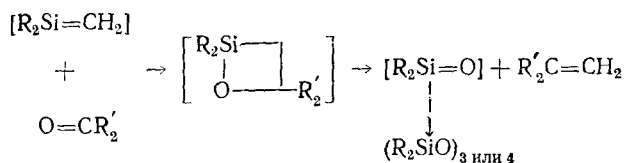
Если отщепление диметилсиланона характерно для циклического тетрамера и пентамера, то в случае высших циклосилоксанов энергетически более выгоден прямой распад на D_3 или D_4 .

Близкие результаты получили Дэвидсон и Томсон⁷², изучившие позднее пиролиз октаметилциклотетрасилоксана. Основные продукты реакции D_3 и D_4 наблюдались в отношении 1,3:1, что находится в соответствии с приведенным выше механизмом. Полученное ими значение энергии активации распада (71,9 ккал/моль), как и следовало ожидать, было выше, чем у циклического пентамера (61 ккал/моль)^{70, 71}; нижний предел энергии π -связи в диметилсиланоне оценен ими в 38 ккал/моль.

Образование силанонов также, по-видимому, происходит при соконденсации моноокси кремния с органическими соединениями при -196° ³. Однако, в отличие от приведенного выше, они подвергаются неконтролируемой полимеризации.



Весьма эффективной реакцией генерирования кремниевых аналогов кетонов является уже отмечавшийся выше термический распад силаксетанов (см. разд. II), образующихся при взаимодействии $R_2Si=CH_2$ с кетонами и альдегидами



Реакция идет более направленно с ароматическими карбонильными соединениями⁴⁰. В случае алифатических кетонов и альдегидов распад силаксетана сопровождается его изомеризацией в соответствующий алкенилосилан. Аналогичное превращение наблюдается при распаде аддукта $Me_2Si=SiMe_2$ с бензальдегидом⁶⁸ (см. разд. III).

V. СТАБИЛЬНОСТЬ КРЕМНИЕВЫХ АНАЛОГОВ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Как видно из рассмотренных выше работ, имеется значительное количество данных, согласующихся с представлением о существовании кремниевых аналогов олефинов и кетонов в виде короткоживущих частиц. Их число еще больше увеличится, если включить масс-спектральные данные. Только некоторые из них были упомянуты в настоящей статье, другие можно найти в обзоре ⁷³.

В отличие от ненасыщенных соединений углерода их кремниевые аналоги имеют повышенную реакционную способность в бимолекулярных реакциях, что затрудняет изоляцию в мономерной форме, которую оказывается возможным стабилизировать только при низких температурах.

С другой стороны, соединения этого типа весьма устойчивы к мономолекулярному распаду. Среди рассмотренных выше примеров единственным исключением был метиленилциклобутан, образующийся при пиролизе 4-силаспиро[3,3]гептана, который благодаря специфической структуре претерпевает более глубокий распад или изомеризуется.

Предпринят ряд попыток, чтобы объяснить малую прочность π -связи в соединениях с двойной связью у элементов третьего и последующих периодов. Питзер ⁷⁴, основываясь на графическом представлении орбиталей, постулировал, что малая прочность кратных связей у таких молекул обусловлена значительным отталкиванием между связывающими орбиталями и заполненными внутренними оболочками этих атомов (*inner shell repulsion*). Однако Малликен ^{75, 76} расчетами интегралов перекрывания показал, что это отталкивание не является большим у элементов третьего периода, по сравнению с элементами второго периода, и, следовательно, не может быть причиной отсутствия π -связей у тяжелых элементов. Возможное же объяснение этого явления, по Малликену, состоит в том, что образование двух σ -связей более выгодно, чем образование двойной связи, т. е. тенденция к образованию полимерной формы должна проявляться скорее, чем мономерной.

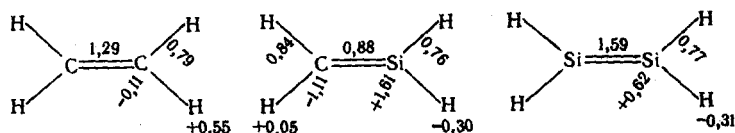
Левин, Сыркин и Дяткина ⁷⁷ на основании рассмотрения структуры энергетических зон в алмазе и кристаллическом кремнии оценили величину $(p-p)_{\pi}$ взаимодействия для атомов углерода и кремния и показали, что значение соответствующего резонансного интеграла для кремния примерно в два раза меньше, чем для углерода. Это обстоятельство авторы рассматривают в качестве возможной причины отсутствия у кремния соединений с кратными связями.

Совсем недавно Куртис ⁷⁸ рассчитал молекулы $H_2Si=CH_2$ и $H_2Si=SiH_2$, используя расширенный метод молекулярных орбит Хюккеля и нашел, что существенный вклад в заселенность π -перекрывания вносят $3d$ -орбитали. Более того вклад $(p-d)_{\pi}$ -связи даже превышает вклад $(p-p)_{\pi}$ -связи:

Заселенность π -перекрывания

	$(p-p)_{\pi}$	$(p-d)_{\pi}$	$(d-d)_{\pi}$	Σ
$CH_2=SiH_2$	0,130	0,197	—	0,327
$H_2Si=SiH_2$	0,277	0,348	0,038	0,663

Ниже приведены заселенности π -перекрывания и заряды на атомах в C_2H_4 и его кремниевых аналогах (по Куртису) ⁷⁸:



Как видно, двойная кремнийуглеродная связь чрезвычайно полярна. Значительная полярность этой связи вытекает также из расчета $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$ методом CNDO⁷⁹; дипольный момент этой молекулы оценен в 2,99D. Величина барьера вращения вокруг π -связи (а, следовательно, и энергия π -связи) увеличивается в следующем порядке: $\text{C}=\text{Si} < \text{Si}=\text{C}$, причем малая прочность связи $\text{C}=\text{Si}$ объясняется энергетическим несоответствием p -орбиталей углерода и кремния. Демрауер и Уильямс⁸⁰ методом CNDO произвели расчеты молекул $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$, $\text{F}_2\text{Si}=\text{CH}_2$, $\text{H}_2\text{Si}=\text{CF}_2$ и $\text{F}_2\text{Si}=\text{CF}_2$, чтобы определить как влияет положение атомов фтора на прочность π -связи. Полученные ими значительные величины порядков π -связей и малые длины связей между Si и C (1,75 Å в $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$ и $\text{H}_2\text{C}=\text{SiF}_2$; 1,80 Å в $\text{F}_2\text{C}=\text{SiF}_2$ и $\text{F}_2\text{C}=\text{SiH}_2$) указывают на олефиновую природу этих соединений. Углы FSiF и FCF равны 110°, а $\angle\text{HSiH}$ и $\angle\text{HCH}$ — 120°. Расчет показал, что в отличие от $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ и $\text{F}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ молекулы $\text{H}_2\text{Si}=\text{CF}_2$ и $\text{F}_2\text{Si}=\text{CF}_2$ имеют менее полярные π -связи. Интересно отметить, что анализ реакционной способности указанных соединений электростатическими методами привел к заключению, что для $\text{H}_2\text{Si}=\text{CF}_2$ образование 1,2-дисилациклобутана должно быть более выгодным, чем 1,3-дисилациклобутана.

В заключение рассмотрения этого раздела следует отметить, что низкая стабильность кремниевых аналогов олефинов в целом коррелируется с отрицательной тенденцией атома кремния к sp^2 -гибридизации, отмеченной в недавних работах⁸¹ по структуре силильных радикалов. Оказалось, что в отличие от метильного силильного радикала не плоский, а имеет пирамидальную конфигурацию. Замещение атома водорода метильной группой оказывает лишь небольшое влияние на геометрию радикала.

Несмотря на это, природа связей в кремниевых аналогах ненасыщенных соединений остается одним из пока еще нерешенных вопросов химии. В связи с этим обнадеживают успехи, достигнутые в стабилизации этого класса соединений, открывающие путь для их спектральных и других физических исследований.

* * *

Как было видно из рассмотренных выше результатов, моносилациклобутаны до сих пор остаются одними из наиболее эффективных и доступных источников кремниевых аналогов олефинов. Весьма удобны для этой цели также моно- и дикремнийсодержащие бицикло[2,2,2]октадиены-2,5. Нет сомнений в том, что открытие новых селективных и простых методов генерирования кремниевых аналогов ненасыщенных соединений позволит шире использовать интересные синтетические возможности этого нового класса кремнийорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. E. Desent, Non-Existent compounds, Marcel Dekker, N.-Y., 1965.
2. C. T. Attridge, Organometal, Chem. Revs., 2, 161 (1967).
3. E. T. Schaschel, D. N. Groy, P. L. Timms, J. Organometal. Chem., 35, 69 (1972).
4. L. Gattermann, Ber, 22, 194 (1889).

5. W. Schlenk, J. Renning, Ann., 394, 221 (1912).
6. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 1927, 104.
7. См. ссылки в работе¹⁴.
8. C. Eabarn, Organosilicon Compounds, London, Butterworths, 1960, 113.
9. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, ДАН, 82, 909 (1952).
10. G. Fritz, J. Grobe, Ztschr. anorg. chem., 311, 325 (1961).
11. G. Urry, Abstracts of 133rd Meeting of the American Chemical Society, San-Francisco, April, 1958.
12. R. Müller, R. Köhne, H. Beyer, Ber, 95, 3030 (1962).
13. G. Urry, цит. по⁸.
14. M. F. Schostakovskiy, N. V. Komarov, J. Pract. Chem., 23, 208 (1964).
15. O. M. Nefedov, M. N. Manakov, Angew. Chem., Int. Ed., 5, 1021 (1966).
16. G. Fritz, J. Grobe, D. Kummer, Adv. Inorg. Chem., Radiochem., 7, 349 (1965).
17. R. Müller, W. Müller, Ber., 97, 1111 (1964).
18. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Л. Е. Гусельников, В. И. Завьялов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 589.
19. Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников, В. М. Вдовин, П. Л. Гринберг, В. И. Завьялов, В. Д. Оппенгейм, ДАН, 171, 630 (1966).
20. Л. Е. Гусельников, П. Л. Гринберг, В. М. Вдовин, Н. С. Наметкин, Симпозиум «Структура, реакционная способность и механизм реакций соединений с кратными связями и малыми циклами», Ленинград, апрель 1967, стр. 149.
21. L. E. Guselnikov, M. C. Flowers, Chem. Commun., 1967, 864.
22. M. C. Flowers, L. E. Guselnikov, J. Chem. Soc. (B), 1968, 419, 1396.
23. H. M. Frey, Adv. Phys. Org. Chem., 4, 148 (1966).
24. P. S. Rotoli, M. S. Thesis, University of Rochester, 1963.
25. H. E. O'Neal, S. W. Benson, J. Phys. Chem., 72, 1866 (1968).
26. Р. Л. Ушакова, Кандид. диссерт. ИХХС АН СССР, 1972.
27. Н. С. Наметкин, Р. Л. Ушакова, Л. Е. Гусельников, Э. Д. Бабич, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1676.
28. Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников, Э. А. Волнина, Е. Н. Бурдасов, В. М. Вдовин, ДАН, 214, 818 (1974).
29. R. Walsh, J. Organometal. Chem., 38, 245, 1972.
30. I. M. T. Davidson, C. A. Lambert, J. Chem. Soc. (A), 1971, 882.
31. T. J. Barton, C. L. McIntosh, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1972, 861.
32. Н. Я. Черняк, Р. А. Хмельницкий, Т. В. Дьякова, В. М. Вдовин, ЖОХ, 36, 89 (1966).
33. V. Yu. Orlov, N. S. Nametkin, L. E. Guselnikov, R. L. Ushakova, Org. Mass Spectrometry, 6, 309 (1972).
34. П. Л. Гринберг, Кандид. диссерт. ИХХС АН СССР, 1968.
35. R. D. Bush, C. M. Golino, D. N. Roark, L. H. Sommer, J. Organometal. Chem., 59, C17 (1973).
36. Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников, Р. Л. Ушакова, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1840.
37. Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников, Р. Л. Ушакова, В. М. Вдовин, ДАН, 201, 1365 (1975).
38. T. J. Barton, E. A. Kline, Comm. presented at the 3-rd International Organosilicon Symposium, Madison, Wisc., 1972.
39. D. N. Roark, L. H. Sommer, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1973, 167.
40. C. M. Golino, R. D. Bush, D. N. Roark, L. H. Sommer, J. Organometal. Chem., 66, 29 (1974).
41. W. I. Bailey, M. S. Kaufmann, Abstr. 157th Meeting. Am. Chem. Soc., 1969, Org. 55.
42. В. Ю. Орлов, Л. Е. Гусельников, Е. Ш. Финкельштейн, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1984.
43. Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников, В. Ю. Орлов, Р. Л. Ушакова, О. В. Кузьмин, В. М. Вдовин, ДАН, 211, 106 (1973).
44. Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников, Р. Л. Ушакова, В. Ю. Орлов, О. В. Кузьмин, В. М. Вдовин, ДАН, 194, 1096 (1970).
45. P. Boudjouk, L. H. Sommer, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1973, 54.
46. Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников, Т. Х. Исламов, М. В. Шишкина, В. М. Вдовин, ДАН, 175, 136 (1967).
47. Н. С. Наметкин, Т. Х. Исламов, Л. Е. Гусельников, А. А. Собцов, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 90.
48. T. J. Barton, E. A. Kline, J. Organometal. Chem., 42, C21 (1972).
49. T. J. Barton, E. A. Kline, P. M. Garvey, J. Am. Chem. Soc., 95, 3078 (1973).
50. I. M. T. Davidson, C. A. Lambert, J. Chem. Soc. (D) 1969, 1276.
51. R. P. Clifford, B. G. Gowenlock, C. A. F. Johnson, J. Stevenson, J. Organometal. Chem., 34, 53 (1972).
52. P. Cadman, G. Tilsey, A. F. Trotman-Dickenson, Comm. at Gas Kinetics and Photochemistry Meeting, Univ. Col. Cardiff., 1970, цит. по⁵¹.

53. H. Sakurai, A. Hosomi, M. Kumada, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1970, 767.
54. I. M. T. Davidson, A. B. Howard, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1973, 323.
55. I. M. I. Davidson, C. Eaborn, J. M. Simmie, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70, 249 (1974).
56. P. S. Skell, Comm. presented at the 3rd International Organosilicon Symposium. Madison, Wisc., 1972.
57. O. P. Strausz, K. Obi, W. K. Duholke, J. Am. Chem. Soc., 90, 1359 (1968).
58. K. Obi, A. Clement, H. E. Gunning, O. P. Strausz, Там же, 91, 1622 (1969).
59. M. Kumada, K. Tamao, M. Ishikawa, M. Matsumo, Chem. Commun., 1968, 614.
60. A. W. P. Jarvie, R. I. Rowley, J. Organometal. Chem., 36, C7 (1972).
61. K. Tamao, M. Kumada, Там же, 30, 349 (1971).
62. P. Boudjouk, J. R. Roberts, C. M. Golino, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc., 94, 7926 (1972).
63. I. L. Margrave, P. W. Wilson, Acc. Chem. Res., 4, 145 (1971).
64. W. H. Atwell, J. G. Uhlmann, J. Organometal. Chem., 52, C21 (1973).
65. C. S. Lie, J. C. Thompson, Tetrahedron Letters, 1973, 1581.
66. C. J. D. Peddle, D. N. Roark, A. M. Good, S. G. McGeachin, J. Am. Chem. Soc., 91, 2807 (1969).
67. D. N. Roark, G. I. H. Peddle, Там же, 94, 5837 (1972).
68. T. J. Barton, J. A. Kilgour, Там же, 96, 2278 (1974).
69. Н. С. Наметкин, Т. Х. Исламов, Л. Е. Гусельников, В. М. Вдовин, Усп. химии, 41, 203 (1972).
70. Т. Х. Исламов, Кандид. диссерт., ИХХС АН СССР, 1970.
71. Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Т. Х. Исламов, А. А. Собцов, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 84.
72. I. M. T. Davidson, J. F. Tomson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1971, 251.
73. В. Ю. Орлов, Усп. химии, 42, 1184 (1972).
74. K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., 70, 2140 (1948).
75. R. S. Mulliken, Там же, 72, 4493 (1950).
76. R. S. Mulliken, Там же, 77, 884 (1955).
77. А. А. Левин, Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Ж. структ. химии, 8, 317 (1967).
78. M. D. Curtis, Comm. presented at the 3rd International Organosilicon Symposium, Madison, Wisc., 1972.
79. M. D. Curtis, J. Organometal. Chem., 60, 63 (1973).
80. R. Damrauer, D. R. Williams, Там же, 66, 241 (1974).
81. R. A. Jackson, Essays on Free Radical Chemistry Chem. Soc. Spec. Publ., 1970, 24, 295.

Ин-т нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева,
АН СССР, Москва