

УДК 547.245

## СИЛИЛИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*М. В. Кашутина, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский*

Обсужден механизм реакции силилирования, методы синтеза и свойства силилирующих реагентов, а также на примере наиболее характерных веществ рассмотрено силилирование различных классов соединений.

Библиография — 186 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1620
II. Механизм реакции силилирования	1620
III. Методы синтеза и свойства силилирующих реагентов	1629
IV. Методы силилирования различных классов органических соединений	1632

## I. ВВЕДЕНИЕ

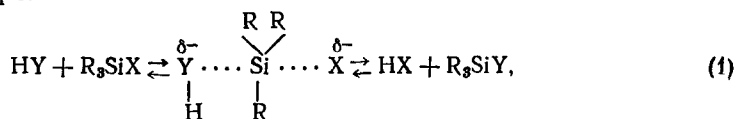
В последнее время реакция силилирования (особенно триметилсилилирования) все более широко применяется в органическом синтезе. Обычно под термином «силилирование» подразумевается введение силильной группы вместо подвижного атома водорода или металла, его замещающего, причем обязательно должна сохраняться возможность легкого удаления введенной в процессе силилирования группировки с восстановлением активного водорода.

Силилирование дает возможность широко модифицировать различные свойства исходных материалов: изменяет реакционную способность продуктов и, в частности, позволяет блокировать некоторые реакционные центры; улучшает растворимость соединений в неполярных растворителях; за счет исчезновения водородных связей повышается летучесть продуктов, что делает возможным использовать для их анализа и разделения газожидкостную хроматографию и масс-спектроскопию. И наконец, в некоторых случаях после силилирования увеличивается стабильность веществ (например,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  по сравнению с  $\text{HN}_3$ ).

Опубликована монография Пирса<sup>1</sup>, обобщающая данные по силилированию органических соединений до 1967 года. Кроме того, имеется ряд обзоров, посвященных отдельным аспектам силилирования<sup>2-6</sup>, а также использованию силильных производных в газожидкостной хроматографии<sup>7-8</sup>. Однако малодоступность большинства указанных источников для русского читателя, а также появление в последние годы целого ряда новых интересных данных делает, на наш взгляд, целесообразным публикацию этого обзора.

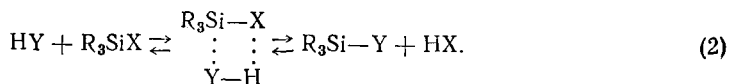
## II. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ СИЛИЛИРОВАНИЯ

Большинство исследователей полагает, что реакция силилирования обратима и проходит по схеме бимолекулярного нуклеофильного замещения у атома кремния<sup>1</sup>:

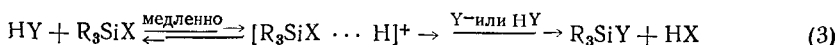


где Y — нуклеофильная часть молекулы силилируемого соединения, а X — группа, замещаемая в силилирующем соединении.

Согласно другой точке зрения<sup>9</sup>, реакция силилирования осуществляется через многоцентровое переходное состояние:

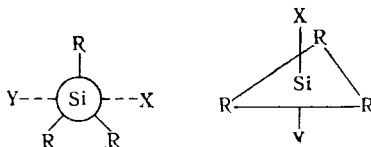


В ряде случаев лимитирующей стадией реакции считают протонирование силилирующего реагента, предшествующее нуклеофильной атаке по атому кремния<sup>10</sup>:



Имеются два критерия, позволяющие сделать выбор между тем или иным механизмом силилирования. Один из них основан на кинетическом исследовании, при котором определяется порядок реакции по реагентам и стадия, лимитирующая скорость процесса. Второй опирается на изучение реакции силилирования реагентами, содержащими асимметрический атом кремния. Такой способ выяснения механизма стал возможен благодаря детальным работам Соммера<sup>11</sup>, получившего набор оптически активных соединений с асимметрическим атомом кремния и определившего их истинную конфигурацию.

Рис. 1. Геометрия переходного состояния реакции  $S_N2-\text{Si}$

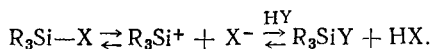


«Оптический» критерий позволяет непосредственно исследовать механизм стадии замещения у атома кремния, даже если она не является определяющей. Соммер полагает<sup>11</sup>, что кремний в реакции силилирования способен образовывать переходные структуры за счет участия вакантных *d*-орбиталей. Рассматриваются три возможных варианта.

1. Обращение оптической конфигурации у атома кремния (здесь и далее вслед за Соммером<sup>11</sup> мы будем обозначать этот процесс  $S_N2-\text{Si}$ ). В этом случае замена группы X на Y проходит по бимолекулярной схеме и переходное состояние имеет геометрию тригональной бипирамиды (см. рис. 1).

2. Сохранение оптической конфигурации у атома кремния (этот процесс мы будем обозначать  $S_Ni-\text{Si}$ <sup>11</sup>). Здесь реакция также бимолекулярна, однако геометрия переходного состояния изменяется. Оно является либо тетрагональной пирамидой (см. рис. 2а), либо тригональной бипирамидой, в которой относительное расположение X и Y не такое, как на рис. 1 (см. рис. 2б).

3. Потеря оптической активности. В этом случае реакция либо проходит по механизму  $S_N1-\text{Si}$  через образование плоского катиона силикония:



либо протекает одновременно по механизмам  $S_N2-\text{Si}$  и  $S_Ni-\text{Si}$ . Очевидно, что выбор между этими двумя вариантами дает кинетический кри-

терий процесса, характеризующий порядок реакции по каждому из реагентов.

Так как катион силикония  $R_3Si^+$  сравнительно малостабилен<sup>12</sup>, и реакция силилирования чаще всего проводится в апротонных малополяр-

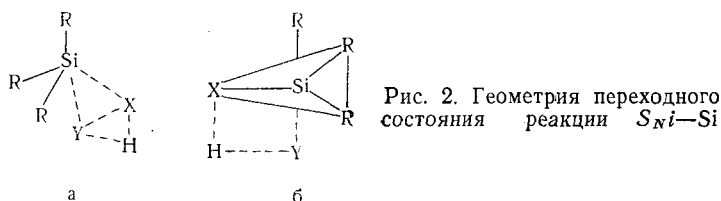


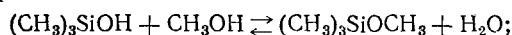
Рис. 2. Геометрия переходного состояния реакции  $S_{Ni}-Si$

ных растворителях, мы полагаем, что скорее всего «рацемизация» является следствием протекания реакции по бимолекулярной схеме, средней между  $S_{N2}-Si$  и  $S_{Ni}-Si$ .

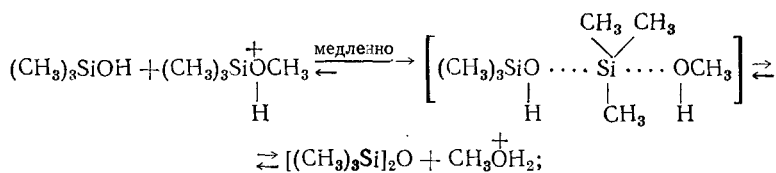
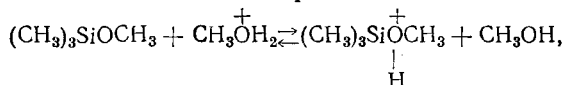
### 1. Кинетика реакции

Показано, что в ряде случаев стадией, определяющей скорость силилирования, является нуклеофильное замещение у атома кремния.

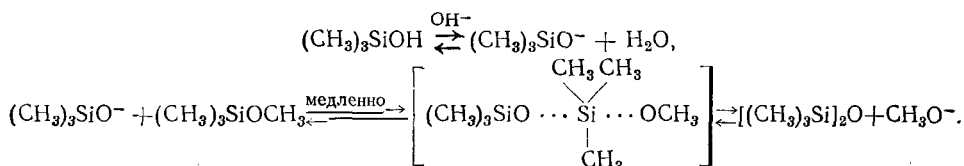
Так, Грабб<sup>13</sup> установил, что силилирование триметилсиланола в метиловом спирте протекает с участием растворителя и катализируется кислотами или основаниями. Найдено, что реакция имеет первый порядок по силанолу, триметилхлорсилану и катализатору. Предложена следующая схема процесса:



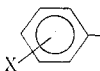
и затем в случае кислого катализатора:



а в случае основного катализатора:

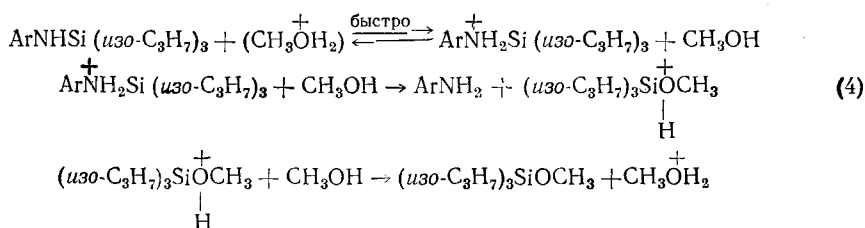


В работе<sup>14</sup> изучена кинетика реакции метанола с силилзамещенными

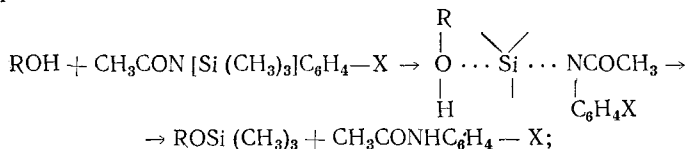
аминами общей формулы   $-NHSiR_3$  (где  $X=H, CH_3, OCH_3, C_2H_5,$

$Cl, F$ ;  $R$  — алкил). Реакция проводилась в избытке метанола в присутствии кислых катализаторов или без них. Было показано, что она необратима, имеет первый порядок по силиламину и по катализатору. Для заместителей  $X$  в мета- и пара-положениях обнаружена линейная зави-

симость между  $\lg K = \lg \frac{k_i}{k_0}$  и постоянными Гаммета  $\sigma$  заместителей (коэффициент чувствительности  $\rho = -2,52$ ). Зафиксирован очень быстрый дейтерообмен между метанолом и силиламином. Учитывая данные о порядке реакции, знак и величину коэффициента чувствительности  $\rho$  и высокую энтропию активации, авторы<sup>14</sup> предложили для описания этого процесса схему, в которой определяющей стадией является взаимодействие протонированного силиламина с метанолом (уравнение (4)):

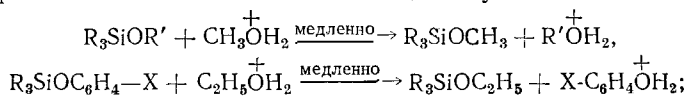


Клебе<sup>15</sup> исследовал кинетику алкоголиза ряда N-арилзамещенных N-триметилсилиламидов, а также определил константу равновесия для взаимодействия этих соединений с N-метилацетамидом. Реакция алкоголиза имеет первый порядок по силиламиду и по спирту и ускоряется при введении электроотрицательных заместителей к атому азота. Эти же заместители сдвигают положение равновесия в сторону силилированного N-метилацетамида. Клебе считает, что определяющей стадией обоих процессов является бимолекулярное нуклеофильное замещение у атома кремния:

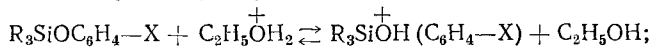
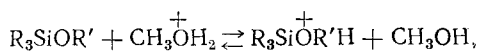


X = *p*-OCH<sub>3</sub>, *m*-OCH<sub>3</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>, H, *p*-Cl, *m*-NO<sub>2</sub>, *p*-NO<sub>2</sub>; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Скорость реакции метанолиза ментилоксисиланов<sup>16</sup> и сольволиза триалкилфеноксисиланов<sup>17, 18</sup> в присутствии основных катализаторов также определяется стадией S<sub>N</sub>2—Si. Каждая из этих реакций имеет общий второй порядок: первый по катализатору и первый по триорганосилоксану. Кинетические данные по этим процессам, катализируемым кислотами, не позволяют однозначно определить лимитирующую стадию, которой может оказаться как замещение у атома Si:

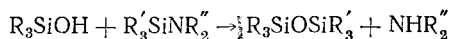


так и протонизация силилирующего реагента:



где R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' — ментильный радикал; X = H, *m*-Cl, *p*-Cl, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>, (для X = H, R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Установлено, что реакции силианолиза силиламинов<sup>9</sup>



(R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R'' = H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *трет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)

и силилирования нитроспиртов триметилхлорсиланом<sup>19</sup> имеют общий второй порядок, однако на основании литературных данных нельзя установить лимитирующую стадию этих процессов.

## 2. Стереохимия реакции

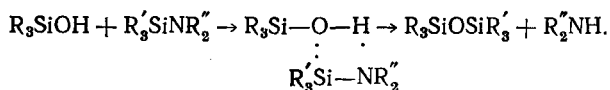
Силилирование соединений, содержащих подвижный атом водорода, с помощью оптически активных триалкилгалогенсиланов идет, как правило, с почти полным обращением конфигурации фрагмента  $R_3Si$ <sup>20-25</sup>. Аналогично проходит силилирование воды и метанола силиламинами<sup>25-27</sup> и силилирование метанола карбалкокисиланами<sup>28</sup>. В то же время при взаимодействии органических кислот и HCl с силиламинами может иметь место как обращение, так и сохранение оптической конфигурации<sup>26, 29 \*</sup>.

Из рассмотрения кинетических и стереохимических данных по реакции силилирования следует, что наиболее часто она протекает по механизму  $S_N2-Si$ . Силилирующий реагент может взаимодействовать как в нейтральной, так и в протонированной форме, причем последнее, по-видимому, предпочтительнее. Силилируемое соединение реагирует либо в виде аниона, либо как нейтральная молекула. Однако в ряде случаев реакция силилирования проходит по механизму  $S_Ni-Si$  или одновременно по механизмам  $S_N2-Si$  и  $S_Ni-Si$ .

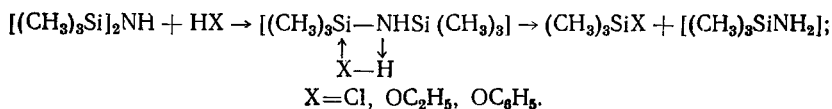
## 3. Дополнительные сведения о механизме силилирования

В дополнение к уже рассмотренным кинетическим и стереохимическим исследованиям следует остановиться на нескольких работах, также содержащих сведения о механизме реакции силилирования.

Для некоторых реакций постулируется гипотетический механизм  $S_Ni-Si$ , включающий многоцентровое переходное состояние. В частности, такая схема предложена для силилолиза силиламинов<sup>10</sup>:



Взаимодействие гексаметилдисилазана с соединениями, содержащими подвижный атом водорода, по мнению Беке-Горинг и Вунша<sup>30</sup>, может сопровождаться образованием промежуточного комплекса \*\*.

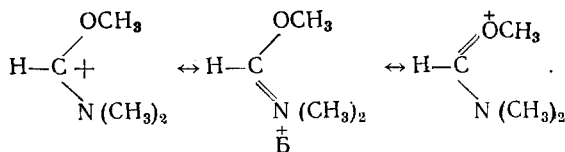


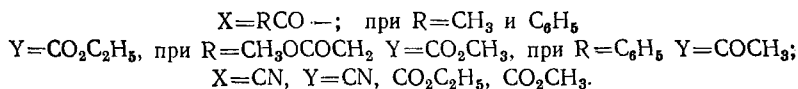
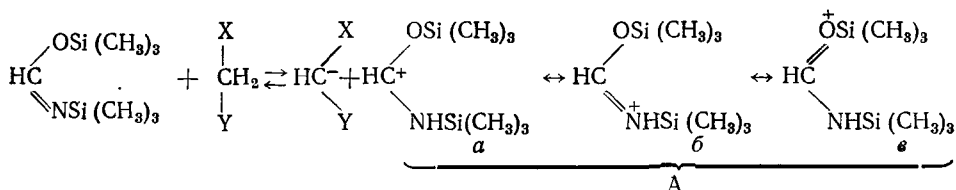
Изучая силилирование слабых C—H кислот N,O-бис-(триметилсил)-формамидом, авторы работы<sup>10</sup> предположили, что сначала происходит протонизация силилирующего реагента с образованием амбидентного катиона А \*\*\*:

\* Объяснение этих результатов приведено в следующем разделе данного обзора.

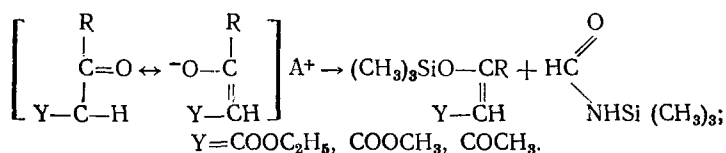
\*\* Однако авторы не исключают другие схемы реакций.

\*\*\* Катион А можно рассматривать как силилированный аналог амбидентного катиона Б<sup>31</sup>:

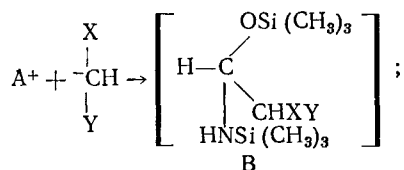




В том случае, когда анион, образующийся из С—Н кислоты, способен к таутомерии, амбидентный катион А реагирует с ним в форме (б) или (в), давая продукт О-силилирования:



Если анион С—Н кислоты не способен к таутомерии, то катион А реагирует с этим «жестким» анионом в форме (а) с образованием соединений типа В, которые неустойчивы и претерпевают дальнейшие превращения:



Итак, для реакции силилирования предлагается несколько различных механизмов \*. На наш взгляд, не следует рассматривать этот процесс всегда с позиций какой-либо одной схемы, так как механизм реакции, вероятно, может меняться под влиянием ряда факторов.

#### 4. Влияние природы замещаемой группы X в силилирующем реагенте $\text{R}_3\text{SiX}$

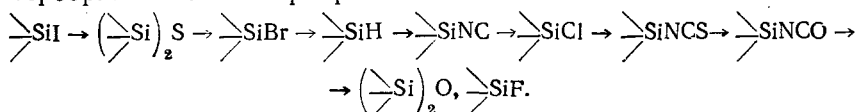
Из рассмотрения уравнения (1) следует, что скорость силилирования должна зависеть от свойств заместителя X в качестве уходящей группы \*\*. Во-первых, желательно, чтобы X был способен делокализо-

\* В дополнение к изложенному можно отметить, что для силилирования кетонов в присутствии щелочного металла предложен анион-радикальный механизм <sup>32</sup>.

\*\* X должен быть более электроотрицателен и менее нуклеофилен, чем Y в силилируемом соединении HY. В противном случае для смещения равновесия в сторону продуктов силилирования необходимо выводить HX из сферы реакции.

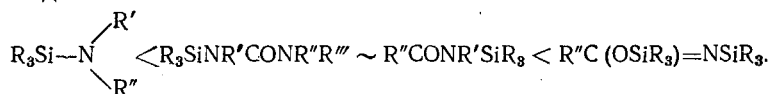
вать отрицательный заряд, возникающий на нем в переходном состоянии. Во-вторых, чем меньше  $(d-p)_\pi$ -взаимодействие между атомом Si и группой X, тем легче проходит нуклеофильная атака по атому Si и разрыв связи Si—X. В ряде случаев скорость реакции силилирования зависит от легкости протонирования соединения  $R_3SiX$  (уравнение (3)), причем роль протонирования должна возрастать по мере ухудшения свойств X, как уходящей группы.

Определенные представления о влиянии природы группы X на легкость замещения дает конверсионный ряд, выведенный Иборном<sup>33</sup>, а также Андерсеном и Фишером<sup>34</sup> на основании изучения реакций некоторых серебряных солей с триорганосиланами:



В этом ряду реакции соединений  $\text{>SiX}$  с солью  $\text{AgY}$  протекают только слева направо.

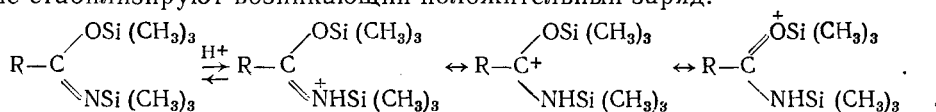
Наиболее изученными силилирующими агентами являются соединения со связью Si—N. Некоторые авторы<sup>1, 15</sup> располагают эти кремнийорганические производные по их силилирующей способности в следующей последовательности:



Силиламины являются менее эффективными донорами триметилсилильной группы, чем силилированные мочевины и амиды. N,O-бис-(триметилсилил)-амиды для большинства силилируемых соединений — лучшие силилирующие агенты из всех известных в настоящее время.

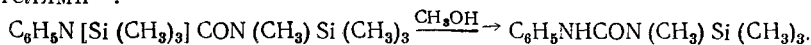
Это объясняется тем, что, во-первых, введение карбонильной группы к атому азота, связанному с кремнием, уменьшает  $(p-d)_\pi$ -взаимодействие между Si и N и облегчает нуклеофильную атаку по атому Si. Введение второй триметилсилильной группы в молекулы силилированных амидов способствует еще большему ослаблению двоевязанности атома кремния с замещаемой группой X. Во-вторых, при переходе от силиламинов к силилированным амидам и мочевинам растет способность уходящей группы X к делокализации отрицательного заряда за счет карбонильной группы.

Кроме того, N,O-бис-(триметилсилил)-амиды легче протонируются по сравнению с силилзамещенными аминами и мочевинами, так как лучше стабилизируют возникающий положительный заряд:



На реакционную способность N-силиламидов заместитель при атоме азота в группе  $—CO—N(X)—Si$  также оказывает влияние.

Исследование метанолиза N-фенил-N'-метил-N,N'-бис-(триметилсилил)-мочевины показало, что наиболее подвижна триметилсилильная группа при атоме азота, связанном с более электроотрицательными заместителями<sup>15</sup>:



Нужно отметить, что легкость протонирования силилзамещенных амидов очень сильно зависит от содержания в амиде имидной формы и от величины энергетического барьера между двумя формами (см. гла-

ву III). Понижение барьера и увеличение содержания формы (B) в смеси должно облегчать протонирование силиламинов (вследствие резонан-

сной стабилизации катиона  $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OSi} \\ \diagdown \text{NHR}' \end{array}$ , и тем самым улучшать силилирующую способность соединений.

В заключение коротко рассмотрим влияние замещаемой группы X в силилирующих реагентах со связью Si—O. Соммер с сотр.<sup>23</sup> изучили скорость сольволиза алкилокси- и ацилоксисиланов,  $\text{R}_3\text{SiOR}'$  и  $\text{R}_3\text{SiOCOR}'$ . Триалкилацилоксисиланы являются более реакционноспособными, что объясняется, большей стабилизацией заряда группой ( $-\text{OCOR}'$ )- по сравнению с ( $\text{OR}'$ )- и уменьшением степени двоевязности между атомом Si и замещаемой группой при переходе от алкоксисиланов к ацилоксисиланам.

### 5. Влияние природы силилируемого соединения НУ

Механизм силилирования может определяться свойствами силилируемого соединения. Если соединение НУ обладает ярко выраженными нуклеофильными свойствами, то это должно способствовать прохождению реакции по уравнению (1). Увеличение кислотности НУ при сохранении достаточно сильно выраженной нуклеофильности может приводить к реализации многоцентрового циклического переходного состояния согласно уравнению (2). В том случае, если кислотность НУ является определяющей, лимитирующей стадией становится протонирование силилирующего реагента (уравнение (3)).

Известно, что гидроксилсодержащие соединения силилируются легче, чем соединения со связью N—H<sup>35</sup>. Возможно, это вызвано тем, что спирты являются более сильными кислотами, чем амины. Поэтому они, с одной стороны, легче протонируют силилирующий реагент (см. кислотный катализ), а, с другой стороны, легче депротонируются сами, причём анион  $\text{RO}^-$  нуклеофильнее, чем амин.

Скорость силилирования уменьшается в следующем ряду спиртов:  $\text{CH}_3\text{OH} > n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH} > n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ , что симбатно уменьшению их кислотности<sup>36-37</sup>. Уменьшение скорости силилирования в ряду  $\text{RNH}_2 > >\text{R}_2\text{CONH}_2 > \text{RCONHSi}(\text{CH}_3)_3$  симбатно уменьшению нуклеофильности этих соединений<sup>35</sup>.

### 6. Стерические эффекты

В ряде случаев механизм и скорость силилирования определяются стерическими факторами силилирующего реагента или силилируемого соединения. Так, при взаимодействии органических кислот с силиламинами изменение механизма реакции может быть вызвано пространственными затруднениями в силилируемом соединении. В частности, силилирование бензойной кислоты проходит по механизму  $\text{S}_{\text{N}}\text{i}-\text{Si}$ . При введении в орто-положение заместителей происходит изменение механизма в сторону  $\text{S}_{\text{N}}2-\text{Si}$ <sup>26</sup>.

Вторичные амины с разветвленной цепью в  $\alpha$ -положении к азоту силилируются значительно труднее, чем первичные, что объясняется стерическими препятствиями<sup>38</sup>. Объемные заместители в некоторых первичных аминах и аминокислотах не позволяют ввести к азоту вторую триметилсилильную группу при обработке исходных продуктов N-триметилсилилдиэтиламином в присутствии сульфата аммония<sup>39</sup>.

Уменьшение скорости гидролиза и алкоголиза триорганохлорсиланов в ряду вода — метанол — пропанол — гексанол-1 — изопропанол, по мнению авторов<sup>36, 37</sup>, вызвано стерическими препятствиями в силилируемом соединении.





видно, в этом случае они препятствуют протонизации силилирующего реагента (см. уравнение (3)). Известно, например, что гексаметилдисилазан устойчив к гидролизу в щелочной среде<sup>50</sup>. В присутствии основных катализаторов тормозится алкоголиз ряда силилзамещенных анилинов<sup>14 \*\*</sup>.

### 8. Влияние растворителей

Полярные растворители, как правило, ускоряют реакцию силилирования и способствуют ее протеканию по механизму  $S_N2-Si$ . Например, метанолиз оптически активных алкоксисиланов  $R_3SiOR'$  в неполярных растворителях сопровождается сохранением конфигурации (механизм  $S_Ni-Si$ ). В то же время при замене растворителя на метанол реакция проходит с инверсией оптической конфигурации<sup>51</sup>.

Иногда (особенно при силилировании с помощью ТМХС) в качестве растворителей применяют триэтиламин или пиридин, связывающие образующийся хлористый водород<sup>2, 52</sup>.

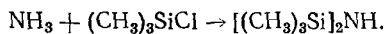
### III. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА СИЛИЛИРУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

В опубликованных обзорах и монографиях<sup>1-6</sup> значительное место уделено характеристике силилирующих реагентов. В дополнение к этим публикациям можно привести еще статью Плудемана<sup>53</sup>. Известна также ссылка на брошюру фирмы Pierce Chemical<sup>54</sup>, в которой описаны 23 метода силилирования, приведены стандарты на реагенты, цены и т. д. В качестве силилирующих реагентов обычно применяют ТМХС, силилированные амины, гексаметилдисилазан, N-триметилсилилимидазол, силилированные мочевины и амиды, винилокситриметилсиланы, а также диалкокситриметилсилокси-N-триметилсилилфосфоримины.

*Триметилхлорсилан* (ТМХС) получают при действии хлористого метила на кремний в присутствии катализаторов<sup>55</sup>. ТМХС — жидкость ( $t_{кип.}$  57,3°), легко гидролизующаяся на воздухе.

*Силиламины*. Общим методом синтеза этих соединений, содержащих связь Si—N, является силилирование первичных и вторичных аминов с помощью ТМХС в присутствии третичных аминов<sup>2</sup>.

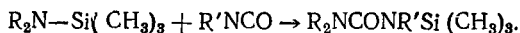
*Гексаметилдисилазан* образуется при силилировании аммиака действием ТМХС<sup>50</sup>:



Гексаметилдисилазан — жидкость ( $t_{кип.}$  125—126°) гидролизуеться в присутствии кислот. Щелочной и нейтральный гидролиз идет медленно.

*N-Триметилсилилимидазол* получают<sup>56</sup> при обработке имидазола ТМХС. Этот силилирующий реагент — жидкость с  $t_{кип.}$  91° при 12 мм рт. ст.,  $n_{D}^{20}$  1,4756.

*Кремнийорганические производные мочевины* образуются при взаимодействии силиламинов или алкилсилазанов с органическими изоцианатами<sup>57-59</sup>:

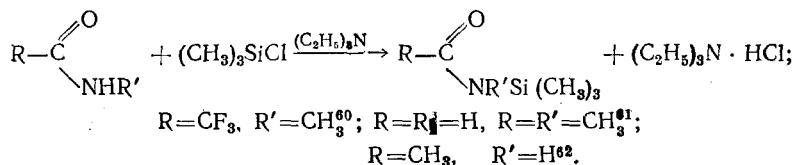


\* Интересно, что в этих же условиях происходит гидролиз бензилзамещенных силанов, хотя анион  $C_6H_5NH^-$  более легко уходящая группа, чем  $C_6H_5CH_2^-$ <sup>14</sup>.

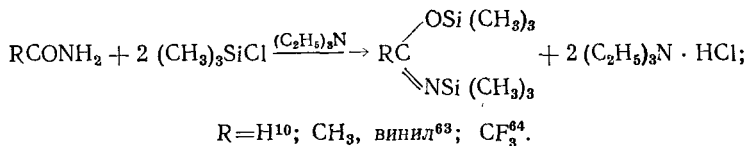
При действии фенилизотианата на гексаметилдисилазан образуется *N,N*-бис-(триметилсилил)-*N'*-фенилмочевина<sup>58</sup>.

*N,N'*-Дифенил-*N*-триметилсиланмочевина (кристаллический легко гидролизующийся на воздухе продукт) имеет некоторые преимущества перед другими силилирующими реагентами, так как в результате силилирования этим реагентом образуется *N,N'*-дифенилмочевина, плохо растворимая в органических растворителях, что облегчает выделение продуктов силилирования из растворов в чистом виде.

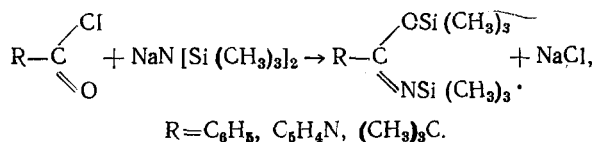
*N,O*-Кремнийорганические производные амидов легко получаются при взаимодействии эквимольных количеств ТМХС и соответствующего амида:



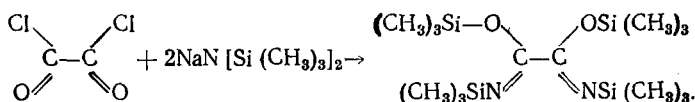
При двойном избытке силилирующего реагента и в более жестких условиях образуются *N,O*-бис-триметилсилильные производные амидов:



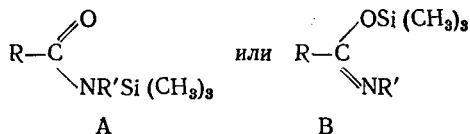
Другой способ получения *N,O*-бис-триметилсилиламидов предложили Пумп и Рохов<sup>65</sup>:



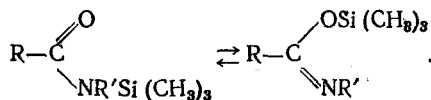
Аналогично получено триметилсилильное производное диамида щавелевой кислоты<sup>65</sup>:



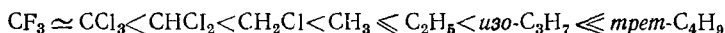
Строение силилированных амидов. При силилировании амидов могут образоваться два изомерных продукта:



Данные спектров ПМР для ряда монотриметилсилзамещенных амидов свидетельствуют о миграции группы  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  между атомами кислорода и азота<sup>45, 66</sup>:

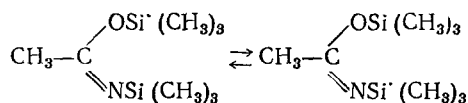


Положение равновесия этого процесса зависит от электроотрицательности заместителей R и R'. Скорость миграции группы  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  в зависимости от R ( $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ) изменяется в следующем порядке <sup>66</sup>:



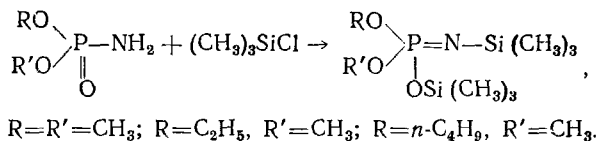
С ростом электроотрицательности заместителя при атоме азота увеличивается содержание О-триметилсилилимидата <sup>15</sup>.

На основании изучения ПМР и ИК-спектров бис-(триметилсил)ацетамида (БСА) Пумп и Рохов <sup>65</sup> сделали вывод, что это соединение является N,O-бис-(триметилсил)ацетамидом, причем происходит быстрый внутримолекулярный обмен группами  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^*$ .



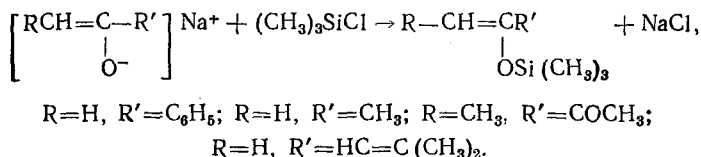
В последние годы в результате исследования ИК- и ПМР-спектров моно- и бис-триметилсилиламидов, обогащенных <sup>15</sup>N, строго установлено, что БСА и другие бис-триметилсилильные производные общей формулы  $[\text{RCON}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (где R — *изо-C}\_3\text{H}\_7*, *трет-C}\_4\text{H}\_9*,  $\text{CF}_3$ ) существуют исключительно в имидатной форме, в то время как бис-триметилформамид, а также моносилилзамещенные ацетамиды  $\text{CH}_3\text{CONR}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  (R=H или алкил), являются истинными амидами <sup>67-69</sup>.

Диалкокситриметилсилокси-N-триметилсилилфосфоримины образуются при силилировании соответствующих амидов диалкилфосфорных кислот избытком ТМХС <sup>70</sup>:

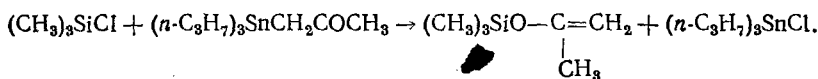


Эти соединения очень чувствительны к влаге.

Винилоксисиланы образуются при действии ТМХС на соответствующие еноляты <sup>71</sup> \*:



Луценко с сотр. <sup>72</sup> сообщили о получении 2-триметилсилилоксипропена-1 в результате обменной реакции  $\alpha$ -трипропилстаннилацетона с ТМХС:



\* Доказательства в пользу внутри-, а не межмолекулярного обмена группами  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ , на наш взгляд, недостаточны.

\* В обзоре не рассматривается синтез винилоксисиланов при взаимодействии гидросиланов с  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельными альдегидами и кетонами.

Некоторые винилокисиланы были получены при действии хлорсиланов на  $\alpha$ -меркурированные альдегиды и кетоны<sup>73</sup>.

В дополнение к этому можно отметить, что при силилировании некоторых кетонов смесью БСА — N-триметилсилилимидазол — ТМХС также образуются винилокситриметилсиланы<sup>74</sup>.

Сравнение силилирующих реагентов в какой-то степени уже проведено при рассмотрении механизма реакции силилирования. Наиболее удобными являются триметилсилильные производные мочевины и амидов. Отчасти это объясняется тем, что в результате реакции силилирования образуются мочевины и амиды, соединения обычно инертные к продуктам силилирования. Для исследования веществ с функциональными группами NH, OH и SH с помощью ГЖХ их силилируют N-триметилсил-ил-N-метилтрифторацетамидом<sup>57</sup>, а также N,O-бис-(триметилсил-ил)-трифторацетамидом<sup>61</sup>, так как фторированные производные проявляют большую летучесть в сравнении со своими нефторированными аналогами. В ряде работ рекомендуется использовать смеси нескольких силилирующих реагентов, причем в качестве катализатора в такие композиции добавляют ТМХС<sup>7, 75, 76, 77</sup>. Особенно часто этот вариант силилирования используется в ГЖХ.

Применение 2-(триметилсилокси)-пропена-1 для силилирования соединений с функциональными группами OH, NH, COOH и SH показало, что он менее эффективен, чем БСА, и силилирование с его помощью проходит не всегда хорошо<sup>78</sup>. N-Триметилсилилимидазол, который легко силилирует кислород, связанный с подвижным водородом, в то же время мало пригоден для силилирования связи N—H<sup>76</sup>.

Целесообразность использования того или иного силилирующего реагента определяется природой силилируемого соединения. Поэтому ниже приведены примеры, иллюстрирующие условия силилирования различных функциональных групп.

#### IV. МЕТОДЫ СИЛИЛИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

##### 1. Силилирование аминов

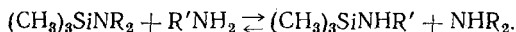
Общим методом силилирования аминов является их взаимодействие с ТМХС<sup>2</sup> (табл. 1). Для связывания выделяющегося хлористого водорода применяют избыток исходного амина или третичные амины. Иногда при силилировании аминов используют их соли с щелочными металлами.

ТАБЛИЦА 1

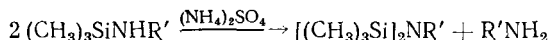
Силилирование аминов триметилхлорсиланом

Амин	Продукт реакции	Выход, %	Ссылка на литературу
Аммиак	гексаметилдисилазан	45—70	51, 79
Метиламин	N-триметилсил-ил-N-метиламин	38—55	51
Этиламин	N-триметилсил-ил-N-этиламин	25	51
Диэтиламин	N-триметилсил-ил-N-диэтиламин	32	51
Этиленмин	N-триметилсил-ил-этиленмин	44	80, 81
Пирролидин	N-триметилсил-ил-пирролидин	65	82
Пиперидин	N-триметилсил-ил-пиперидин	72	82
Пирол (K-соль)	N-триметилсил-ил-пиррол	71	82, 83
Индол (K-соль)	N-триметилсил-ил-индол	55	82
Анилин	N-триметилсил-ил-анилин	60—80	84, 85

Другим способом силилирования аминов является переаминирование силиламинов, впервые изученное Ларсоном с сотр.<sup>86</sup>:



В качестве донора триметилсилильной группы обычно используют гексаметилдисилазан, триметилсилиламин и триметилсилилдиэтиламин (табл. 2). Скорость этой реакции возрастает при отгонке образующегося амина  $\text{NHR}_2$  или при добавлении каталитических количеств солей аммония,  $\text{TMXS}$  или  $\text{ZnCl}_2$ , которые способствуют конденсации образующихся первоначально силиламинов в силазаны<sup>38</sup> (табл. 3):



Для стерически затрудненных аминов в этой реакции получены только моносилилированные производные<sup>38</sup>.

При силилировании N-триметилсилил-N-метилацетамидом первичных аминов, имеющих в  $\alpha$ -положении разветвленный алкильный заместитель, получают моносилилзамещенные продукты<sup>38</sup>. В остальных случаях силилирование этим реагентом приводит к соответствующим силазанам.

ТАБЛИЦА 2

## Переаминирование силиламинов

Амин	Силилирующий реагент	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки на литературу
Имидазол	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$	N-триметилсилилимидазол	85	82
Пиразол	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$	N-триметилсилилпиразол	72	82
3,5-Диметилпиразол	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$	N - триметилсилил-3,5-диметилпиразол	59	82
1,2,4-Триазол	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$	N-триметилсилил-1,2,4-триазол *	81	82
Бензимидазол	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$	N-триметилсилилбензимидазол	81	82
Индазол	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$	N-триметилсилилиндазол	79	82
Пирролидин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$	N-триметилсилилпирролидин	72	82
Пиперидин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$	N-триметилсилилпиперидин	42	82
Тетраметилендиамин	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$	N,N-бис-триметилсилилтетраметилендиамин	89	87

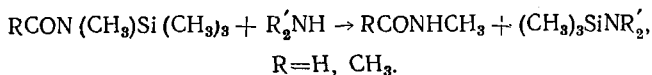
\* Положение группы  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  в цикле не указано.

ТАБЛИЦА 3

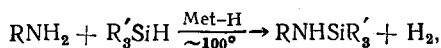
Переаминирование силиламинов в присутствии катализаторов<sup>39</sup>

Амин	Силилирующий реагент	Катализатор	Продукт реакции	Выход, %
Этиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	N-этилгексаметилдисилазан	85
N - Триметилсилил- <i>n</i> -пропиламин	То же	То же	N- <i>n</i> -пропилгексаметилдисилазан	93
<i>n</i> -Бутиламин	»	»	N- <i>n</i> -бутилгексаметилдисилазан	90
Анилин	»	»	N-фенил-гексаметилдисилазан	89
<i>n</i> -Бутиламин	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$	»	N- <i>n</i> -бутил-гексаметилдисилазан	33
Изопропиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	»	N-триметилсилилизопропиламин	95
<i>p</i> -Бутиламин	То же	$\text{ZnCl}_2$	N-триметилсилил- <i>n</i> -бутиламин	90
<i>трет</i> -Бутиламин	»	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	N-триметилсил - <i>трет</i> - бутиламин	79
Циклогексил-амин	»	То же	N - триметилсилилциклогексил-амин	95

N-Триметилсилил-N-метиламиды были использованы для силилирования вторичных аминов при анализе последних методом ГЖХ<sup>88</sup>:



При повышенной температуре первичные амины можно силилировать триалкил- или триарилсиланами в присутствии каталитических количеств гидридов металлов<sup>89</sup>:



R и R' — алкил или арил. Арилзамещенные силаны реагируют по такому уравнению легче, чем триалкилсиланы. Аналогично алкиламины силируются хуже, чем арилзамещенные амины.

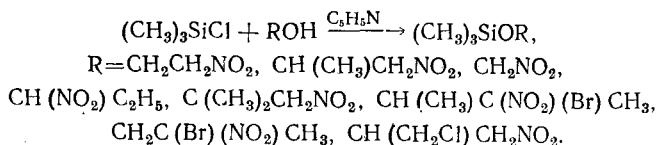
## 2. Силилирование спиртов

Обычно спирты силилируют с помощью ТМХС (в присутствии третичных аминов) или гексаметилдисилазана. Реакции проходят со сравнительно малыми скоростями, но нужные продукты образуются с хорошими выходами. Лучшие результаты получены при использовании моносилацетамидов и БСА, а также N-триметилсилилимидазола. Скорость силилирования спиртов зависит от их кислотности и стерических факторов (см. глава II, разд. 5 и 6).

Ниже приведены отдельные примеры силилирования многоатомных и функциональнозамещенных спиртов. Прей и Гумп<sup>48</sup>, силилируя некоторые моносахариды ТМХС в присутствии пиридина, получили *бис-*, *трис-* и *тетракис-*триметилсилильные производные моноз. Шварц с сотр.<sup>52</sup> сообщили о получении неполностью силилированной *d*-глюкозы с помощью триэтилхлорсилана в пиридине. При недостатке силилирующего реагента образуется *О-трис-*триэтилсилил-*d*-глюкоза, а при избытке — смесь *трис-* и *тетракис-*триэтилсилил-*d*-глюкозы. При силилировании глюкозы ТМХС в пиридине можно получить также и *пента-*триметилсилилглюкозу<sup>47</sup>.

При действии ТМХС в присутствии пиридина на уроновые кислоты<sup>90</sup> получены триметилсилильные производные по всем гидроксильным группам. С помощью ТМХС в присутствии триэтиламина просилилированы спирты, включающие серосодержащие функциональные группировки, например,  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{S})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ <sup>91</sup>. Галогензамещенные фенолы реагируют с ТМХС, образуя соответствующие триметилсилильные производные<sup>92</sup>. Ацетонциангидрин также силилируется ТМХС<sup>93, 94</sup>.

Недавно с помощью галогенсиланов просилилированы некоторые нитро- и галогеннитроспирты<sup>19, 95, 96</sup>:



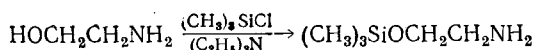
В результате силилирования гексаметилдисилазаном сахаров<sup>97</sup> и фенолов<sup>46, 98</sup> с хорошими выходами образуются соответствующие триметилсилильные производные по всем гидроксильным группам.

В нескольких работах <sup>74, 77</sup> исследовано силилирование спиртов, в том числе стероидных <sup>77</sup>, действием смеси N-триметилсилилимидазол — БСА — ТМХС при 60—80°. Полученные триметилсилильные производные анализировались методом ГЖХ. Оказалось, что эта смесь силилирующих агентов в некоторых случаях эффективнее, чем БСА.

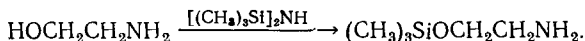
Авторы работы <sup>99</sup> сообщили о силилировании глюкозы и ее производных с помощью N-триметилсилацетамида. Реакции идут с большими скоростями и хорошими выходами. Силилирование многоатомных спиртов и сахаров N-триметилсилил-N-метилацетамидом позволяет разделять эти соединения методом ГЖХ <sup>88</sup>. БСА легко силилирует 2,6-дифенилфенол; в то же время 2,6-ди-*трет*-бутилфенол реагирует с БСА лишь при кипячении в ацетонитриле \* <sup>100</sup>. Силилирование спиртов винилокси-триметилсиланами проходит с хорошими выходами в присутствии каталитических количеств ТМХС <sup>78</sup>.

### 3. Силилирование аминоспиртов

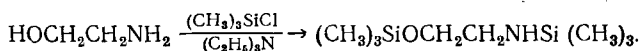
Аминоспирты силилируют с помощью ТМХС (в присутствии триэтиламина) <sup>101</sup>, гексаметилдисилазана <sup>102</sup> или триметилсилилдиметиламина <sup>39</sup>. В основном эти реакции изучены на примере этаноламина. В первую очередь силилируется гидроксильная группа <sup>101, 102</sup>:



или



В более жестких условиях и в избытке силилирующего реагента образуется N,O-*бис*-триметилсилильное производное этаноламина <sup>101</sup>:



С помощью триметилсилилдиэтиламина в присутствии катализатора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  <sup>39</sup> этаноламин просилилирован до N,N-*бис*-триметилсилил-O-триметилсилил-этанолamina.

Показано, что смесь N-триметилсилилимидазола и БСА в присутствии ТМХС может избирательно силилировать в аминоспиртах OH-группу <sup>74</sup>.

### 4. Силилирование органических кислот

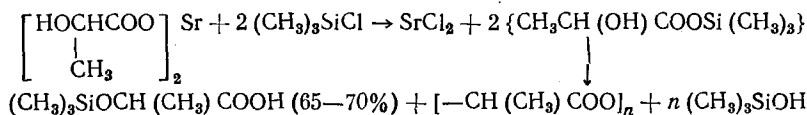
Триметилсилиловые эфиры органических кислот обычно получают при действии на кислоты гексаметилдисилазана <sup>98</sup> или ТМХС в присутствии пиридина <sup>103</sup>. Так, например, *бис*-триметилсилиловые эфиры терефталевой, фумаровой и себаценовой кислот получены при обработке соответствующих двухосновных карбоновых кислот ТМХС <sup>103</sup>. С помощью гексаметилдисилазана получены триметилсилиловые эфиры уксусной, пропионовой и адипиновой кислот <sup>98</sup>. Изучено силилирование производных некоторых окси-кислот <sup>103</sup>.

При действии ТМХС на тартрат натрия образуется смесь продуктов: 2,3-*бис* триметилсилильное производное винной кислоты, полиэфиры винной кислоты, а также триметилсиланол и гексаметилдисилоксан. В результате взаимодействия ТМХС со стронциевой солью молочной кислоты образуются полиэфиры молочной кислоты, триметилсиланол и

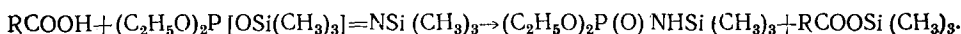
\* ТМХС и гексаметилдисилазан в эту реакцию не вступают <sup>100</sup>.



$\alpha$ -триметилсилоксимолочная кислота, которая получается, по мнению авторов, в результате перегруппировки монотриметилсилилового эфира молочной кислоты<sup>103</sup>:



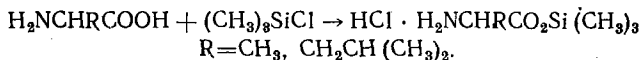
Для идентификации некоторых кислот получают с помощью диалкокси-триметилсилокси-N-триметилсилил-фосфоримин<sup>70</sup> \* их триметилсилиловые эфиры, пригодные для ИК-спектроскопических исследований:



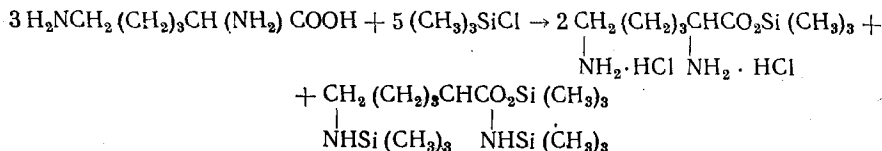
### 5. Силилирование аминокислот

Аминокислоты можно силилировать различными реагентами: ТМХС, гексаметилдисилазаном, силиламинами и силиламидами. В ряде случаев наилучшие результаты получены при использовании ТМХС в присутствии триэтиламина<sup>104</sup>.

ТМХС реагирует как со свободными кислотами, так и с их производными. В свободных аминокислотах в первую очередь замещается водород карбоксильной группы. Найдено, что моноаминокислоты уже после непродолжительного нагревания в избытке ТМХС переходят в соответствующие гидрохлориды триметилсилиловых эфиров аминокислот<sup>105</sup>:



Аминокислоты с несколькими функциональными группами при взаимодействии с ТМХС также образуют гидрохлориды О-триметилсилиловых эфиров<sup>105</sup>. В частности, получены гидрохлориды триметилсилиловых эфиров глутаминовой кислоты, серина, цистина<sup>105</sup>. Следует отметить, что лизин в этих условиях образует смесь моно- и трис-триметилсилильных производных<sup>105</sup>:



В обзоре<sup>5</sup> трудность силилирования некоторых свободных аминокислот хлорсиланами объясняется существованием неактивных бетаинов. Иногда О-триалкилсилиловые эфиры аминокислот при нагревании диспропорционируют<sup>106</sup>:



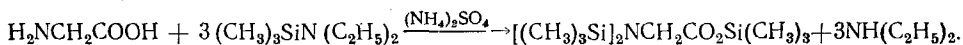
При действии ТМХС и триэтиламина на гидрохлориды триметилсилило-

\* Использование в этих целях силиламидов исключено, так как в результате реакции из силилирующего агента образуется карбонилсодержащее соединение<sup>70</sup>.

вых эфиров аминокислот с невысоким выходом выделяют N,O-бис-триметилсилильные производные аминокислот<sup>105</sup>.

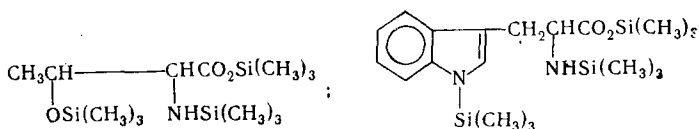
Силилирование аминокислот гексаметилдисилазаном приводит к образованию N,O-бис-триметилсилильных производных, причем и в этом случае в первую очередь замещается водород карбоксильной группы<sup>106, 107</sup> \*. Иногда для получения N,O-бис-триметилсилильных производных аминокислот применяют смесь триметилсилдидиэтиламина, ТМХС и триэтиламина<sup>106</sup>.

Хорошие результаты получены при силилировании аминокислот триметилсилдидиэтил- или триметилсилдидибутиламином в присутствии каталитических количеств  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Таким путем выделены N,O-бис-триметилсилильные производные валина, аланина, фенилаланина, лейцина и изолейцина<sup>39, 108</sup>. Лишь в стерически незатрудненную молекулу глицина удалось ввести три группы  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ <sup>39</sup>:



С помощью триметилсилдидиэтиламина просилилирован ряд функциональнозамещенных аминокислот и их гидрохлоридов. В частности, получены триметилсилильные производные по всем функциональным группам для глутаминовой кислоты, саркозина, аланина, гистидина, пролина, норвалина, тирозина, оксипролина и аспарагиновой кислоты<sup>109</sup>.

Клебе с сотр.<sup>110</sup> для газожидкостного разделения аминокислот применили их силилирование с помощью БСА. Ими исследовано силилирование более двадцати аминокислот, в том числе аланина, валина, серина. Авторы впервые описали полностью силилированные треонин и триптофан:



В качестве силилирующего реагента для аминокислот также предложен N,O-бис-(триметилсилдидиэтил)-трифторацетамид<sup>64</sup>. Вследствие своей летучести он более удобен для газожидкостного анализа аминокислот, чем БСА.

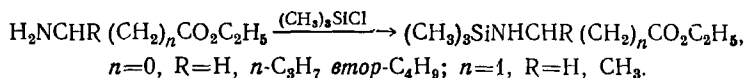
Авторы<sup>76</sup> сравнивали действие силилирующих реагентов различных классов на некоторые аминокислоты (фенилаланин, лизин, тирозин) в условиях ГЖХ. По скорости силилирования они расположили изученные соединения в следующий ряд: диалкил-триметилсиламины > БСА > моносилацетамид. N-Триметилсилдидиметилформамида оказался неактивным в этих условиях. Интересно, что добавление к БСА диметилформамида или диметилформамида и ТМХС ухудшало силилирующую способность БСА, в то время как пиридин, наоборот, облегчал силилирование. По силилирующей способности бис-триметилсилдидиэтилтрифторацетамид приравнивался к БСА. Изученные аминокислоты авторы по скорости силилирования расположили в следующий ряд: тирозин > фенилаланин > лизин. Выведенные ряды не содержат абсолютных кинетических характеристик процесса, так как отражают не только скорость силилирования, но и стабильность образующихся производных в растворах.

Показано<sup>75</sup>, что существенное влияние на степень силилирования полифункциональных аминокислот оказывают свойства растворителя.

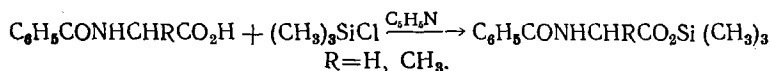
\* О-триметилсилильные производные аминокислот можно получить при действии на N,O-бис-триметилсилильные производные аммиака или свободной аминокислоты<sup>107</sup>.

С повышением полярности растворителя обычно возрастает степень силилирования этих продуктов.

Биркофер и Риттер<sup>111, 112</sup> при действии ТМХС на алкиловые эфиры аминокислот получили их N-триметилсилильные производные:



N-Бензоильные производные аминокислот реагируют с ТМХС, образуя N-бензоилзамещенные триметилсилиловые эфиры<sup>113</sup>:



Глутаминовая кислота при силилировании ТМХС в присутствии пиридина и формамида дает лишь моно-О-триметилсилильное производное, так как аминогруппа и вторая карбоксильная группа, по мнению авторов<sup>113</sup>, образуют внутреннюю соль.

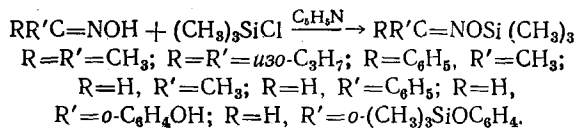
Рюльман<sup>114</sup> получил триметилсилзамещенные аминокислоты при действии ТМХС и триэтиламина на соли аминокислот со щелочными металлами. При этом он выделил полностью триметилсилзамещенные глицин, аланин, фенилаланин,  $\epsilon$ -аминокапроновую,  $p$ -аминобензойную, антраниловую и глутаминовую кислоты. Действием ТМХС и триэтиламина на гидрохлориды глицина, аланина и изолейцина получены соответствующие N,O-бис-триметилсилильные производные аминокислот<sup>115</sup>.

## 6. Силилирование пептидов

Пептиды, как и аминокислоты, силилировали действием ТМХС<sup>111</sup>, гексаметилдисилазана<sup>116</sup>, силиламинов<sup>117</sup> и силиламидов<sup>104</sup>. При этом образуются продукты, силилированные как по карбоксильным, так и по аминным группам. При использовании гексаметилдисилазана из реакционной смеси были выделены только дикетопиперазины<sup>116</sup>.

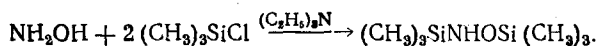
## 7. Силилирование кето- и альдоксимов

Эти соединения силилируют ТМХС в пиридине<sup>118-120</sup>:

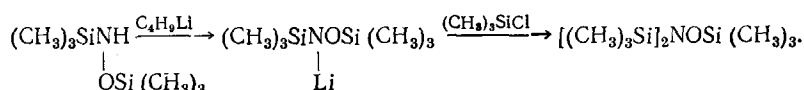


## 8. Силилирование гидроксиламина

При силилировании гидроксиламина эквимольным количеством ТМХС образуется О-триметилсилгидроксиламин<sup>121</sup>. Если проводить реакцию в присутствии триэтиламина и при избытке ТМХС, то получается N,O-бис-триметилсилгидроксиламин<sup>121</sup>:



Второй атом водорода при азоте удаётся заместить на триметилсилильную группу лишь через литиевое производное<sup>121</sup>:

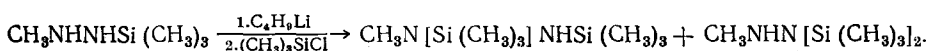


При действии ТМХС на О- и N-алкильные производные гидроксилами- на получены продукты замещения как одного, так и двух атомов водо- рода на группу  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  <sup>122</sup>.

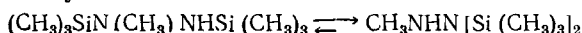
### 9. Силилирование гидразинов

При действии ТМХС на О- и N-алкильные производные гидроксилами- 1,2-бис-триметилсилилгидразин <sup>123, 124</sup>. В более жестких условиях выделяют смесь 1,2- и 1,1-бис-триметилсилилгидразинов <sup>124-126</sup>. Авторы <sup>124</sup> полагают, что оба изомера образуются в результате взаимодействия ТМХС с промежуточным моносилилированным гидразином. Найдено также, что 1,2-бис-триметилсилилгидразин перегруппировывается в 1,1-бис-триметилсилилгидразин в кипящем бензоле в присутствии  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$  или триэтиламина.

Из метилгидразина и ТМХС получен 1-метил-2-триметилсилилгидразин <sup>127</sup>. Из этого соединения синтезированы другие триметилсилильные производные гидразина <sup>128</sup>.



При нагревании выше  $100^\circ$  в присутствии  $\text{N}_2\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{HCl}$  происходит изомеризация полученной смеси <sup>127</sup>:



### 10. Силилирование ацетиленов

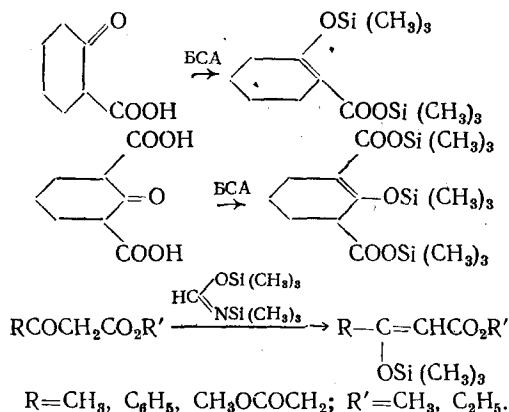
Силилирование свободных ацетиленов в литературе не описано, однако имеется много работ, посвященных силилированию Li, Na или Mg-производных ацетиленов триалкилгалогенсиланами. Поскольку отщепление триалкилсилильной группы от продуктов силилирования ацетиленов сравнительно затруднено, этот раздел не соответствует строго термину «силилирование» в том смысле, в каком он рассматривается в обзоре. Однако, так как в настоящее время силилирование широко используется для защиты терминальной  $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи с целью использования полученных производных как полупродуктов в органическом синтезе, мы сочли целесообразным привести здесь некоторые сведения по этому вопросу. Основные данные по силилированию ацетиленов вплоть до 1960 г. собраны в монографии <sup>128</sup>. Позднее появился целый ряд работ, посвященных силилированию металлованных арилзамещенных (см., например, <sup>129</sup>), галогензамещенных <sup>130</sup> и незамещенных (см., например, <sup>131, 132</sup>) ацетиленов.

### 11. Силилирование амбидентных систем

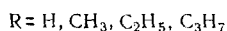
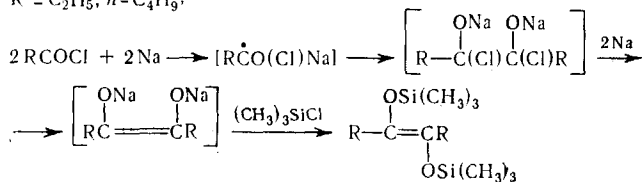
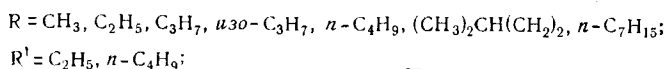
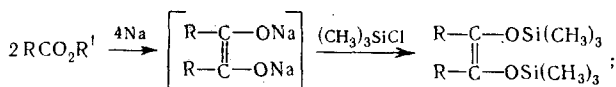
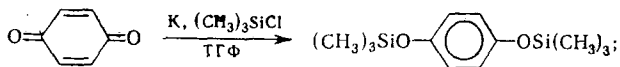
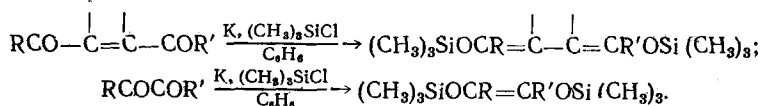
Принимая во внимание большую жесткость силильных катионов <sup>133</sup>, при взаимодействии силилирующих реагентов с амбидентными соединениями можно ожидать силилирования по наиболее жесткому анионному центру этих систем. Однако, учитывая относительную лабильность связи кремний — элемент, можно также предположить, что в этом случае могут быть зафиксированы как кинетически, так и термодинамически выгодные продукты реакции силилирования.

**Силилирование кетонов.** Как уже отмечалось, при обработке карбонильных соединений смесью N-триметилсилилимидазола с БСА и ТМХС при повышенной температуре происходит силилирование по наиболее жесткому центру амбидентной системы — по атому кислорода<sup>74, 77</sup>.

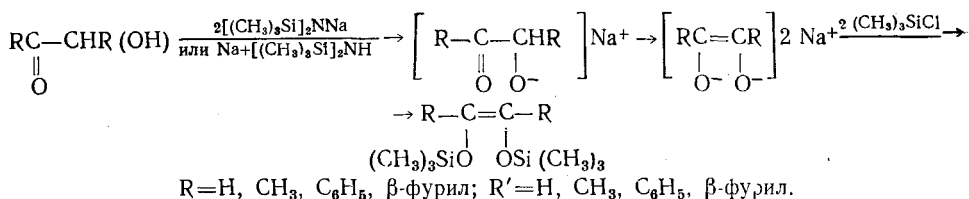
**Силилирование  $\alpha$ - и  $\beta$ -кетокислот и эфиров  $\beta$ -кетокислот.** При силилировании этих соединений с помощью N,O-бис-триметилсилиламидов получены соответствующие O-триметилсилилпроизводные<sup>10, 80</sup>.



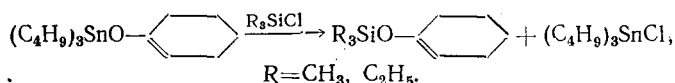
**Силилирование O- и C-металлических производных карбонильных соединений.** Обычно силилирование енолятов приводит к образованию O-силилзамещенных продуктов. При взаимодействии оксикетонов<sup>134</sup>, дикетонов<sup>135</sup>, эфиров и хлорангидридов карбоновых кислот<sup>136–140</sup> с ТМХС в присутствии щелочных металлов сначала, как предполагают, образуются соответствующие еноляты, которые затем дают продукты O-силилирования общей формулы  $\text{R}'\text{C}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)=\text{CR}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)$ , где R и R' — алкильные заместители в исходных соединениях. Ниже приведено несколько примеров этой реакции:



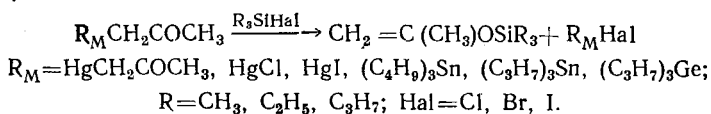
Для синтеза О-металлических производных  $\alpha$ -оксикетонов можно использовать Na-соль гексаметилдисилазана<sup>134</sup>:



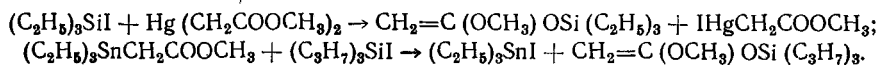
Взаимодействие карбонильных соединений, способных к енолизации, с Na-солью гексаметилдисилазана, или Na-енолятов карбонильных соединений с ТМХС ведет к соответствующим О-триметилсилильным производным<sup>71, 141</sup>. Реакции алкил- и алкилалкоксигалоидсиланов с Na-производными ацетоуксусного эфира<sup>142-144</sup> или ацетилацетона<sup>145</sup> приводят к образованию соответствующих О-силилированных производных. Обменная реакция триалкилхлорсиланов с трибутилстанноксидциклогексеном-1 является удобным методом синтеза триалкилсилилоксидциклогексенов-1<sup>146, 147</sup>:



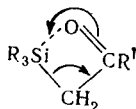
В результате силилирования С-металлических производных карбонильных соединений также образуются О-силлизамещенные продукты<sup>148-151</sup>. Так, при взаимодействии С-металлических производных ацетона с триалкилгалогенсиланами получены соответствующие алкоксисиланы<sup>72, 151</sup>:



При действии триалкилгалогенсиланов на  $\alpha$ -металлированные эфиры карбоновых кислот также были выделены только продукты О-силилирования<sup>72, 151, 152</sup>:

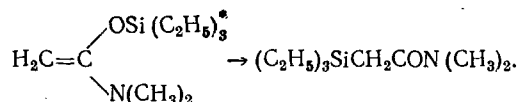


Между О- и С-силильными производными карбонилсодержащих соединений существует равновесие, которое обычно сдвинуто в сторону одного из продуктов<sup>150</sup>. При этом изомеризация силильных производных карбонилсодержащих систем может быть внутримолекулярным<sup>153-155</sup> или межмолекулярным<sup>153, 156</sup> процессом. Поскольку в первом случае оптическая конфигурация у атома кремния сохраняется<sup>155</sup>, высказано предположение, что реакция проходит через четырехзвенное циклическое переходное состояние:



Межмолекулярная изомеризация ускоряется триалкилиодсиланами или солями ртути<sup>153-156</sup>. Скорость изомеризации и положение равновесия зависят от природы карбонильного соединения и заместителей у

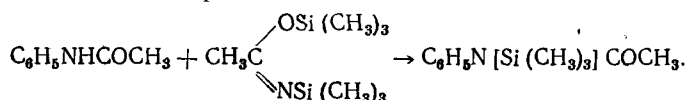
атома кремния. Введение к кремнию электроотрицательных заместителей облегчает переход к С-силилированным продуктам<sup>157</sup>. Заместители у карбонильной группы, обладающие положительным мезомерным эффектом, также способствуют перегруппировке О-производных в С-производные<sup>158</sup>:



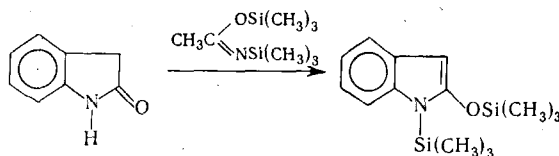
Большая сравнительная термодинамическая выгодность кремнийсодержащих О-производных по сравнению с соответствующими соединениями германия и олова, вероятно, вызвана  $(p-d)_\pi$ -взаимодействием между атомами кислорода и кремния<sup>150</sup>.

**Силилирование амидов, мочевины и уретанов.** Силилирование амидов уже обсуждалось в этом обзоре. Было отмечено, что образование этих продуктов термодинамически оправдано. В зависимости от природы заместителей у карбонильной группы и у атома азота преобладает амидная или имидная форма продуктов, или же наблюдается их равновесная смесь.

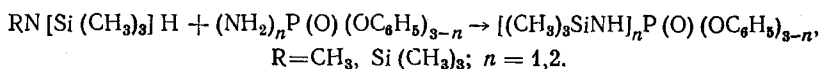
В дополнение можно привести работу Клебе с сотр.<sup>100</sup>, показавших, что амиды можно силилировать БСА:



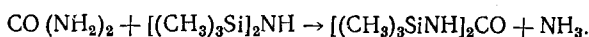
Оксииндол в этих условиях сразу переходит в бис-триметилсилильное производное<sup>100</sup>:



При силилировании амидов фениловых эфиров фосфорных кислот с помощью гексаметилдисилазана или триметилсилилметиламина были получены соответствующие триметилсилильные производные<sup>30, 159</sup>:



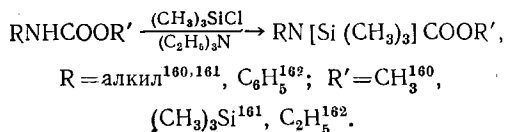
Некоторые данные по силилированию мочевины приведены выше. Были выделены лишь продукты N-силилирования. В дополнение к уже сказанному можно добавить, что мочевины силилируют и гексаметилдисилазаном<sup>58</sup>:



Моно-N-триметилсилильные производные были также получены при действии БСА на соответствующие мочевины<sup>100</sup>.

Имеется ряд работ по силилированию различных уретанов триметилхлорсиланом в присутствии триэтиламина<sup>160-162</sup>:

\*  $\text{H}_2\text{C}=\text{CNR}_2'(\text{OSiR}_3)$  получают взаимодействием  $\text{R}_3\text{SiNR}_2'$  с кетеном<sup>158</sup>.

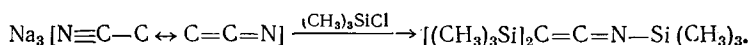


Крихельдорф<sup>162</sup> путем спектральных исследований строго доказал, что выделяемые продукты являются исключительно N-триметилсилильными производными.

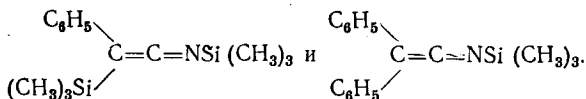
*Силилирование соединений, в которых подвижный водород замещен металлом.* При взаимодействии галогенсиланов с цианидом серебра<sup>163–165</sup> образуются смеси силilizамещенных цианидов и изоцианосиланов, находящихся в равновесии друг с другом. По данным ИК-спектров<sup>166</sup> при обычной температуре преобладает цианидная форма, однако с ростом температуры ее содержание в смеси падает.

При силилировании *бис*-триметилсилил-сульфидом соответствующих серебряных солей получены  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNC}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ <sup>34</sup>. Из нитрита серебра и ТМХС образуется триметилсилилнитрит<sup>167\*</sup>. ТМХС и цианамид серебра дают N,N'-*бис*-триметилсилилкарбодимид  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ , изомерный гексаметилцианодисилазану<sup>169</sup>.

Из тринатриевой соли ацетонитрила и ТМХС получено *трис*-триметилсилильное производное<sup>140</sup>:

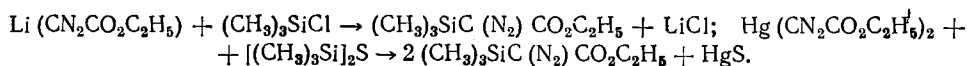


Аналогично, из Na-солей фенилацетонитрила и дифенилацетонитрила после реакции с ТМХС выделены соответствующие триметилсилилированные продукты<sup>140</sup>:



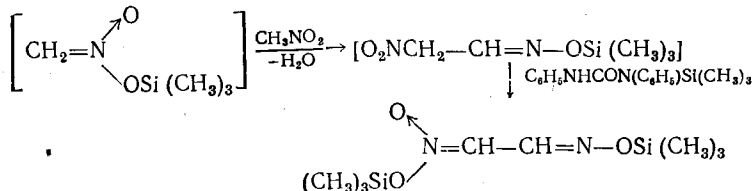
Сходные результаты получил Клебе<sup>170</sup> при силилировании нитрила малоновой кислоты.

*Силилирование диазоуксусного эфира.* Шелькопф с сотр.<sup>171, 172</sup> получили С-триметилсилилдиазоуксусный эфир в результате взаимодействия его солей с ТМХС или с *бис*-триметилсилилсульфидом:



*Силилирование нитросоединений.* Поскольку нитросоединения обладают двойственной реакционной способностью<sup>153</sup>, в реакции их силилирования можно было ожидать образования продуктов О-силилирования.

При взаимодействии нитрометана с N,N'-дифенил-N-триметилсилилмочевьиной Клебе<sup>170</sup> выделил *бис*-триметилсилильное производное метазоновой кислоты. Образование этого продукта автор предполагает через промежуточный триметилсилиловый эфир метаннитроновой кислоты:

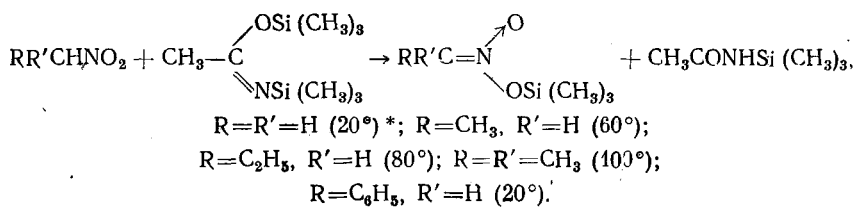


\* Аналогично получен  $(\text{CH}_3)_3\text{SiONO}_2$ <sup>168</sup>.

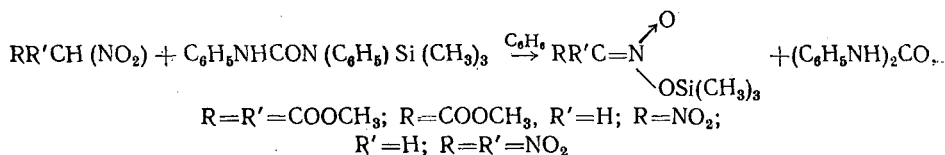


После реакции нитрометана с ТМХС в пиридине Манцур и Самудио<sup>174</sup> выделили гексаметилдисилоксан, образование которого они также предположили через промежуточное возникновение триметилсилилового эфира метаннитроновой кислоты. Однако в работах<sup>170, 174</sup> не приводится никаких доказательств в пользу образования этого промежуточного продукта.

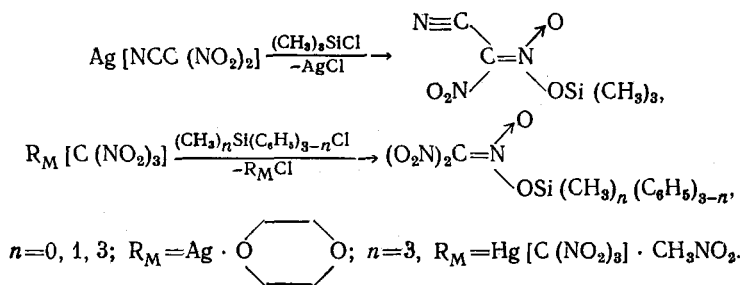
Впервые четкое экспериментальное подтверждение О-силилирования нитросоединений получено Тартаковским с сотр.<sup>155-159</sup> Эти авторы при силилировании незамещенных нитропарафинов (нитрометан, нитроэтан и т. п.) с помощью БСА выделили (или обнаружили) с выходами, близкими к количественным, триметилсилиловые эфиры соответствующих алканнитроновых кислот<sup>175</sup>:



О-триалкилсилильные производные функциональнозамещенных алифатических нитросоединений получены при действии N,N'-дифенил-N триметилсилилмочевины на свободные нитросоединения<sup>176-179</sup>:



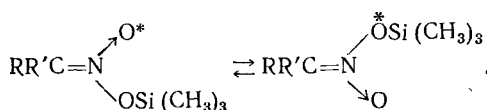
или же при взаимодействии серебряных или ртутных солей нитросоединений с алкилхлорсиланами<sup>176-179</sup>:



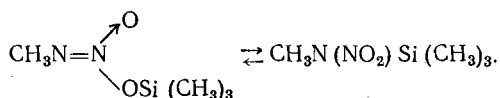
Строение силиловых эфиров нитроновых кислот подтверждено введением их в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения к олефинам, а также данными ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии<sup>176-180</sup>.

Показано<sup>180</sup>, что между атомами кислорода во фрагменте =N OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> существует быстрый внутримолекулярный обмен группой (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si:

\* В скобках указана температура силилирования.



Силилирование метилнитрамина триметилсилилметиламином, БСА или N,N'-дифенил-N-триметилсилилмочевиной, а также силилирование Ag-соли метилнитрамина ТМХС приводит к таутомерной смеси О- и N-триметилсилильных производных метилнитрамина<sup>181</sup>:



О наличии таутомеров свидетельствуют данные низкотемпературной ЯМР-спектроскопии полученных продуктов<sup>182</sup>. Показано, что при повышении температуры это равновесие смещается в сторону О-триметилсилильного производного. Такое же влияние на положение равновесия оказывает введение к атому кремния объемных заместителей<sup>182</sup>.

\* \* \*

Настоящий обзор не ставит своей задачей рассмотрение вопроса об использовании триметилсилильных производных в органическом синтезе. Однако нужно еще раз подчеркнуть, что силилирование позволяет существенно расширить и модифицировать сферу применения тех или иных продуктов в органических реакциях.

В качестве примеров можно привести взаимодействие силилзамещенных диаминов с фосгеном<sup>87, 183</sup>, использование триметилсилилазида в синтезе тетразолов<sup>184, 185</sup>, термораспад силилированных уретанов с образованием изоцианатов<sup>161</sup>, вовлечение производных нитропарафинов в реакцию дипольного 1,3-циклоприсоединения<sup>175</sup>. Кроме того, детально рассмотрены пути использования силильных производных в пептидном синтезе<sup>1, 5</sup>, а также в синтезе нуклеозидов и нуклеотидов<sup>186</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Pierce, Silylation of organic compound, Pierce chemical Co, Rockford, 1968.
2. A. R. Fessenden, J. Fessenden, Chem. Rev., 61, 361 (1960).
3. L. Birkofer, A. Ritter, Angew. Chem., 77, 414 (1965).
4. Pierce Chem. Co., Chem. Engng News, 45, 78 (1967).
5. R. Piekos, Wiadom. Chem., 22, 543 (1968).
6. C. A. Roth, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Devel., 11, 134 (1972).
7. R. J. Helbes, Tijdschr. Chem. Instr., 1968, 118.
8. V. Miller, V. Pacakowa, Chem. Listy, 67, 1121 (1973).
9. R. M. Pike, J. Org. Chem., 26, 232 (1961).
10. W. Kentlenner, W. Kugel, H. Brederick, Chem. Ber., 105, 2264 (1972).
11. Л. Sommer, Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, «Мир», М., 1966.
12. Л. Sommer, Там же, стр. 34.
13. W. T. Grubb, J. Am. Chem. Soc., 76, 3408 (1954).
14. A. R. Bassindale, C. Eaborn, D. R. Walton, J. Organometal. Chem., 25, 54 (1970).
15. J. Klebe, Account. Chem. Res., 3, 299 (1970).
16. см.<sup>11</sup>, стр. 131.
17. E. E. Akerman, Acta Chem. Scand., 10, 298 (1956).
18. E. E. Akerman, Там же, 11, 373, (1957).
19. Л. М. Козлов, Л. А. Королева, Изв. Вузов, хим. и хим. техн., 14, 153 (1971).
20. L. H. Sommer, C. L. Frey, J. Am. Chem. Soc., 82, 4118 (1960).
21. L. H. Sommer, C. L. Frey, M. P. Mussolf, G. A. Parker, P. G. Rodewand, K. W. Michael, J. Okava, R. Pepinsky, J. Am. Chem. Soc., 83, 2210 (1961).

22. L. H. Sommer, C. L. Frey, G. A. Parker, K. W. Michael, Там же, 86, 3271 (1964).
23. L. H. Sommer, G. A. Parker, N. C. Lloyd, C. L. Frey, K. W. Michael, Там же, 89, 857 (1967).
24. L. H. Sommer, K. W. Michael, W. D. Korte, Там же, 89, 868 (1967).
25. K. D. Kaufmann, U. Mann, K. Ruhlmann, Z. Chem., 5, 188 (1965).
26. L. H. Sommer, J. D. Cirton, J. Am. Chem. Soc., 89, 5797 (1967).
27. K. Ruhlmann, U. Mann, K. D. Kaufmann, Z. Chem., 5, 107 (1965).
28. L. H. Sommer, G. A. Parker, C. L. Frey, J. Am. Chem. Soc., 86, 3280 (1964).
29. L. H. Sommer, J. D. Cirton, C. L. Frey, Там же, 86, 5684 (1964).
30. M. Becke-Gochring, G. Wunsch, Ann., 618, 43 (1958).
31. S. Hunig, Angew. Chem., 76, 400 (1968).
32. K. Ruhlmann, An. Sitski, C. Michael, Chem. Ber., 101, 285 (1968).
33. C. Eaborn, J. Chem. Soc., 1950, 3077.
34. H. H. Anderson, M. Fischer, J. Org. Chem., 19, 1296 (1954).
35. A. E. Pierce, Silylation of organic compound. Pierce chemical Co. Rockford, 1968, p. 58.
36. A. D. Allen, J. C. Charlton, C. Eaborn, G. Modena, J. Chem. Soc., 1957, 3668.
37. A. D. Allen, G. Modena, Там же, 1957, 3671.
38. L. Birkofer, D. Brokmeier, Tetr. Lett., 1968, 1325.
39. J. Hils, V. Hagen, H. Ludwig, K. Ruhlmann, Chem. Ber., 99, 776 (1966).
40. H. Kriegsmann, J. Engelhardt, Z. anorg. allgem. Chem., 310, 100 (1961).
41. E. J. Corey, R. K. Varma, J. Am. Chem. Soc., 94, 6190 (1972).
42. E. J. Corey, A. Venkateswarlu, Там же, 93, 7319 (1971).
43. S. H. Langer, S. Connell, J. Wender, J. Org. Chem., 23, 50 (1958).
44. L. Tansyo, Acta Chem. Scand., 13, 29 (1959).
45. J. R. Chipherfield, R. H. Prince, J. Chem. Soc., 1963, 3567.
46. R. Ismail, Z. Naturforsch., 18b, 582 (1963).
47. F. A. Henglein, K. Scheinost, Makromol. Chem., 21, 61 (1956).
48. V. Prey, K. H. Gump, Ann. Chem., 682, 228 (1965).
49. U. Wannagat, R. Schwarz, Z. anorg. allgem. Chem., 277, 73 (1954).
50. R. O. Sauer, R. H. Hasek, J. Am. Chem. Soc., 68, 241 (1946).
51. R. Baker, R. W. Bott, C. Eaborn, J. Organometal. Chem., 1, 37 (1963).
52. R. Schwarz, E. Baronetzky, K. Scholler, Angew. Chem., 68, 335 (1956).
53. E. P. Plueddemann, Kirk-Other Encyclopedia of chemical Technology, 2 Ed., New York — London — Sydney Intern. Publ., 18, 260 (1969).
54. Chem. Week, 106, No. 11, 82 (1970).
55. E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., 67, 963 (1945).
56. A. Martini, A. Weber, Chem. Ber., 16, 1256 (1883).
57. J. F. Klebe, J. B. Bush, J. E. Lyons, J. Am. Chem. Soc., 86, 4400 (1964).
58. U. Wannagat, H. Burger, C. Kruger, J. Pump, Z. anorg. allgem. Chem., 321, 208 (1963).
59. Д. Я. Жинкин, М. М. Моргунов, К. К. Попков, К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 855.
60. M. Donike, J. Chromatograph., 42, 103 (1969).
61. M. J. Hurwitz, P. L. DeBenneville, Пат. США 2876234 (1959); C. A., 53, 12238 (1959).
62. L. Birkofer, A. Ritter, H. Dickopp, Chem. Ber., 96, 1475 (1963).
63. L. Birkofer, A. Ritter, W. Giessler, Angew. Chem., 75, 93 (1963).
64. D. L. Stalling, Ch. W. Gehrke, R. W. Zumwalt, Biochem. Biophys. Res. Comm., 31, 616 (1968).
65. J. Pump, E. G. Rochow, Chem. Ber., 97, 627 (1964).
66. M. Fukui, K. Itoh, J. Ishii, J. Chem. Soc., Perkin II, 1972, 1043.
67. C. H. Voder, D. Bonelli, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 8, 1027 (1972).
68. A. Komoriya, C. H. Voder, J. Am. Chem. Soc., 94, 5285 (1972).
69. C. H. Yoder, W. C. Copenhaver, B. D. Beshter, Там же, 96, 4283 (1974).
70. M. Heyde, Tetr. Lett., 1969, 1425.
71. C. R. Kruger, E. G. Rochow, J. Organometal. Chem., 1, 476 (1964).
72. Yu. Baukov, G. S. Burlachenko, I. F. Lutsenko, Там же, 3, 478 (1965).
73. A. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, И. В. Братцев, ДАН, 128, 551 (1959).
74. M. G. Horning, A. M. Moss, E. C. Horning, Biochim. Biophys. Acta, 148, 597 (1967).
75. Ch. W. Gehrke, K. Leimer, J. Chromatogr., 53, 201 (1970).
76. E. D. Smith, K. L. Shewbart, J. Chromatogr. Sci., 7, 704 (1969).
77. E. M. Chanbaz, E. C. Horning, Anal Biochem., 30, (1), 7 (1969).
78. M. Donike, J. Jaenicke, Angew. Chem., 81, 995 (1969).
79. М. Ф. Шостаковский, А. И. Шихиев, Д. А. Кочкин, В. И. Беляев, ЖОХ, 24, 2202 (1954).
80. O. Scherer, M. Smidt, Chem. Ber., 98, 2243 (1965).
81. С. З. Ивин, В. К. Промоненков, Г. В. Конопцова, ЖОХ, 37, 1681, (1967).
82. L. Birkofer, R. Richter, A. Ritter, Chem. Ber., 93, 2804 (1960).

83. R. Fessenden, D. F. Crowe, J. Org. Chem., 25, 598 (1960).
84. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 73, 5802 (1951).
85. R. C. Osthoff, S. W. Kantor, Inorg. Syntheses, 5, 55 (1957).
86. E. Larson, O. Miyorne, Svensk. Kem. Tid., 61, 59 (1949); C. A., 43, 5739 (1949).
87. L. Birkofer, H. P. Kuhlthian, A. Ritter, Chem. Ber., 93, 2810 (1960).
88. L. Birkofer, M. Donike, J. Chromatogr., 26, 270 (1967).
89. W. Fink, Helv. Chim. Acta, 49, 1408 (1966).
90. F. A. Henglein, B. Koster, Chem. Ber., 92, 1638 (1959).
91. А. С. Атавин, А. И. Михалев, Н. П. Васильев, ЖОХ, 40, 820 (1970).
92. I. L. Speiar, J. Am. Chem. Soc., 74, 1003 (1952).
93. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1955, 1122.
94. K. C. Frisch, M. Wolf, J. Org. Chem., 18, 657 (1953).
95. Л. М. Козлов, Л. А. Королева, Е. А. Маркович, ЖОХ, 33, 1478 (1965).
96. Л. М. Козлов, Л. А. Королева, З. З. Кужунова, Изв. Вузов, хим. и хим. техн., 14, 952 (1971).
97. R. Bentley, C. C. Swelly, Biochem. Biophys. Res. Comm., 11, 14 (1963).
98. К. А. Андрианов, В. В. Астахин, Б. П. Никифоров, ЖОХ, 34, 914 (1964).
99. L. Birkofer, A. Ritter, F. Bentz, Chem. Ber., 97, 2196 (1964).
100. J. F. Klebe, H. Finkbeiner, D. M. White, J. Am. Chem. Soc., 88, 3390 (1966).
101. М. Г. Воронков, Л. М. Либерт, Э. Я. Лукевич, ЖОХ, 37, 1673 (1967).
102. К. А. Андрианов, Л. М. Волков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1957, 578.
103. F. A. Henglein, G. Abelsnes, H. Heneka, P. Nakhre, K. Scheinost, Makromol. Chem., 24, 1 (1957).
104. H. R. Kricheldorf, Ann. Chem., 763, 17 (1972).
105. J. Hils, K. Ruhlmann, Chem. Ber., 100, 1638 (1967).
106. L. Birkofer, A. Ritter, Там же, 93, 424 (1960).
107. K. Ruhlmann, J. Hils, Ann. Chem., 683, 211 (1965).
108. K. Ruhlmann, J. Prakt. Chem., (4) 16, 172 (1962).
109. K. Ruhlmann, Chem. Ber., 94, 1876 (1961).
110. J. F. Klebe, H. Finkbeiner, D. M. White, J. Am. Chem. Soc., 88, 3390 (1966).
111. L. Birkofer, A. Ritter, Angew. Chem., 68, 461 (1956).
112. L. Birkofer, A. Ritter, Ann. Chem., 612, 22 (1958).
113. F. A. Henglein, W. Knoch, Makromol. Chem., 28, 10 (1958).
114. K. Ruhlmann, J. Prakt. Chem., (4), 9, 86 (1959).
115. K. Ruhlmann, G. Michael, Z. Naturforsch., 15b, 811 (1960).
116. L. Birkofer, A. Ritter, P. Neuchausen, Ann. Chem., 659, 190 (1962).
117. K. Ruhlmann, H. Simon, M. Becker, Chem. Ber., 99, 780 (1966).
118. З. И. Сергеева, З. М. Матвеева, М. Г. Воронков, ЖОХ, 31, 2017 (1961).
119. Б. Н. Долгов, З. И. Сергеева, Н. А. Зубкова, З. М. Матвеева, М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1960, 951.
120. Б. Н. Долгов, З. И. Сергеева, Н. А. Зубкова, М. Г. Воронков, ЖОХ, 30, 3347 (1960).
121. U. Wannagat, O. Smrekar, Monatsch. Chem., 100, 750 (1969).
122. O. Smrekar, U. Wannagat, Там же, 100, 760 (1969).
123. U. Wannagat, W. Liehr, Angew. Chem., 69, 783 (1957).
124. U. Wannagat, F. Hofler, H. Burger, Monatsch. Chem., 96, 2038 (1965).
125. R. E. Bailey, R. West, J. Am. Chem. Soc., 86, 5369 (1964).
126. R. West, M. Ishikawa, R. E. Bailey, J. Am. Chem. Soc., 88, 4648 (1966).
127. F. Hofler, U. Wannagat, Monatsch. Chem., 97, 1598 (1966).
128. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Синтез кремний-органических мономеров, М., 1961 г.
129. C. Eaborn, A. R. Thompson, D. R. M. Walton, J. Chem. Soc. (C), 1967, 1365.
130. R. Eastmond, D. R. M. Walton, Tetr., 28, 4591 (1972).
131. R. Eastmond, D. R. M. Walton, Chem. Commun., 1968, 204.
132. U. Krüerke, J. Organomet. Chem., 21, 83 (1970).
133. Р. Дж. Пирсон, Усп. хим., 40, 1259 (1971).
134. H. Teichmann, V. Prey, Ann. Chem., 732, 121 (1971).
135. T. Murakawa, K. Fuyii, S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jap., 45, 2520 (1972).
136. U. Schraplier, K. Ruhlmann, Chem. Ber., 96, 2780 (1960).
137. K. Ruhlmann, H. Seefluth, H. Becker, Chem. Ber., 100, 3820 (1967).
138. U. Schraplier, K. Ruhlmann, Chem. Ber., 98, 1352 (1965).
139. U. Schraplier, K. Ruhlmann, Там же, 97, 1383 (1964).
140. K. Ruhlmann, S. Poreda, J. Prakt. Chem., (4) 12, 18 (1960).
141. C. R. Kruger, E. G. Rochow, Angew. Chem., 75, 793 (1963).
142. H. Gilman, R. N. Clark, J. Am. Chem. Soc., 69, 967 (1947).
143. R. West, J. Org. Chem., 23, 1552 (1958).
144. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. А. Кашутина, ЖОХ, 32, 297 (1962).
145. R. West, J. Am. Chem. Soc., 80, 3246 (1958).
146. I. C. Pommier, M. Peryre, J. Valade, Compt. Rend., 260, 6397 (1965).

147. С. П. Пономарев, Ю. И. Бауков, О. В. Дудукина, В. И. Петросян, Л. И. Петровская, ЖОХ, 37, 2204 (1967).
148. Ю. И. Бауков, Г. С. Бурлаченко, О. В. Дудукина, И. Ф. Луценко, Вестн. МГУ, 1967, № 5, 118.
149. Ю. И. Бауков, И. Ф. Луценко, Там же, 1970, № 2, 227.
150. И. Ф. Луценко, ЖРХО им. Менделеева, 17, 442 (1972).
151. Ю. И. Бауков, Г. С. Бурлаченко, И. Ю. Белавин, И. Ф. Луценко, ЖОХ, 36, 153 (1966).
152. Ю. И. Бауков, Г. С. Бурлаченко, И. Ф. Луценко, ДАН, 157, 119 (1964).
153. I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, O. V. Dudukina, E. N. Kramarova, J. Organometal. Chem., 11, 35 (1968).
154. A. G. Brook, D. M. Macrae, N. W. Limburg, J. Am. Chem. Soc., 89, 5492 (1967).
155. A. G. Brook, D. M. Macrae, N. W. Limburg, Там же, 89, 5483 (1967).
156. О. В. Литвинова, Ю. И. Бауков, И. Ф. Луценко, ДАН, 173, 578 (1967).
157. I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, G. S. Burlachenko, B. N. Khasarov, J. Organometal. Chem., 5, 20 (1966).
158. А. С. Костюк, Ю. И. Бауков, И. Ф. Луценко, ЖОХ, 40, 626 (1970).
159. M. Becke-Gochring, G. Wunsch, Chem. Ber., 93, 326 (1960).
160. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелядяков, В. П. Козюков, Г. Д. Хатунцев, ДАН, 181, 115 (1968).
161. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. П. Булатов, ЖОХ, 43, 2089 (1973).
162. H. R. Kricheldorf, Ann. Chem., 1973, 772.
163. C. Eaborn, J. Chem. Soc., 1949, 2755.
164. J. McBride, H. C. Beachelle, J. Am. Chem. Soc., 74, 5247 (1952).
165. H. Emelius, M. Onyschuk, W. Kuchen, Z. anorg. allgem. Chem., 283, 74 (1956).
166. T. A. Bither, W. Knoth, R. V. Lindsev Jr., W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc., 80, 4151 (1958).
167. R. H. Toomey, Diss. Abstr., 21, 1386 (1960).
168. M. Smidt, H. Schmidbaur, Angew. Chem., 71, 220 (1959).
169. L. Birkofer, A. Ritter, P. Richter, Tetr. Lett., 1962, 195.
170. J. Klebe, J. Am. Chem. Soc., 86, 3399 (1964).
171. U. Schollkopf, D. Hoppe, N. Rieber, V. Jacobi, Ann. Chem., 730, 1 (1969).
172. U. Schollkopf, H. Frasnelli, Angew. Chem., 82, 291 (1970).
173. В. И. Ерашко, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, Усп. хим., 35, 1740 (1966).
174. J. Manzur, W. Zamudio, J. Organometal. Chem., 44, 107 (1972).
175. М. В. Кашутина, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, ДАН, 218, 109 (1974).
176. С. Л. Иоффе, М. В. Кашутина, В. М. Шиткин, А. З. Янкелевич, А. А. Левин, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1341.
177. С. Л. Иоффе, М. В. Кашутина, В. М. Шиткин, А. А. Левин, В. А. Тартаковский, ЖорХ, 9, 896 (1973).
178. С. Л. Иоффе, Л. М. Макаренкова, В. М. Шиткин, М. В. Кашутина, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 203.
179. М. В. Кашутина, С. Л. Иоффе, В. М. Шиткин, Н. О. Черская, В. А. Корневский, В. А. Тартаковский, ЖОХ, 48, 1715 (1973).
180. С. Л. Иоффе, В. М. Шиткин, Б. Н. Хасанов, М. В. Кашутина, В. А. Тартаковский, М. Я. Мяги, Э. Т. Липпмаа, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2146.
181. С. Л. Иоффе, Л. М. Макаренкова, В. А. Тартаковский, Изв. АН, сер. хим., 1974, 473.
182. М. Я. Мяги, Э. Т. Липпмаа, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, А. С. Шашков, Б. Н. Хасанов, Л. М. Макаренкова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1431.
183. L. Birkofer, A. Ritter, H. P. Kuhlthau, Chem. Ber., 97, 934 (1964).
184. L. Birkofer, A. Ritter, H. Uhlenbrauch, Там же, 96, 2750 (1963).
185. L. Birkofer, A. Ritter, H. Uhlenbrauch, Там же, 96, 3280 (1963).
186. Э. Я. Лукевич, А. Е. Заболоцкая, И. Н. Соломенникова, Усп. хим., 43, 370 (1974).

Ин-т органической химии  
АН СССР, Москва