

УДК 547.245; 547.558.5

## КРЕМНИЕВЫЕ АНАЛОГИ КАРБЕНОВ

*Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова*

Систематизированы опубликованные до 1975 г. данные о получении и химических свойствах кремниевых аналогов карбенов — короткоживущих соединений двухвалентного кремния (силиленов). Обсуждены методы их образования с использованием высоких температур, а также других источников энергии — тихого электрического разряда, фотолиза, радиолиза.

Классифицированы химические свойства силиленов по трем типам: 1) полимеризация; 2) внедрение в простые связи; 3) присоединение по кратным связям.

Обсуждены возможности использования силиленов (и в частности дихлорсилилена) в препаративных целях. Основное внимание уделено рассмотрению экспериментальных данных, связанных с реакциями силиленов в газовой фазе.

Библиография — 299 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1782
II. Методы получения соединений двухвалентного кремния . . . . .	1783
III. Химические свойства силиленов . . . . .	1794

## I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы привлекает большое внимание химия двухвалентных соединений элементов IVБ группы. Интерес к ним вызван значительными успехами теоретического и прикладного характера, которыми ознаменовалось развитие химии карбенов, имеющей уже 20-летнюю историю. Однако химия элементоорганических аналогов карбенов, и в частности химия силиленов, до сих пор не выходила за пределы лабораторных исследований вследствие почти полного отсутствия удобных методов их получения.

Со времени появления первых обзоров<sup>1, 2</sup>, посвященных рассмотрению важнейших аспектов химии силиленов, число работ в этой области значительно увеличилось и продолжает увеличиваться. Это обусловлено достижениями техники эксперимента последнего десятилетия — развитием методов создания высоких температур и глубокого вакуума, а также новой техники закалки реакционной смеси<sup>3</sup>, позволяющей осуществлять реакции силиленов с рядом реакционноспособных органических соединений. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по химии неорганических силиленов при низких температурах (—196°С) (метод низкотемпературной конденсации), обобщенный в обзорах<sup>5–8</sup>; обнаружено сходство химических свойств монооксида кремния, которая также представляет интерес для синтезов при низких температурах<sup>9</sup>, с другими силиленами, например с дифторсилиленом<sup>7</sup>. В то же время реакции силиленов в газовой фазе не систематизированы (за исключением работы<sup>9</sup>). Появились интересные сообщения, в которых рассматривается стабилизация силиленов путем координации в комплексах переходных металлов<sup>10–13</sup>. Большие успехи достигнуты

и в исследовании физических свойств силиленов<sup>14</sup>. Получившие широкое распространение методы генерирования соединений двухвалентного кремния за чрезвычайно короткие промежутки времени (миллисекунда и менее), такие, как импульсный фотолиз, электрический разряд, радиоактивные процессы распада ядер и пр., позволяют не только фиксировать присутствие нестабильных частиц, но и определять их характеристики<sup>15</sup>. Разработка метода матричной изоляции<sup>16-18</sup> таких частиц заметно дополнила сведения об их природе и свойствах.

Чисто теоретический интерес к силиленам в последнее время дополнился поисками их непосредственного практического применения. С этой точки зрения особенно перспективными представляются дигалогенпроизводные кремния<sup>19</sup>. Лишь в последние 3—4 года появились работы, которые демонстрируют широкие синтетические возможности использования дихлорсилилена в газофазных реакциях. В настоящем обзоре наряду с краткой оценкой современного состояния химии силиленов, основное внимание уделено «высокотемпературной химии» газообразных молекул, в частности дихлорсилилена, и синтетическим аспектам их использования.

## II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

### 1. Методы получения с использованием высоких температур

Наиболее распространенными методами получения соединений двухвалентного кремния являются высокотемпературные процессы. Поскольку пиролитические методы получения неорганических и органических силиленов несколько отличаются, мы считаем целесообразным рассмотреть их отдельно.

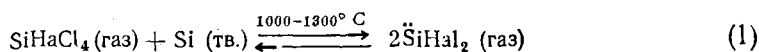
#### А. Неорганические силилены

Изолировать короткоживущие силилены при высокотемпературных процессах<sup>3</sup> можно только в том случае, если скорость охлаждения их будет намного выше скорости побочных реакций. В условиях глубокого вакуума можно вывести газообразные частицы из горячей зоны почти без столкновений и затем сконденсировать, давая возможность им реагировать либо между собой, либо с другими сконденсированными молекулами. Высокотемпературные процессы получения неорганических силиленов можно разделить на процессы при атмосферном давлении (1 атм) и низком (ниже 1 мм рт. ст.). Этой классификации мы и будем придерживаться в дальнейшем.

#### 1. Процессы при атмосферном давлении

Высокотемпературные процессы при атмосферном давлении практически не дают возможности изолировать силилены, но позволяют изучать их реакции, проводить кинетические и термодинамические исследования. При этом только в редких случаях механизм реакции ясен, а чаще для объяснения наблюдаемых эффектов приходится постулировать промежуточное образование силиленов по результатам установления состава смеси конечных продуктов.

Из такого типа процессов получения неорганических силиленов давно<sup>20, 21</sup> известна реакция восстановления тетрагалогенсиланов кремнием:

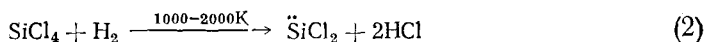


Из обзоров<sup>1, 2</sup> оставалась неясной зависимость эффективности реакции (1) от природы галогена в ряду  $\text{SiHal}_4$ , где  $\text{Hal}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ . К настоящему времени детально изучено равновесие для случая  $\text{Hal}=\text{Cl}$ <sup>22-35</sup>. Образование  $\ddot{\text{Si}}\text{Cl}_2$  подтверждено термодинамическими расчетами<sup>23, 24, 26, 29-31</sup> и кинетическими исследованиями<sup>28</sup>. Однако недавно высказано предположение, что состав газовой фазы более сложный и наряду с  $\text{SiCl}_4$  и  $\ddot{\text{Si}}\text{Cl}_2$  присутствуют значительные количества  $\cdot\text{SiCl}$  и  $\dot{\text{Si}}\text{Cl}_3$ <sup>36, 37</sup>.

Подробно также изучена реакция (1) для  $\text{Hal}=\text{Br}$ <sup>27, 31, 38</sup> и менее детально — для  $\text{Hal}=\text{I}$ <sup>27, 31, 39</sup>. Следует отметить, что диодосилилен нельзя получать этим методом, так как он и четырехиодистый кремний в значительной степени диссоциируют на кремний и атомарный иод уже при температуре от 900 до 1000°С<sup>31, 39</sup>. В случае  $\text{Hal}=\text{F}$  образуется смесь газообразных, жидких и твердых субфторидов, состав которых до сих пор точно не установлен<sup>20, 40, 41</sup>.

Рассматриваемая реакция, где  $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  может служить источником чистого кремния, используемого для силицирования поверхностей<sup>25, 27, 32, 33, 42, 43</sup>. В препаративном плане она использовалась для получения трихлорсилана<sup>34, 44</sup>, смешанных галогенсиланов<sup>35</sup> и метилхлорсилана<sup>35</sup>. В отсутствие акцепторов дигалогенсилиленов в зависимости от условий реакции образуются различные соединения — полимеры  $(-\text{SiHal}_2-)_n$ , линейные  $(\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2})$ <sup>44</sup> или циклические  $(\text{Si}_n\text{Cl}_{2n})$ <sup>35</sup> полисиланы, однако детального структурного исследования не проводилось. Полимеры при нагревании превращаются в пергалогенсиланы, начиная от  $\text{SiHal}_4$  и до  $\text{Si}_6\text{Hal}_{14}$ ; остаточные субгалогениды имеют молекулярный вес  $\sim 1600$ <sup>35, 44</sup>. При этом, вероятно, также происходит образование дигалогенсилиленов, взаимодействие которых с тетрагалогенидами кремния и приводит к образованию всех пергалогенполисиланов.

Промежуточное образование дихлорсилилена происходит также при восстановлении четыреххлористого кремния<sup>45-51</sup> или трихлорсилана<sup>49, 50, 52, 53</sup> водородом:



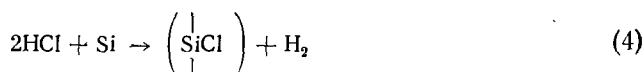
Эта реакция широко используется как метод получения пленочных покрытий из чистого кремния<sup>48, 49, 51, 53</sup>. Образование и важная роль дихлорсилилена в этих процессах подтверждены только термодинамическими расчетами. О других доказательствах, а также об использовании  $\ddot{\text{Si}}\text{Cl}_2$ , образующегося в этой реакции, в синтетических целях неизвестно.

Возможность образования дихлорсилилена в «прямом» синтезе органохлорсиланов (250—400°С) при взаимодействии органохлоридов с кремнием обсуждалась неоднократно<sup>54, 55</sup>. Источником его, как показали Андрианов и Голубцов<sup>56</sup>, является восстановление однохлористой меди кремнием:



В настоящее время обнаружены многочисленные факты, подтверждающие эту точку зрения<sup>56, 57</sup>. Надежные доказательства образования дихлорсилилена в «прямом» синтезе появились в результате масс-спектрометрического исследования реакции (3)<sup>58-60</sup>.

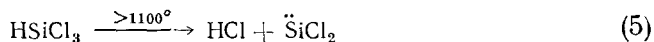
К тому, что было известно ранее<sup>57, 61, 62</sup> об образовании дихлорсилилена в «прямом» синтезе трихлорсилана



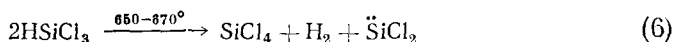
можно добавить следующее: данные масс-спектрометрического изучения продуктов, десорбирующихся с поверхности кремния до и после реакции (4) с помощью десорбирующего газа, подтверждают вероятное образование на поверхности частицы  $\dot{\text{SiCl}}_2$ , способной как к десорбции, так и к реакции с хлористым водородом<sup>63, 64</sup>.

В ряде случаев удобными источниками неорганических силиленов могут служить различные хлорпроизводные силана. Так, в последнее время установлено, что дихлорсилилен играет важную роль во многих пиролизических процессах, протекающих с участием хлоркремнийгидридов<sup>65-71</sup>.

В работе<sup>49</sup>, а затем в обзоре<sup>2</sup> предполагалось, что пиролиз трихлорсилана может протекать по следующей схеме:



В то же время детальное исследование продуктов его пиролиза показывало, что в интервале температур 500—750° хлористый водород в заметных количествах не образуется<sup>72</sup>. Повторное исследование кинетики термического разложения трихлорсилана подтвердило эти данные<sup>73</sup>. К настоящему времени установлено, что основными продуктами разложения  $\text{HSiCl}_3$  являются четыреххлористый кремний, водород и кремний<sup>72-74</sup>. Это позволяет считать более вероятной следующую общую схему его пиролиза с образованием  $\dot{\text{SiCl}}_2$ <sup>67, 68</sup>:



Поэтому вызывает недоумение категорический вывод автора работы<sup>69</sup> с протекании процесса пиролиза трихлорсилана при 600° по радикальному механизму (7):



а при 650° — по схеме (5). В данном случае, очевидно, более правильно говорить о преобладающей роли одного из двух процессов (6) или (7) в определенном интервале температур.

Установлено, что донорами дихлорсилилена помимо трихлорсилана являются также некоторые органохлоркремнийгидриды, причем интересно, что пиролиз их может протекать по двум направлениям<sup>70</sup>:



где  $\text{R} = \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$

Схема (10) хорошо подтверждается образованием соответствующих количеств нафталина, бензола и метана. Следует отметить, что с повышением температуры реакционной зоны с 640 до 690° в большей степени пиролиз проходит по схеме (10). Аналогичный механизм пиролиза (реакции (9) и (10)) предложен для метилсилана<sup>75</sup>:



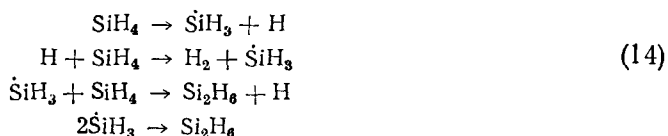
По другим данным<sup>76</sup> разложение метилсилана не сопровождается образованием  $\ddot{\text{Si}}\text{H}_2$ . В работе<sup>77</sup> среди продуктов реакции не обнаружен метан. Очевидно, для уточнения механизма пиролиза метилсилана требуются более детальные исследования. Но во всех случаях отмечается одновременное протекание реакции с образованием силильного радикала (типа (7) или (8)). Протекание радикальных реакций значительно усложняет процессы пиролиза с использованием кремнийгидридов и является существенным недостатком их как доноров силиленов.

В литературе имеются сведения, что промежуточное образование силиленов наблюдается также при пиролизе тетрагалогенсиланов и силана:



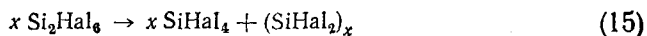
Реакция (13) имеет место для  $\text{X}=\text{Cl}$ <sup>24</sup>,  $\text{I}$ <sup>39</sup> при 900°С и для  $\text{X}=\text{H}$ <sup>78, 79</sup> при 400°С.

Несмотря на то что пиролиз силана давно и достаточно глубоко изучался<sup>78</sup>, в настоящее время нет единой точки зрения на механизм начальной стадии его разложения — одни авторы<sup>78, 79</sup> предлагают схему с образованием силилена (13), другие<sup>77</sup> — радикально-цепной механизм (14):



Аргументы для обеих точек зрения зависят только от надежности термодинамической информации; но, как справедливо отмечено в<sup>79</sup>, разброс существующих величин энергий диссоциации связей  $\text{H}-\text{SiH}_3$  и  $\text{H}_2\text{Si}-\text{SiH}_3$  значительно больше, чем ожидаемые различия в энергиях активации реакций (13) и (14). Противоречивость сведений по этому вопросу еще не позволяет сделать здесь достаточно определенные выводы. Однако на основании последних расчетов абсолютной энтропии образования силилена и силильного радикала предпочтение отдается реакции (13)<sup>80</sup>.

Эффективным методом генерирования неорганических силиленов оказался термический распад полисиланов и их галогенпроизводных. Разложение гексагалогендисиланов, которое Фридель и Ладенбург наблюдали еще в 1880 г.<sup>81</sup>, не получило должного внимания вплоть до наших дней.



где  $\text{Hal}=\text{I}$ <sup>81-83</sup>,  $\text{Cl}$ <sup>83</sup>,  $\text{Br}$ <sup>83</sup>.

Предположение о промежуточном образовании дигалогенсилиленов в реакции (15) было высказано около десяти лет назад<sup>84</sup> и неоднократно цитировалось<sup>2, 76, 85</sup>, тем не менее механизм ее оставался неясным до последнего времени. Ранее считалось, что гексахлордисилан способен при пиролизе распадаться по гомолитической схеме, а образование ди-хлорсилана объяснялось рекомбинацией двух трихлорсилильных радикалов<sup>84, 86</sup>:



Только совсем недавно предпринята интересная попытка предсказать направление пиролиза дисиланов<sup>76</sup>, в том числе и гексахлордисилана, и высказано предположение о карбеноидном механизме термической диссоциации гексахлордисилана:

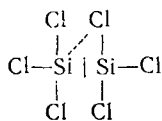


Исследование кинетики термического разложения гексахлордисилана в струевых условиях в кварцевом реакторе в интервале температур 360—420°С позволило установить, что разложение его хорошо описывается уравнением первого порядка с  $E_a = 49,6 \pm 1,2$  ккал/моль и  $\lg A$  (сек<sup>-1</sup>) =  $13,8 \pm 0,36$ . Тепловые эффекты реакций (16) и (18) соответственно равны  $77 \pm 5$  и  $48 \pm 5$  ккал/моль<sup>87</sup>. Используя эти данные, можно ориентировочно определить, что для преимущественного протекания реакции (18) необходимо, чтобы энергия активации ее обратной реакции:

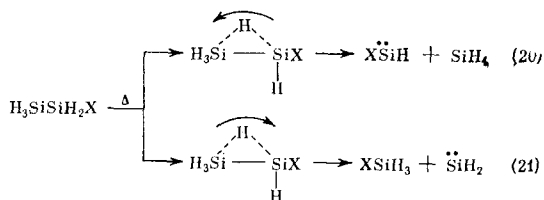


не превышала бы величины 27—28 ккал/моль. Так как эта величина не определялась, но известно, что реакция (19) быстро протекает и в газовой фазе и при соконденсации, можно с большей степенью достоверности принять реакцию (18) за первичную реакцию разложения гексахлордисилана.

Прямым подтверждением этому служат полученные недавно результаты спектроскопического исследования первичных продуктов пиролиза гексахлордисилана методом матричной изоляции<sup>88</sup>. Диссоциация  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  в описанных условиях протекает при температурах 600—650°. Продуктами реакции являются только четыреххлористый кремний и дихлорсилилен. Эти результаты позволяют сделать окончательный вывод, что пиролиз гексахлордисилана (а также и высших перхлорполисиланов)<sup>89-91</sup> является примером реакции  $\alpha$ -элиминирования и включает в себя атаку атома хлора, связанного с одним атомом кремния, на соседний атом кремния с образованием «мостикового» хлора:



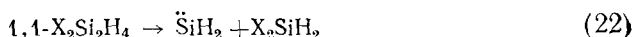
Сравнительно хорошо изучены процессы пиролиза высших силанов, и к настоящему времени достоверно установлено, что дисилан и многие замещенные дисиланы являются хорошими источниками силилена и замещенных силиленов. Для соединений  $\text{H}_5\text{Si}_2\text{X}$  направление разложения представляется двумя путями внутримолекулярного 1,2-перехода водорода:



где  $\text{X} = \text{H}$ <sup>93-97</sup>,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ <sup>98</sup> или  $\text{CH}_3$ <sup>99</sup>.

На основании последних кинетических исследований предполагается, что пиролиз трисилана также протекает двояко (уравнения (20) и (21)), с образованием силилена и силсилсилана ( $\text{H}\ddot{\text{Si}}\text{SiH}_3$ )<sup>100</sup>.

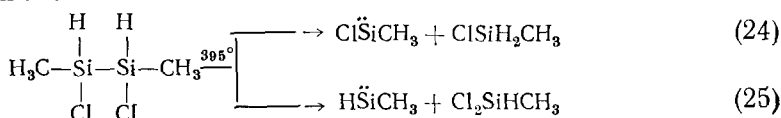
Для дизамещенных дисиланов найдены аналогичные два способа разложения, причем 1,2-перехода атомов X не наблюдалось:



где  $\text{X} = \text{Cl}$ <sup>98</sup> и  $\text{CH}_3$ <sup>99</sup>.

Для дигалогендисиланов реакция (23) менее благоприятна, а для 1,1-дифтордисилана вообще наблюдается только путь (22)<sup>98</sup>.

Интересны результаты разложения *сим*- $\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ , (уравнения (24) и (25)), которые предполагают, что все же возможен 1,2-переход атома Cl в тех случаях, когда последний и H-атом находятся в идентичном окружении<sup>98</sup>:

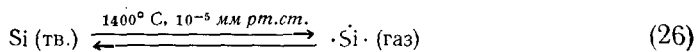


Соотношение долей реакций (24) и (25) равно 4 : 1.

## 2. Процессы при низком давлении системы

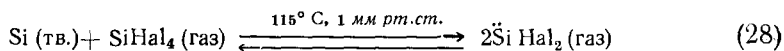
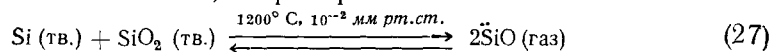
Исследование таких процессов за последние 15 лет получило значительное развитие, так как они дают возможность при высокой температуре получать нестабильные или высокореакционные газообразные атомные и молекулярные частицы. Проведение процессов при низком давлении позволяет свести к минимуму число соударений частиц и столкновений их со стенками. Среди последних достижений следует особо выделить следующие процессы получения неорганических силиленов в вакууме:

а) испарение металлов, например:



с последующим внедрением атомов в связи  $\text{Si}-\text{X}$ ;

б) методы восстановления, например:



в) термическое разложение галогенсиланов.

Методы а и б предусматривают возможность выделения образующихся силиленов конденсацией при глубоком охлаждении (до  $-196^\circ \text{C}$ ), а также изучения их химических свойств путем соконденсации с другими соединениями<sup>3-6, 9, 101</sup>.

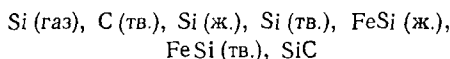
## а) Испарение кремния

В 1967 г. Скелл опубликовал работу, посвященную химии атомарного кремния<sup>102</sup>. Почти одновременно появилось еще одно сообщение о высокой реакционной способности атомарного кремния<sup>3</sup>. До этого в литературе сообщалось только о молекулярном составе паров кремния<sup>103</sup>. Авторами<sup>3, 102</sup> была найдена возможность при низком давлении изолировать из горячей зоны чрезвычайно реакционноспособные атомы, которые можно получать в условиях реакции (26) либо термическим испарением кремния<sup>102, 104</sup>, либо путем бомбардировки кремния электронами<sup>5, 101, 104–106</sup>. При этом газообразный кремний содержит намного меньше полимерных частиц, чем пары углерода<sup>107</sup>; преобладающими частицами при низком давлении являются атомы кремния<sup>5</sup>.

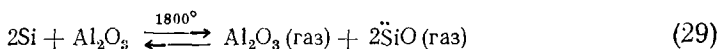
## б) Реакции восстановления

Этот метод наиболее удобен для получения высокореакционноспособного силилена—монооксида кремния ( $\ddot{\text{SiO}}$ ). Так же, как и атомы кремния, ее можно изолировать только при очень низком давлении.

Образование газообразной  $\ddot{\text{SiO}}$  в качестве промежуточного продукта при восстановлении двуоксида кремния известно уже давно<sup>108–118</sup>. Было найдено, что восстановители по активности располагаются в убывающей последовательности<sup>116, 117</sup>:

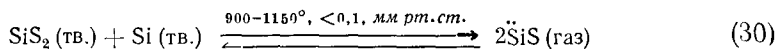


Сообщается об образовании монооксида кремния и при восстановлении двуоксида кремния водородом<sup>119, 121</sup>. Моноокись кремния образуется также при нагревании кремния с окисляющим агентом<sup>122, 123</sup> типа окислов металлов, например, по реакции:



а также при нагревании одной двуоксида кремния выше 1600 К<sup>124–127</sup>. Но лучшим препаративным методом является восстановление чистой  $\text{SiO}_2$  (99,7%) чистым кремнием (99,8%) по реакции (27)<sup>9, 118, 125, 127–129</sup>. Интересно, что газообразную моноокись кремния для препаративных целей можно получать при нагревании «твердой  $\text{SiO}$ » в вакууме<sup>9, 130, 131</sup>, при этом содержание димера всего 0,1%.

Технические трудности поддержания достаточно низкого давления в высокотемпературной системе и явились причиной того, что давно известная газообразная молекула  $\ddot{\text{SiO}}$  до недавнего времени<sup>9, 130, 131</sup> в дальнейших реакциях не использовалась. К этому же типу реакций относится и получение монотиооксида кремния<sup>132–134</sup>:



Намного легче получать и изолировать в описываемых условиях дигалогенсилилены<sup>3</sup>. В условиях реакции (28) ранее были получены все дигалогенсилилены, но  $\ddot{\text{SiBr}}_2$ <sup>135–137</sup>,  $\ddot{\text{SiI}}_2$ <sup>136, 138</sup> и  $\ddot{\text{SiCl}}_2$ <sup>136, 139</sup> менее стабильны, чем  $\ddot{\text{SiF}}_2$ <sup>136</sup>. Показано, что этим методом нельзя эффективно получить диодосилилен<sup>138</sup>. Его полимер был получен с выходом ~1%



при температуре 800—900°С. Фактически ранние сообщения о получении дифторсилилена также касались полимерного  $(\text{—SiF}_2\text{—})_n$ <sup>136, 140</sup>.

Создание Тимзом в последние годы подходящей аппаратуры<sup>3, 6, 101</sup>, предусматривающей быстрое отсасывание дигалогенсилиленов в область с давлением порядка  $10^{-5}$  мм рт. ст., позволяет избежать газофазную полимеризацию дихлор- и дибромсилиленов, предотвратить их реакции с соответствующими тетрагалогенидами кремния и, таким образом, получать их с высоким выходом (95 и 80% соответственно)<sup>101, 141–143</sup>. Дифторсилилен вследствие своей повышенной стабильности может получаться в более грубых приборах, чем аппаратура Тимза<sup>3, 144</sup> с достаточно высоким выходом (до 65%) при остаточном давлении 0,1—0,2 мм рт. ст.<sup>145–147</sup>.

### в) Термическое разложение галогенсиланов

Термические способы получения неорганических силиленов в вакууме не получили такого развития, как аналогичные им способы при атмосферном давлении (см. выше); тем не менее имеется указание, что термическое разложение гексафтордисилана<sup>148</sup> (реакция (15)) в высоком вакууме является лучшим методом генерирования дифторсилилена. По мнению авторов, данный метод позволяет получить  $\text{SiF}_2$ , полностью свободный от кислорода.

Мало изучен пиролиз в вакууме тетрагалогенсиланов —  $\text{SiBr}_4$ <sup>149</sup> и  $\text{SiI}_4$ <sup>138, 149</sup>, который рассматривался только как метод получения полимера  $(\text{—SiHal}_2\text{—})_x$ . Препаративного значения с точки зрения генерирования силиленов эти реакции, очевидно, иметь не могут.

### Б. Органические силилены

Из-за отсутствия удобного метода получения силилены с органическими заместителями до сравнительно недавнего времени оставались мало изученными. Значительное развитие химия органосилиленов получила в последние 10 лет. К настоящему времени имеется несколько методов их получения.

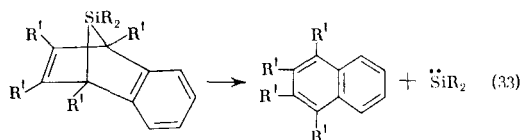
#### 1. Восстановление диалкилдихлорсиланов металлами

Анализ работ, связанных с изучением реакций диалкилдихлорсиланов с металлами, показывает, что сведения о возможном образовании силиленов в этой реакции довольно противоречивы. Скелл и Гольдштейн<sup>150, 151</sup> получили убедительное доказательство образования диметилсилилена при взаимодействии диметилдихлорсилана с калием в газовой фазе ( $t=260\text{—}280^\circ$ ), осуществив перехват  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  триметилсиланом.

Однако аналогичное образование силилена в конденсированной фазе однозначно не установлено<sup>152, 153</sup>. Несмотря на то что реакция диметилдихлорсилана с литием<sup>154</sup> также согласуется с предположением о промежуточном образовании  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , убедительных доказательств этого до сих пор не получено. В связи с тем что выходы продуктов реакции при использовании рассматриваемого источника силиленов очень низки (2—10%) и в настоящее время имеются более удобные методы генерирования органических силиленов, реакция щелочных металлов с диалкилдихлорсиланами в растворителях не получила практического значения для исследования силиленов.

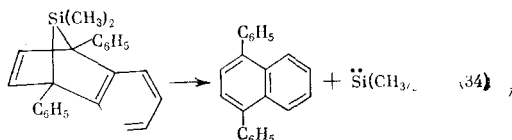
## 2. Термолиз 7-силанорборнадиенов

Этот метод, предложенный в 1964 г. Гилманом с сотр.<sup>155, 156</sup>, широко используется в препаративных целях для получения диметил- и дифенил-силиленов:



где  $R' = C_6H_5$ ;  $R = CH_3, C_6H_5$

Заслуживает также внимания превращение дизамещенного 7-силанорборнадиена, дающее при низких температурах  $\ddot{Si}(CH_3)_2$ <sup>157</sup>:

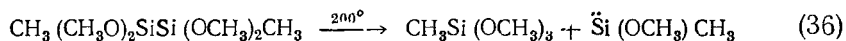
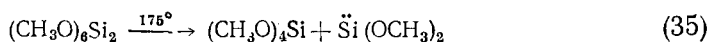


Данный метод сочетает использование мягких условий процесса с образованием наименее реакционноспособных побочных продуктов.

Были предприняты попытки использовать для тех же целей аддукт 1,1-диметил-2,5-дифенил-1-силациклопентадиена с толаном<sup>157</sup>. Однако указанный аддукт не только элиминирует диметилсилилен, но также одновременно подвергается диссоциации.

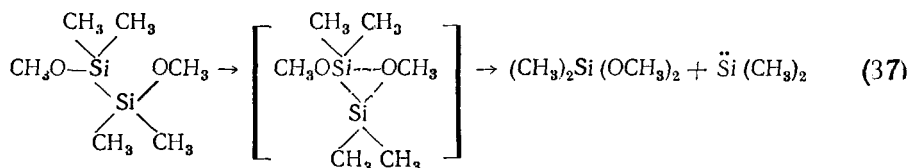
## 3. Термическое разложение полисилианов

Исследования Этвелла и сотр. показали, что наиболее удобным и достаточно общим источником органических силиленов является термолиз алкоксиметилполисилианов<sup>2, 158-162</sup>, например:



Отмечено, что с ростом числа алкоксигрупп термолиз проходит при более низких температурах. Эти реакции можно проводить и в газовой фазе. С разработкой данного метода органические силилены стали доступными и послужили объектами многих интересных исследований.

Термолиз алкоксиполисилианов является типичным примером  $\alpha$ -элиминирования:



Сообщалось, что замещенные дисиланы  $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{X}$ , где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{OC}_6\text{H}_5$  и  $\text{C}_6\text{H}_5$ , подвергаются аналогичным реакциям<sup>163</sup>, причем

интересно, что пентаметилдисилан также, по-видимому, является хорошим донором  $\ddot{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2$ .

Можно ожидать, что все метилдисиланы  $(\text{CH}_3)_{6-x}\text{Si}_2\text{H}_x$ , где  $x=1-6$ , а возможно, и подобные алкилполисиланы разлагаются термически на силилен и силан<sup>76</sup> путем рассмотренного выше внутримолекулярного перехода H-атома.

Пиролиз циклических и линейных полимеров общей формулы  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n$ , где  $n>3$ , также приводит к образованию диметилсилилена<sup>152, 164</sup>. Однако выход его аддуктов с различными перехватчиками невысок (1—6%)<sup>4, 164</sup>.

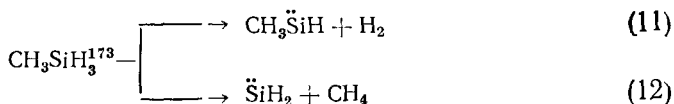
## 2. Другие источники энергии в реакциях получения силиленов

### А. Тихий электрический разряд

При электрическом разряде через пары силана и некоторых его производных наблюдалось<sup>165-173</sup> образование силиленов, механизм которого, как предполагается, описывается уравнениями, аналогичными рассмотренным выше:



где  $\text{X}=\text{Cl}$ <sup>167-169</sup>,  $\text{F}$ <sup>170, 171</sup>,  $\text{H}$ <sup>165, 169, 172</sup>

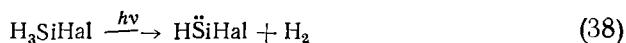


Вместе с тем разложение под действием электрического разряда является процессом более сложным, нежели пиролиз, так как сопровождается образованием различных заряженных и нейтральных частиц.

Препаративного значения этот метод не нашел; он применялся только для спектральных исследований.

### Б. Фотолиз

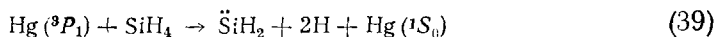
В последние годы значительное развитие получил фотохимический метод генерирования силиленов. В этой области продолжались поиски удобных источников силиленов как для спектральных исследований, так и для препаративного использования. Из числа изученных соединений широкое применение нашли различные кремнийгидриды, связи  $\text{Si}-\text{H}$  которых легко фотодиссоциируют. Импульсный фотолиз галогенсиланов оказался перспективным для получения высокоразрешенных спектров поглощения галогенсилиленов. Образование их, очевидно, обусловлено следующей фотореакцией:



где  $\text{Hal}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ <sup>174</sup> и  $\text{I}$ <sup>175</sup>

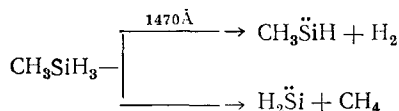
Аналогично идентифицирован  $\ddot{\text{Si}}\text{H}_2$ , полученный при фотохимическом разложении силана<sup>176-178</sup>. В случае вакуумного УФ-фотолиза<sup>178</sup> силана процесс приводит к образованию помимо силилена силильных радикалов и атомов кремния.

Сенсибилизированный ртутью фотораспад силана, очевидно, включает в виде первоначальных процессов образование силильного радикала и атомов кремния наряду с образованием силилена по реакции (39)<sup>179-182</sup>:



Интересно, однако, отметить, что все метилсиланы в тех же условиях способны распадаться по радикальной схеме путем разрыва одной связи Si—H<sup>181, 182</sup>, а силильные радикалы лишь в незначительной степени диспропорционируют с образованием силиленов.

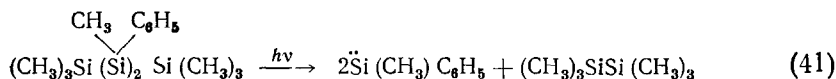
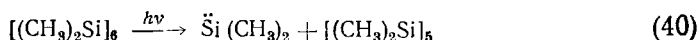
Фотолиз алкилсиланов под действием вакуумного ультрафиолета протекает по механизму молекулярного элиминирования и, таким образом, представляет собой удобный источник генерирования силиленов по реакциям, аналогичным (11) и (12)<sup>183-185</sup>:



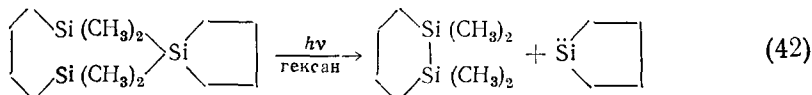
Аналогично, хотя и менее эффективно, происходит фотораспад диметил- и триметилсиланов<sup>186</sup>.

Хорошим способом получения дихлор-<sup>187</sup> и дифторсилилена<sup>188</sup> для спектроскопических исследований является вакуумный УФ-фотолиз дихлор- и дифторсиланов. Предполагается, что  $\ddot{\text{Si}}\text{F}_2$ , полученный этим методом, чище, чем в методе Тимза<sup>145</sup>.

Фотохимический метод может быть применен и для получения силиленов с органическими заместителями. Интересные возможности в направленной синтезе таких силиленов открывает фотолиз замещенных циклических<sup>189-191</sup> или линейных<sup>191-195</sup> полисиланов, например:



Весьма перспективен способ получения силиленов с различными заместителями путем модифицирования природы заместителя центрального атома кремния 1,2,3-трисилациклогептана<sup>195</sup>, который дает возможность получить новые необычные силилены, например циклический из спиротрисилана:



### В. Ядерные реакции

Наряду с вышеуказанными методами, большое значение приобретает недавно разработанный способ получения силиленов с радиоактивным изотопом кремния  $^{31}\text{Si}$ . Возникающие при ядерной реакции  $^{31}\text{P}(n, p)^{31}\text{Si}$  (при бомбардировке быстрыми нейтронами фосфорсодержащего соединения) атомы кремния  $^{31}\text{Si}$  ( $\tau_{1/2} = 2,62$  час) достигают энергетической области химических реакций в качестве нейтральных частиц

и, по-видимому, при взаимодействии с фосфином<sup>196-202</sup> или силаном<sup>196-198, 200</sup> образуют силилены:



Аналогичным образом атомы кремния  $^{31}\text{Si}$  могут взаимодействовать с трехфтористым фосфором с образованием дифторсилилена<sup>203</sup>:



Использование этого метода позволило совсем недавно показать, что  $^{31}\text{Si}\text{H}_2$  на 80% триплетный<sup>199, 202</sup>.

### III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИЛЕНОВ

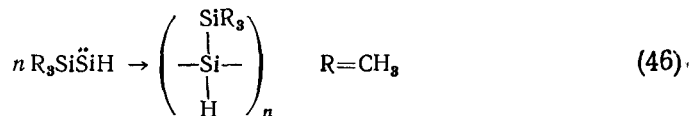
Прежде чем приступить к обсуждению химических свойств силиленов, следует отметить большое количество экспериментальных данных о физических свойствах силиленов. Наибольшее внимание исследователей в этой области в последнее пятилетие уделено определению молекулярных параметров частиц, знание которых необходимо для предсказания их химических свойств. Результаты таких исследований нашли отражение в недавно опубликованных обзорах<sup>14, 204</sup> и статьях<sup>205-208</sup>.

Рассмотрение химии силиленов мы будем проводить по трем характерным направлениям их межмолекулярных реакций — полимеризации, внедрения в простые связи и присоединения к кратным связям. Следует сразу заметить, что, поскольку данные о механизме внедрения силиленов в простые связи отсутствуют, суждения о характере реакций внедрения основываются главным образом на структуре конечных продуктов, и поэтому зачастую носят условный характер.

Межмолекулярные реакции для большинства силиленов могут протекать при повышенных температурах (как в газовой, так и в жидкой фазе) и при низких температурах при соконденсации с перехватчиками. И только для дифторсилилена большинство реакций имеют мало общего с реакциями других силиленов. Повышенная по сравнению с другими силиленами стабильность  $\ddot{\text{Si}}\text{F}_2$  в газовой фазе<sup>145, 146, 209-211</sup> сделала его удобным объектом исследования. Известно, что, за редким исключением<sup>140, 144, 209</sup>, дифторсилилен инертен в газовой фазе<sup>4, 146, 209</sup>. В силу этого, а также потому, что химия его неоднократно обсуждалась<sup>4, 6, 8, 9, 212</sup>, в настоящем обзоре ей уделено меньше внимания.

#### 1. Полимеризация

В отсутствие активных перехватчиков силилены полимеризуются с образованием полисиланов:



Это свойство характерно для любых силиленов, т. е. при  $\text{X}=\text{Cl}$ <sup>22, 44, 83, 139, 144, 142, 149, 187</sup>,  $\text{Br}$ <sup>83, 135, 137, 149</sup>,  $\text{H}$ <sup>79, 93, 95, 166</sup>,  $\text{I}$ <sup>27, 81, 82, 138, 149, 213</sup>,  $\text{CH}_3$ <sup>150, 154, 155, 182, 184, 190</sup> и др.

Дифторсилилен не образует полимеров в газовой фазе. Реакционная способность его значительно увеличивается при соконденсации с другими реагентами при температуре жидкого азота ( $-196^\circ\text{C}$ )<sup>4, 146, 209, 212, 214-221</sup>. Этот необычный эффект, возможно, обусловлен ступенчатой полимеризацией дифторсилилена. В конденсированной фазе  $\text{SiF}_2$  полимеризуется с образованием дирадикалов типа  $\text{SiF}_2 - (\text{SiF}_2)_n - \text{SiF}_2$  (где  $n=0, 1, 2, \dots$ ), и именно они являются реакционноспособными частицами<sup>4, 146, 222-230</sup>. Опыты в матрице аргона показали, что полимеризация начинается при  $\sim 35\text{ K}$ <sup>146, 224</sup>.

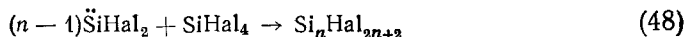
Очень реакционноспособный силилен — моноокись кремния — быстро полимеризуется даже при  $30\text{ K}$ <sup>130, 233</sup>, образуя димеры и высшие олигомеры с мостиковым атомом кислорода<sup>9, 130</sup>. Вследствие указанных выше причин реакции  $\text{SiF}_2$  и  $\text{SiO}$  с акцепторами в отличие от других силиленов изучают исключительно методом соконденсации.

## 2. Реакции внедрения в простые связи

До недавнего времени достоверно установленной считалась способность силиленов к образованию продуктов внедрения только в связи  $\text{Si}-\text{H}$ ,  $\text{Эл}-\text{Hal}$  ( $\text{Эл}=\text{Si}, \text{P}, \text{B}, \text{C}$ ),  $\text{Si}-\text{O}$  и  $\text{Si}-\text{N}$ <sup>2, 76, 229</sup>. За последнее время исследование реакций внедрения получили широкое развитие, что способствует расширению сложившихся представлений о синтетических возможностях силиленов. Поэтому в данном разделе наряду с изложением известных общих реакций силиленов больше внимания будет уделено новым сведениям об их свойствах.

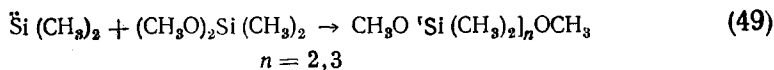
### Внедрение силиленов в связи $\text{Si}-\text{X}$ ( $\text{X}=\text{Hal}, \text{OCH}_3$ )

Уже давно известно образование пергалогенполисилианов как продуктов термического взаимодействия тетрагалогенсиланов с кремнием (реакция (1)), протекающего с образованием дигалогенсилиленов и, очевидно, с последующим внедрением их в связь  $\text{Si}-\text{Hal}$ :



Эти реакции протекают в газовой<sup>24, 35, 44</sup> и в жидкой фазе<sup>5, 6</sup> и хорошо изучены; на их основе получен ряд пергалогенполисилианов, где  $n=2-6$  для  $\text{Hal}=\text{Cl}$ <sup>136, 139</sup> и  $n=2-5$  для  $\text{Hal}=\text{Br}$ <sup>136</sup>. Хорошо изучены и реакции органосилиленов с алкоксиполисиланами<sup>2, 158, 160</sup>. Образование продуктов ряда  $\text{CH}_3\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n\text{OCH}_3$  при термоллизе *симм*-диметокситетраметилдисиана объясняется внедрением диметилсилилена в связь  $\text{Si}-\text{O}$ , а не в связь  $\text{Si}-\text{Si}$ <sup>2, 161, 162</sup>. Аналогично и диметилсилилен, полученный фотолизом, не внедряется в связь  $\text{Si}-\text{Si}$  1,2-диэтилтетраметилдисиана<sup>163</sup>.

Некоторые появившиеся недавно работы предполагают возможность внедрения в связь  $\text{Si}-\text{Si}$  для  $\text{SiH}_2$ <sup>95, 100, 198</sup>; тем не менее убедительного подтверждения этому для других силиленов не имеется. Интересно, что внедрение органических силиленов (полученных термоллизом алкоксиполисилианов) в связь  $\text{Si}-\text{O}$  алкоксимоносилана не конкурирует с аналогичным внедрением в алкоксиполисилан<sup>161</sup>. Однако в отсутствие алкоксиполисилианов реакция генерируемого фотолитически  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  с диметилдиметоксисиланом<sup>160</sup> протекает с образованием (с хорошим выходом) продуктов внедрения в связь  $\text{Si}-\text{O}$ :

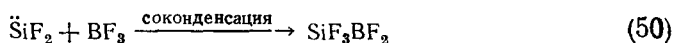


При соконденсации дифторсилилена с триметилметоксисиланом также предполагается внедрение в связь Si—O, но начальный продукт реакции —  $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiF}_2\text{OCH}_3$  не выделен, по-видимому, из-за его дальнейших превращений<sup>228</sup>.

Таким образом, хотя рассмотренная реакция внедрения в связи Si—X (X=Hal, O) является довольно общей для всех силиленов, в основном сопутствующей их образованию, требуются дальнейшие исследования ее для объяснения различной реакционной способности этих связей.

*Внедрение в связи Эл—Hal (Эл=В, Р, С; Hal=F, Cl)*

К этому типу реакций относится одна из первых излученных реакций силиленов — взаимодействие  $\ddot{\text{SiF}}_2$  с трехфтористым бором<sup>209, 222, 224, 231</sup>. Было установлено, что реакция не идет в газовой фазе, а в конденсированной (при последовательной конденсации вначале трехфтористого бора, а затем дифторсилилена) происходит образование ряда соединений формулы  $\text{SiF}_3(\text{SiF}_2)_n\text{BF}_2$  ( $n=1-4$ ) с общим выходом 10—20%. Долгое время среди образующихся перфторборсиланов не был обнаружен простейший член с  $n=1$ . Дифтор (трифторсилил)боран был выделен совсем недавно при одновременной конденсации реагентов<sup>232</sup>:



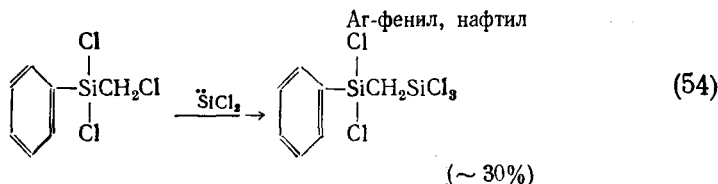
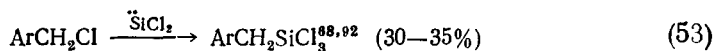
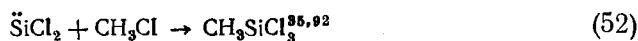
причем более высокий выход его наблюдается в том случае, когда  $\ddot{\text{SiF}}_2$  получают пропусканием четырехфтористого кремния над карбидом кремния при температуре 1850°С. Предполагается, что в этих условиях наряду с долгоживущими частицами  $\ddot{\text{SiF}}_2$  образуются и короткоживущие (возможно, возбужденная форма).

Взаимодействие  $\ddot{\text{SiCl}}_2$ , получаемого по реакции  $\text{Si} + \text{SiCl}_4$  (см. реакцию (28)), со связями Эл—Cl (Эл=В, Р, С)<sup>141, 142</sup> предложено в качестве общего метода синтеза соединений со связью Эл—SiCl<sub>2</sub><sup>234-236</sup>, например:



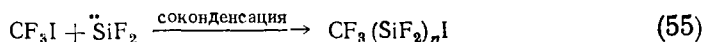
Во всех известных экспериментах такого рода выходы довольно низки (~10%). Аналогичное взаимодействие  $\ddot{\text{SiBr}}_2$  с  $\text{BF}_3$  осложняется обменом галогенов<sup>2</sup>.

Значительный препаративный интерес представляют газофазные реакции дихлорсилилена со связью C—Cl органических галогенидов:



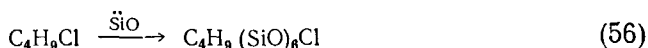
На первый взгляд взаимодействие  $\ddot{\text{SiF}}_2$  с иодтрифторметаном<sup>237-239</sup> также приводит к продукту внедрения в связь C—F (главным продуктом

является соединение с  $n=1$ ):

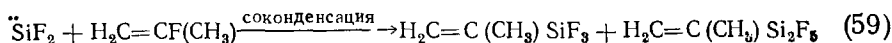
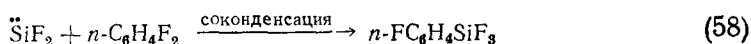
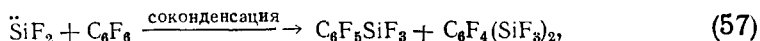


Но получение кроме этого еще двух видов соединений предполагает более сложный механизм с образованием на первой стадии радикала  $\dot{\text{SiF}}_2\text{I}$  и с последующими его превращениями.

Результаты исследования реакции монооксида кремния с 1-бром- или 1-хлорбутанами и бром- или хлорбензолами позволили предположить, что основной реакцией является внедрение в связь  $\text{C}-\text{Hal}$ <sup>9</sup>:



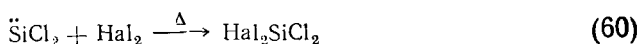
Однако продукт реакции мономерной монооксида кремния не обнаружен. Возможность протекания рассматриваемой реакции для дифторсилилена может быть продемонстрирована взаимодействием со фторпроизводными бензола<sup>216</sup> и алкенов<sup>217, 218</sup>:



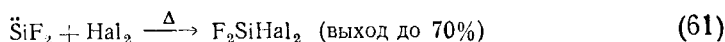
Предполагается, что атакующей частицей является дифторсилилен в мономерной форме. Таким образом, когда соединение содержит связь  $\text{C}-\text{F}$ , последняя атакуется, очевидно, мономерным  $\ddot{\text{SiF}}_2$  с образованием  $\text{SiF}_3$ -группы предпочтительнее, чем связь  $\text{C}=\text{C}$ .

*Внедрение в молекулы галогенов, хлористого водорода и водорода*

Силилены легко внедряются в связи  $\text{Hal}-\text{Hal}$ <sup>76</sup>:



где  $\text{Hal}=\text{I}, \text{Br}$ <sup>35</sup>,  $\text{Cl}$ <sup>24</sup>.



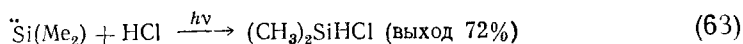
где  $\text{Hal}=\text{Br}, \text{Cl}$ <sup>144</sup> и  $\text{I}$ <sup>144, 240</sup>.

Следует подчеркнуть, что взаимодействие с галогенами (реакция (61)) является пока единственным примером газовой реакции дифторсилилена, причем, по-видимому, в мономерной форме.

Внедрение в связь  $\text{H}-\text{Cl}$  предполагалось еще в 1953 г.<sup>44</sup> и подтверждено позднее<sup>34, 46</sup>:



Типичной является реакция генерируемого фотолитически диметилсилилена<sup>191</sup>:



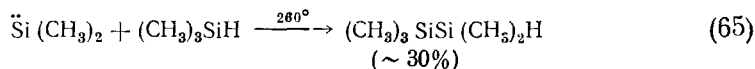
Считается, что  $\ddot{\text{SiCl}}_2$  может внедряться в связи  $\text{H}-\text{H}$ <sup>44</sup>:



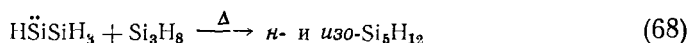
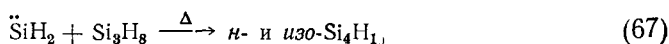
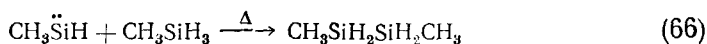


## Внедрение в связи Эл—Н (Эл—Si, Ge, O, N, S)

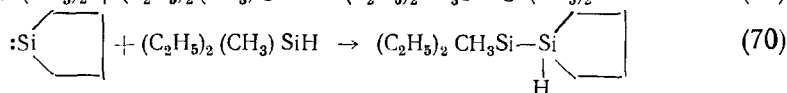
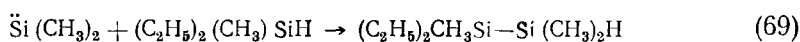
Реакции внедрения силиленов в связи Si—H, впервые наблюдавшие-ся Скеллом и Гольдштейном<sup>150, 151</sup>:



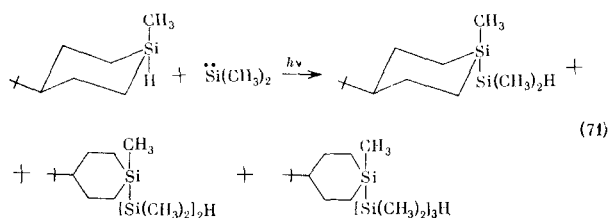
широко используются как для доказательства промежуточного образования различных силиленов, так и для получения новых соединений со связью Si—Si<sup>8, 75, 79, 94–100, 241</sup>, например:



Получающиеся фотохимическим способом органические силилены также легко внедряются в связи Si—H<sup>183–186, 189, 190, 192–194</sup>:



С помощью ЯМР-спектроскопии было показано<sup>242</sup>, что внедрение диметилсилилена в связь Si—H *цис*- или *транс*-1-метил-4-*трет*-бутил-1-силациклогексана происходит, как и в случае дихлоркарбена<sup>243</sup>, *цис*-стереоспецифично:

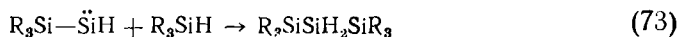


Найденное сохранение конфигурации для реакции внедрения (71), несомненно, связано с трехцентровым механизмом, включающим в себя прямую электрофильную атаку диметилсилилена на связь Si—H.

Полученные термическим испарением атомы кремния (см. реакцию (26)) внедряются в связи Si—H с образованием силиленов<sup>102, 104–106</sup>:

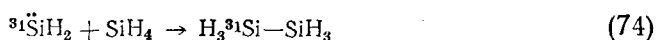


которые в свою очередь подвергаются дальнейшему внедрению:



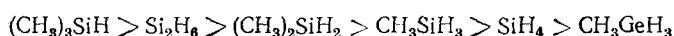
Аналогично и атомы кремния <sup>31</sup>Si (см. реакцию (43)) образуют силилены, которые дальше участвуют во вторичном процессе с образованием

радиоактивных дисилана<sup>196, 197</sup> и трисилана<sup>198</sup>:



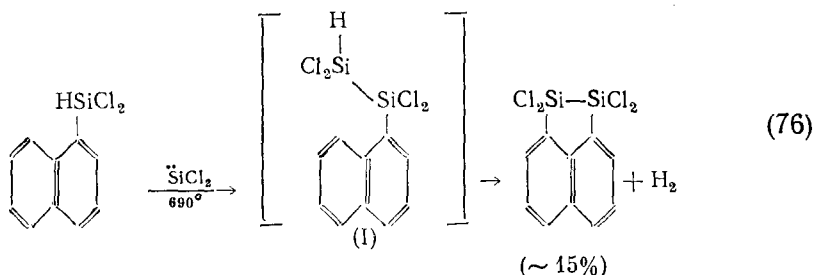
Полученное при этом соотношение трисилана и дисилана позволило авторам предположить конкурирующее внедрение силилена в связи Si—Si<sup>198</sup>. Аналогичное предположение высказано и в работах по изучению пиролиза дисилана<sup>95</sup> и трисилана<sup>100</sup>. Зная об имеющихся данных о различной прочности связей в дисилане и силане<sup>244</sup>, нужно ожидать дальнейших исследований для объяснения наблюдаемого факта.

Наиболее полно изучены реакции внедрения силилена  $\text{SiH}_2$  в связи Si—H. Так, опыты совместного пиролиза дисилана и всех метилзамещенных силанов показали, что  $\text{SiH}_2$ , без сомнения, внедряется исключительно в связи Si—H реагентов<sup>95</sup>. Проведенное измерение относительных скоростей внедрения  $\text{SiH}_2$  в связи Эл—H (где Эл=Si, Ge и P) при температуре 350° показало следующий порядок реакционной способности связей Si—H<sup>100</sup>:



Различия в скоростях внедрения объясняются с точки зрения гидридного характера связей Эл—H (т. е. они коррелируют с величиной отрицательного заряда на атакуемом атоме водорода). Это особенно видно на примере реакции с метилфосфином, где атом водорода имеет положительный заряд и внедрения силилена не наблюдается<sup>100, 244</sup>.

Образование гетероциклического соединения со связью Si—Si—1,1,2-тетрахлор-1,2-дисилааценафтена — при пиролизе трихлорсилана или гексахлордисилана с  $\alpha$ -нафтилдихлорсиланом, по-видимому, протекает по схеме, включающей в себя внутримолекулярную дегидроциклизацию соединения (I) — первичного продукта внедрения дихлорсилилена в связь Si—H<sup>68</sup>:

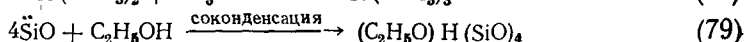
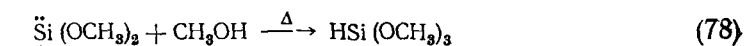


Взаимодействие дифторсилилена с германом привело к образованию продуктов типа  $\text{GeH}_3(\text{SiF}_2)_n\text{H}$ , где  $n=1-3$ <sup>215</sup>. Основное соединение с  $n=1$  можно представить как продукт внедрения мономерного  $\text{SiF}_2$  в связь Ge—H:

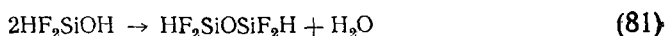


Наряду с этим высказано предположение, что герман атакует силиленовые цепочки в  $\text{SiF}_2(\text{SiF}_2)_n\text{SiF}_2$ , отрывая фрагменты, содержащие 1, 2 и 3 атома кремния.

Менее изучены реакции силиленов со связями Эл—Н, где Эл=О, N, S. В нескольких работах рассматривалось взаимодействие силиленов со спиртами<sup>9, 161, 245</sup> и водой<sup>9</sup>:



Реакция дифторсилилена с метанолом протекает намного сложнее<sup>245</sup>. Предполагается, что она является реакцией мономерного  $\ddot{\text{Si}}\text{F}_2$  и что происходит его внедрение в связь О—Н; но образующийся продукт далее реагирует с избытком спирта с образованием дифтордиметоксисилана. Наиболее вероятным направлением реакции с водой, по-видимому, также является внедрение мономерного  $\ddot{\text{Si}}\text{F}_2$  с последующей конденсацией образовавшегося соединения:



Полимерные оксиды, как в случае реакции  $\ddot{\text{Si}}\text{F}_2$  с кислородом<sup>4, 222, 246</sup>, в данном случае не образуются, поэтому дирадикалы не включаются в схему механизма реакции.

Взаимодействие монооксида кремния с аммиаком<sup>9</sup> привело к образованию нового соединения примерного состава  $\text{NH}_3(\text{SiO})_4$ .

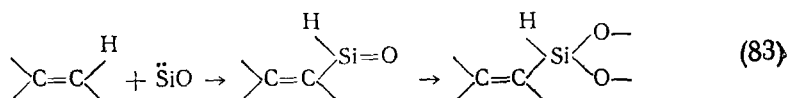
Ранее сообщалось о внедрении  $\ddot{\text{Si}}\text{F}_2$  в связь S—H сероводорода<sup>2</sup>:



Более поздние и детальные исследования<sup>249, 238</sup> показали, что процесс не является одностадийным и нет подтверждения для исключения димеризационной стадии.

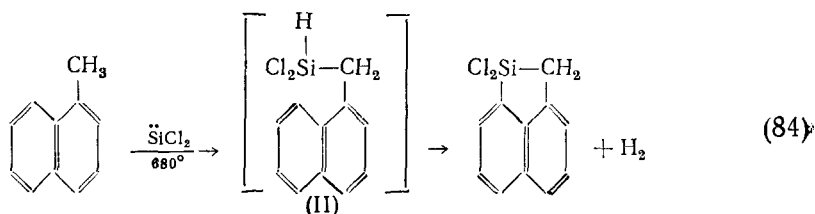
#### Новые реакции внедрения силиленов

Пожалуй, самыми интересными явились результаты исследований, показавшие способность дихлорсилилена<sup>68, 90, 92, 247–249</sup> и монооксида кремния<sup>9, 130</sup> взаимодействовать с разнообразными углерод-водородными связями. Необходимо заметить, что эти реакции, наиболее характерные для карбенов, до недавнего времени совершенно не были известны для силиленов. В реакциях с моноокисью кремния были использованы алканы, антрацен и бензол. Строение полученных соединений во всех случаях отвечает продуктам внедрения в связи С—Н. Кроме того, оказалось, что моноокись кремния наряду с присоединением по кратным связям «внедряется» также в связи С—Н алкенов и алкинов:

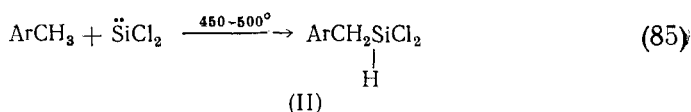


Полученные продукты содержат 2–3 моля монооксида кремния на моль алкена. Таким образом, полимеризация ее, как и в других случаях, очевидно, конкурирует с реакцией с алкеном.

В результате изучения газофазного взаимодействия дихлорсилилена со связями С—Н<sup>68, 90, 92</sup> выяснилось несколько важных обстоятельств. После первых исследований, свидетельствующих о способности  $\ddot{\text{Si}}\text{Cl}_2$  к образованию продуктов внедрения в связи  $\text{C}_{\text{Alk}}\text{—H}$   $\alpha$ -метилнафталина<sup>68</sup>:



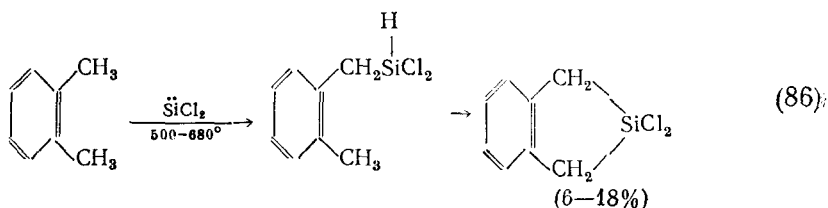
было найдено, что эта реакция является общей для любых метилзамещенных ароматических углеводородов и гетероциклов<sup>91, 92, 247-249</sup>.



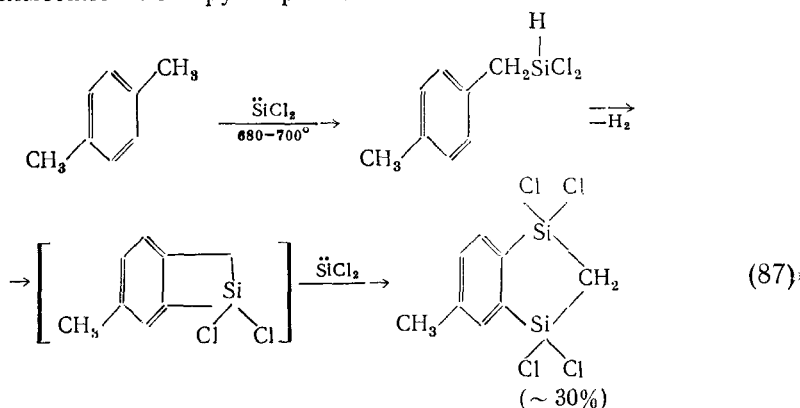
где Ar — фенил, *o*- и *n*-толил, *n*-дифенилил,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтил, 2- и 3-тиенил и т. д.

Отсутствие первичных продуктов внедрения  $\ddot{\text{SiCl}}_2$  (соединений типа (II)) в экспериментах, проводимых при температуре 680°, и низкий выход в условиях реакции (85) обусловлены повышенной склонностью этих соединений к радикальным превращениям<sup>92</sup>.

При наличии в *орто*-положении исходных соединений соответствующего заместителя, взаимодействие дихлорсилилена со связью C—H может сопровождаться последующей внутримолекулярной циклизацией<sup>91, 92</sup>.

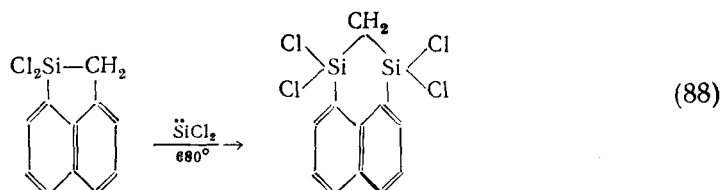


Другой, обнаруженной в этих же реакциях особенностью дихлорсилилена, которая имеет большое препаративное значение, является его способность «внедряться» в связь  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Alk}}$  напряженных циклов<sup>90, 92</sup>, т. е. реакция, на которой основан способ получения гетероциклических соединений с дисилметиленовой группировкой<sup>248, 249</sup>:

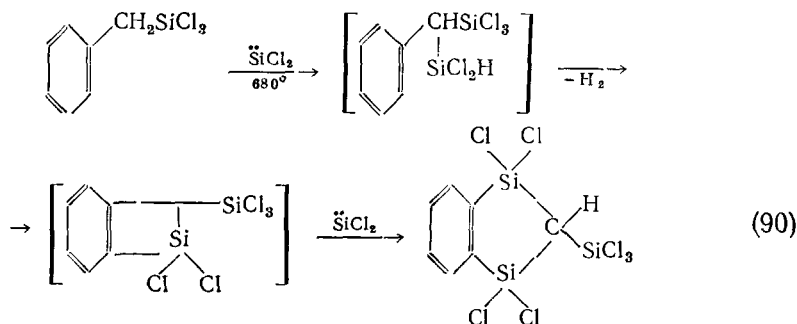
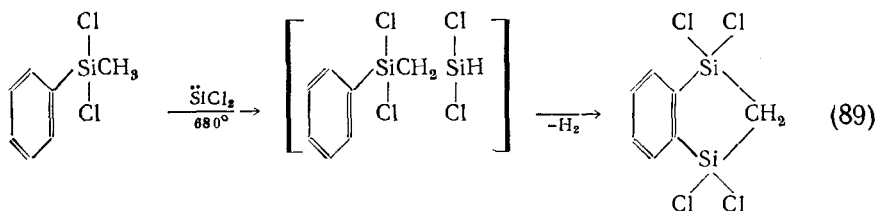


Основанием для такого механизма послужили имеющиеся в литературе данные о необычной прочности связи Si—C в пиролизических синтезах<sup>250</sup>. Кроме того, пиролиз первичных продуктов внедрения (типа

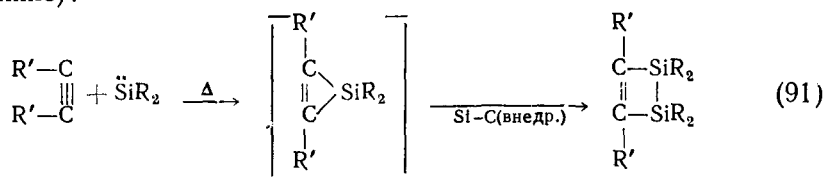
(II)) в присутствии донора дихлорсилилена приводит к этим же гетероциклам<sup>92</sup>. Следует отметить, что такого типа реакция — расширение пятичленного цикла в шестичленный за счет формального внедрения  $\ddot{\text{SiCl}}_2$  в связь  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Alk}}$  наблюдается и в другом случае<sup>68, 92</sup>



Что касается изучения взаимодействия дихлорсилилена с другими связями  $\text{C}-\text{H}$ , то соответствующие исследования только начинаются. В частности, способность  $\ddot{\text{SiCl}}_2$  «внедряться» в связи  $\text{C}-\text{H}$   $\alpha$ -углерода у атома кремния была подтверждена получением соответствующих гетероциклов в результате газозаменных превращений<sup>92, 249</sup>:



Из последних сведений наиболее интересны данные, предполагающие внедрение диметилсилилена<sup>251</sup> и дихлорсилилена<sup>92</sup> в связь  $\text{Si}-\text{C}$  кремнийсодержащего гетероцикла. Такое предположение сделано на основании изучения продуктов реакции силиленов с замещенными ацетиленами. Одним из возможных механизмов образования наблюдаемого четырехчленного гетероцикла со связью  $\text{Si}-\text{Si}$  по аналогии с дихлоркарбеном<sup>252, 253</sup> представляется внедрение  $\ddot{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2$  и  $\ddot{\text{SiCl}}_2$  в связь  $\text{Si}-\text{C}$  силациклопропена, промежуточно образующегося на первой стадии реакции (см. ниже):



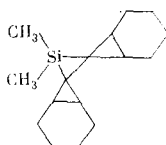
а)  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3^{251}$ ;

б)  $\text{R}=\text{Cl}$ ,  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5^{92}$

Резюмируя изложенное, можно заключить, что исследование реакций внедрения в настоящее время находится в состоянии интенсивного развития. Газофазный метод в этом плане следует рассматривать как один из весьма перспективных и многообещающих методов, широкое использование которого приведет к открытию еще неизвестных свойств силиленов.

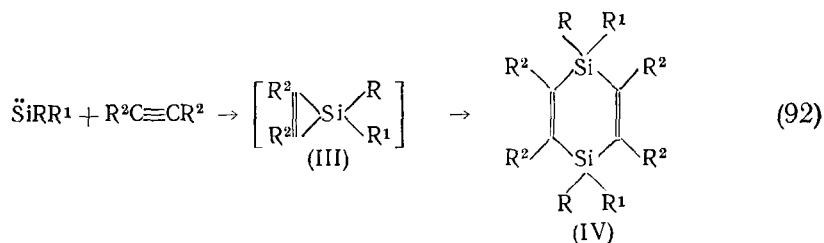
### 3. Присоединение силиленов по кратным связям

Взаимодействие с непредельными соединениями является одной из наиболее характерных реакций силиленов. Ненасыщенные соединения в качестве перехватчиков силиленов представляют особый интерес, так как дают возможность подойти к синтезу ранее неизвестных силиацклопропанов и силиацклопропенов. Все попытки выделить трехчленные гетероциклы с атомом кремния в цикле, которые, очевидно, являются крайне лабильными соединениями, оказались безуспешными<sup>154, 164, 254</sup>. Вероятно, стабилизация таких циклических систем может быть достигнута увеличением степени замещения кольцевых углеродных атомов. Хорошим подтверждением этому является получение металлоорганическим способом первых относительно устойчивых силиацклопропанов<sup>255</sup>, например:



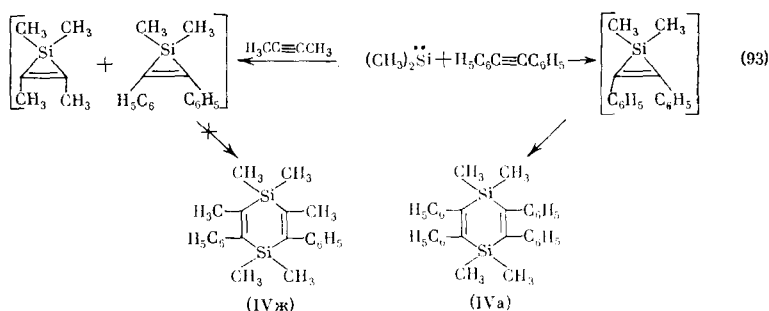
#### Взаимодействие с алкинами

Среди большого числа изученных в качестве «перехватчиков» силиленов непредельных соединений алкины являются наиболее эффективными. В 1961 г. появились сообщения<sup>152, 153</sup> об образовании силиацклопропена в реакции диметилсилилена с дифенилацетиленом. Последующие исследования этой реакции<sup>256-260</sup> показали, что продукт имеет димерное строение и является тетрафенилдисилиацклогексадиеном-2,5 (IVa). С тех пор исследования взаимодействия разнообразных силиленов с алкинами получили широкое развитие, и эта реакция используется как химическое доказательство образования силиленов:

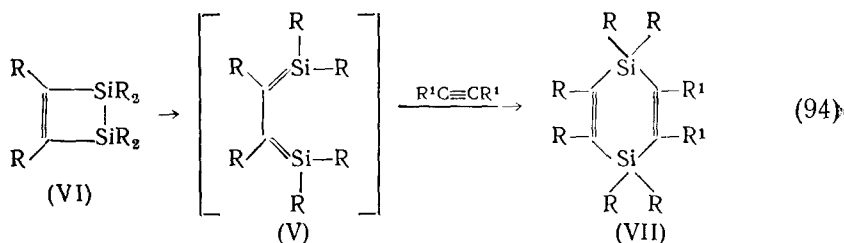


- а)  $\text{R}=\text{R}^1=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>152, 153, 155, 158-160</sup>;
- б)  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^1=\text{OCH}_3$ ,  $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>160, 261</sup>;
- в)  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^1=\text{OCH}_3$ ,  $\text{R}^2=\text{CH}_3$ <sup>261</sup>;
- г)  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^1=\text{OCH}_3$ ,  $\text{R}^2=\text{H}$ <sup>2, 261, 262</sup>;
- д)  $\text{R}=\text{R}^1=\text{Cl}$ ,  $\text{R}^2=\text{H}$ <sup>89-92, 263, 268</sup>;
- е)  $\text{R}=\text{R}^1=\text{Cl}$ ,  $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>89-92, 263, 268</sup>

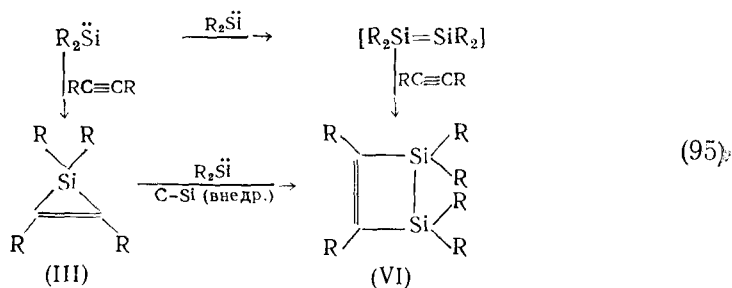
Механизм этой реакции до сих пор неясен. В настоящее время все существующие мнения можно резюмировать следующим образом. Большинство исследователей считают, что первичным актом является присоединение силилена по тройной связи алкина с образованием (III), однако дальнейшая его судьба представляется по-разному. Исследования Этвелла и Вейенберга<sup>159</sup> реакции диметилсилилена со смесью дифенил-ацетилена и бутина-2, которые не привели к 3,5-дифенилзамещенному дисилациклогексадиену (IVж), позволили исключить предлагавшийся ранее механизм  $\pi$ -димеризации соединений (III) из дальнейшего рассмотрения. В качестве возможного они рассмотрели механизм своеобразной димеризации силациклопропена (III) с разрывом связи Si—C:



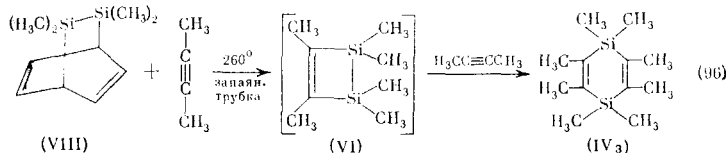
Недавно предложен<sup>264</sup> механизм образования дисилациклогексадиенов, в том числе и типа (VII), через присоединение по Дильс-Альдеру ацетилена к 1,4-дисилабутадиену-1,3 (V):



Диен (V), как предполагается, образуется из 1,2-дисилациклобутена (VI) и для случая  $\text{R} \neq \text{R}'$  это, по мнению авторов, объясняет отсутствие изомера (IVж) в опыте со смешанными ацетиленами. Для образования (VI) существует несколько возможностей: 1) рассмотренное выше (см. стр. 001) внедрение силилена в связь Si—C промежуточного силациклопропена; 2) димеризация силилена, сопровождающаяся присоединением полученного дисилана к ацетилену

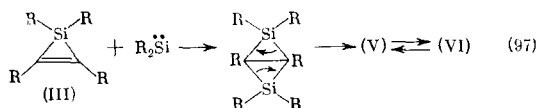


В пользу последнего механизма может свидетельствовать образование дисилациклогексадиена (IVз) с выходом 20% в реакции донора  $[(CH_3)_2Si=Si(CH_3)_2]$  — соединения (VIII) с бутином-2:

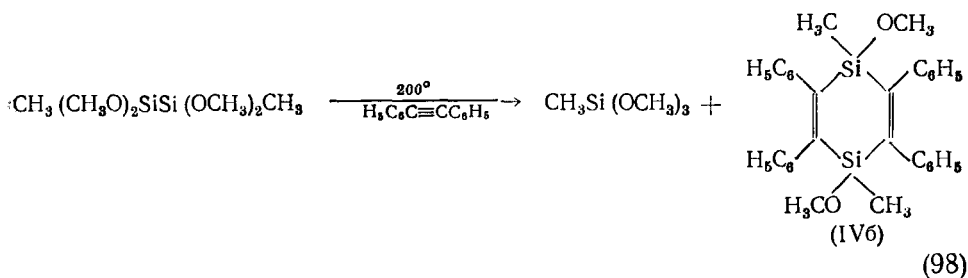


Однако в газовой фазе взаимодействие (VIII) с бутином-2 не приводит к образованию дисилациклогексадиена (IVз), что может свидетельствовать о различном вкладе рассматриваемого механизма в реакцию силиленов с алкинами в зависимости от условий ее проведения. Во всяком случае термолиз (VI) в присутствии бутина-2 (запаянная трубка, 225°, 18 час) действительно приводит к (IVз) с выходом 31%.

Наконец, авторам<sup>264</sup> представляется также вероятной возможность присоединения силилена к двойной связи силациклопропена с последующим термическим перераспределением молекулы в (V):



Среди исследований рассматриваемой реакции необходимо выделить те, которые привели к получению дисилациклогексадиенов с функциональными группами у атома кремния<sup>89–92, 160, 261–263</sup>. Первым примером явился синтез тетрафенилзамещенного 1,4-диметокси-1,4-диметил-1,4-дисилациклогексадиена-2,5 (IVб) с 50%-ным выходом<sup>160, 261</sup>:



Однако соответствующее тетраметоксипроизводное аналогичным образом из дифенилацетилена и гексаметоксидисилана получить не удалось<sup>159, 160</sup>.

Наиболее перспективным оказалось проведение рассматриваемых реакций в газовой фазе<sup>89–92, 261–263</sup>. Выход метилметоксидисилациклогексадиена (IVг) в условиях реакции (92) при температуре 400° составил 60%<sup>261, 262</sup>. Использование гексахлордисилана и октахлортрисилана в реакции с алкинами (температура 500–550°) позволило получить тетрахлордисилациклогексадиен (IVд) с выходом до 30% и его тетрафенилпроизводное (IVе) с выходом ~10%, что представляет препаративный интерес для синтеза недоступных ранее тетрафункциональных производных дисилациклогексадиена-2,5. Следует отметить устойчивость всех синтезированных гетероциклов (IV) при нагревании до температуры плавления. Кроме того, тетрахлордисилациклогексадиен (IVд) претер-



певают различные превращения, характерные для связи Si—Cl: метилирование, замещение атомов хлора на атомы водорода и фтора с сохранением циклического скелета молекулы. Поэтому данные Тимза<sup>5</sup> о неустойчивости выше 0°С тетрахлордисилациклогексадиена, полученного им в реакции дихлорсилилена с ацетиленом методом соконденсации, следует считать недостоверными.

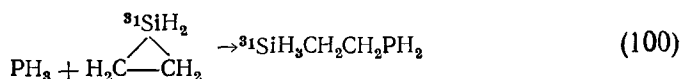
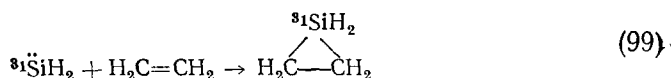
Невысокий выход тетрахлортетрафенилдисилациклогексадиена (IVe), возможно, связан с внедрением  $\ddot{\text{SiCl}}_2$  в связь Si—C промежуточного дифенилзамещенного силиациклопропена (III) (см. стр. 1802). Интересно отметить, что в аналогичных реакциях ацетилена и его производных с дифторсилиленом не наблюдается образования силиациклопропеновых производных, а реакционными частицами по отношению к алкинам являются дирадикалы  $\cdot(\text{SiF}_2)_2^{266-272}$ .

Изучение взаимодействия монооксида кремния с алкинами<sup>9</sup> показало конкурирующее протекание двух реакций: присоединения по тройной связи и внедрения  $\ddot{\text{SiO}}$  в связь C—H. Приблизительный состав твердого продукта, образующегося при реакции с ацетиленом  $\text{—C}_2\text{H}_2(\text{SiO})_3$ . С дифенилацетиленом, очевидно, образуются ожидаемые соединения дисилациклогексадиеновой структуры  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{SiO})_2$ .

#### Взаимодействие с алкенами

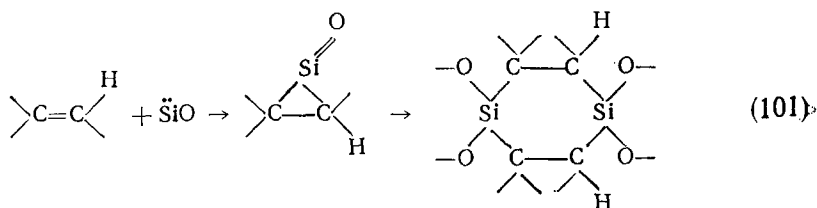
В ряде работ сообщалось о различных смесях продуктов, образующихся при взаимодействии силиленов с этиленом в газовой или конденсированной фазах<sup>2, 154, 164, 254</sup>. В газовой фазе осуществлено присоединение диметилсилилена к этилену<sup>254</sup>, которое сопровождается образованием винилдиметилсилана.

Присоединение к этилену описано для силилена ( $^{31}\ddot{\text{SiH}}_2$ ), полученного по реакции атомов кремния  $^{31}\text{Si}$  с фосфином<sup>197</sup> (см. стр. 1794):

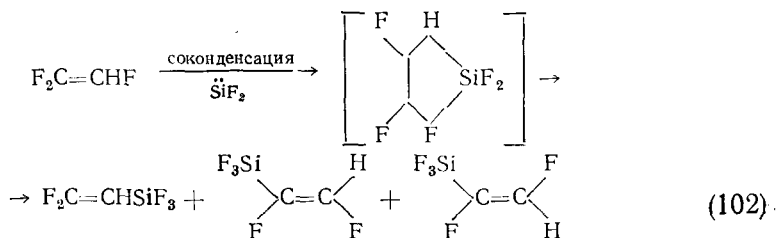


Результаты взаимодействия диметилсилилена с этиленом в жидкой фазе трактуются неоднозначно. По данным<sup>2</sup>, диметилсилилен, полученный при термоллизе 7-силанорборнадиена (см. реакцию (33)), реагирует с этиленом с образованием кроме винилдиметилсилана также циклических и полимерных продуктов. Однако в аналогичных реакциях диметилсилилена, полученного при восстановлении диметилдихлорсилана литием<sup>154</sup> или при пиролизе полимеров  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n$ <sup>164</sup> (см. выше), винилдиметилсилан не образуется. Возможность ошибки связана с низким выходом летучих продуктов в этой реакции (суммарный выход менее 10%).

В аналогичных экспериментах с моноокисью кремния<sup>9</sup> предполагается образование циклических продуктов:



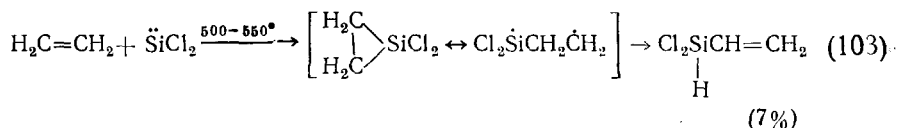
В отличие от реакции дифторсилилена с этиленом, циклические продукты которой свидетельствуют об участии в ней полимерных частиц  $\cdot(\text{SiF}_2)_n$ , в реакции с фторированными производными этилена получаются моносиланы<sup>217, 218</sup>, образование которых объясняется либо внедрением  $\ddot{\text{SiF}}_2$  в связи C—F (см. стр. 1797), либо изомеризацией промежуточного силациклопропана<sup>4, 218</sup>:



Недавно появились сообщения<sup>5, 6</sup> о том, что при соконденсации дихлорсилилена с пропенем ( $-196^\circ\text{C}$ ) образуется соответствующее производное дисилациклогексана; автор указывает, что из-за легкости внедрения  $\ddot{\text{SiCl}}_2$  в связь Si—Cl трудно избежать образования 1-трихлорсиллилзамещенного 1,2-дисилациклогексана. Однако попыток однозначно доказать строение полученных соединений не предпринималось.

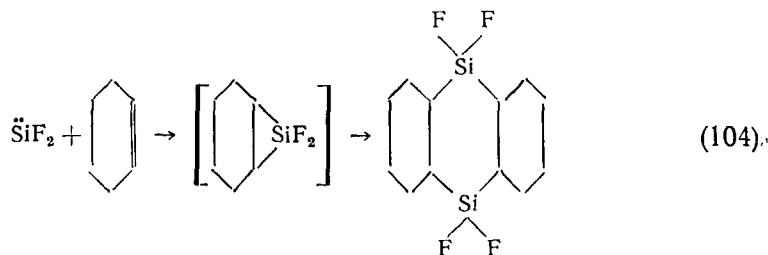
В свете этих данных значительный интерес представляют результаты исследования газофазных реакций дихлорсилилена. Типичным является сопирилиз перхлорполисиланов и этилена, который не привел к образованию циклических соединений<sup>92</sup>. Однако и в этом случае образуются кремнийсодержащие продукты с общим выходом  $\sim 70\%$ .

Как и в рассмотренных выше случаях, наиболее вероятным представляется механизм присоединения дихлорсилилена к этилену с образованием лабильного аддукта, структурная изомеризация которого приводит к винилдихлорсилану:



Остальные кремнийорганические соединения ( $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  — 18%,  $\text{Cl}_3\text{SiC}_2\text{H}_5$  — 16%,  $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{Cl}_2\text{SiC}_2\text{H}_5$  — 20%,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$  — 10%), вероятнее всего, являются продуктами вторичных превращений аддукта  $\ddot{\text{SiCl}}_2$  к этилену.

Предварительное сообщение о присоединении мономерного  $\ddot{\text{SiF}}_2$  к циклогексену<sup>2</sup> с последующей димеризацией силациклопропана:



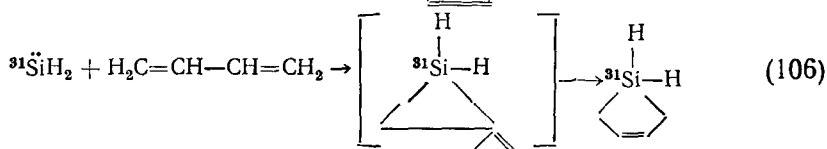
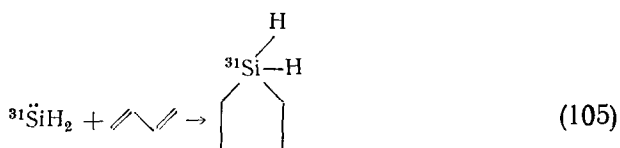
в более поздних обзорах по химии дифторсилилена не цитировалось.

### Реакции с диенами и полиенами

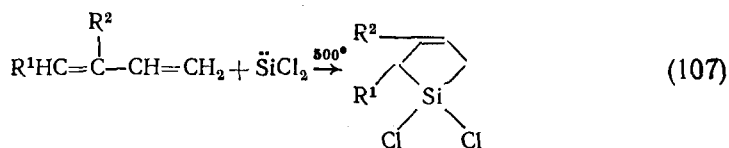
Сопряженные диены являются наиболее реакционноспособными «перехватчиками» силиленов. К тому, что было известно из обзора<sup>2</sup> о присоединении органических силиленов, генерируемых термолизом алкоксидисиланов, к 2,3-диметилбутадиену-1,3, сейчас можно добавить, следующие новые факты. Эти реакции вполне хорошо проходят и в газовой фазе<sup>161</sup>, где побочные реакции, включающие в себя димеризацию диена, являются минимальными и выход продуктов реакции очень высок (~60%).

Имеются указания, что мономерный дифторсилилен  $^{31}\text{Si}$ , получаемый по ядерной реакции (см. выше) также образует с бутадиеном-1,1-дифтор-1- $^{31}\text{Si}$ -силациклопентен-3<sup>203</sup>.

В результате первого исследования присоединения силилена  $^{31}\text{SiH}_2$  к бутадиену-1,3<sup>199</sup> показано, что 80% силилена, получаемого по ядерной реакции (43), находится в триплетном и 20% — в синглетном состоянии<sup>202</sup>. Предлагаемый механизм образования  $^{31}\text{Si}$ -силациклопентена-3 предусматривает 1,4-присоединение триплетного и 1,2-присоединение синглетного силиленов:



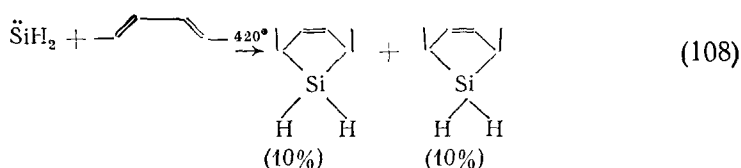
В патентной литературе<sup>274</sup> описаны синтезы различных моно- и дифункциональных силациклопентенов через такие промежуточные силилены, как  $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{F}$ ,  $\text{SiCl}_2$ . Способ получения дихлорсилилена, основанный на пиролизе гексахлордисилана или октахлортрисилана, открыл эффективные пути синтеза разнообразных силациклопентенов с почти количественными выходами (на исходный перхлорполисилан)<sup>89-92, 263</sup>.



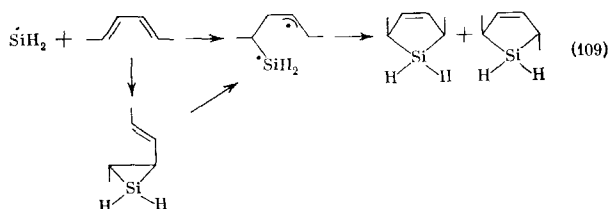
где  $\text{R}^1=\text{H}, \text{CH}_3$ ;  $\text{R}^2=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$

Следует отметить, в этом случае внедрения дихлорсилилена по связям  $\text{C}-\text{Cl}$  и  $\text{C}-\text{H}$ , а также  $\text{Si}-\text{Cl}$  не наблюдается.

Получающиеся по реакции (107) силациклопентены являются формально продуктами 1,4-присоединения дихлорсилилена, однако не исключено, что сначала его атаке подвергается одна из двойных связей диена с последующей изомеризацией промежуточного винилсилациклопропана. Образование изомерных 2,5-диметилсилациклопентенов-3 в равных количествах (реакция (108)):

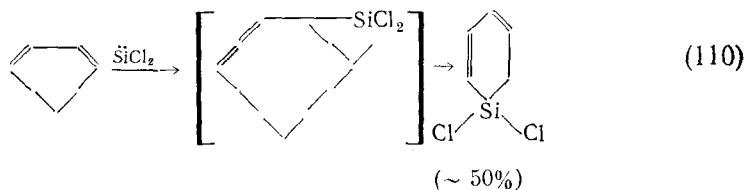


позволяет исключить согласованное 1,4-присоединение силилена ( $\ddot{\text{SiH}}_2$ ) к *транс*-2-*транс*-4-гексадиену<sup>273</sup>, которое должно было бы привести исключительно к *цис*-продукту. Это обстоятельство явилось основанием для предположения дирадикального механизма, причем дирадикал может получаться либо как первичный аддукт, либо в результате раскрытия кольца винилсилациклопропана<sup>2, 8</sup>:



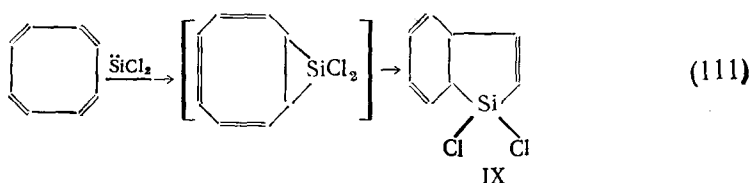
Реакции, протекающие по рассмотренному механизму, очевидно, невозможны для дифторсилилена<sup>275</sup> и моноокиси кремния<sup>9</sup>, взаимодействие которых с диенами в конденсированной фазе сопровождается образованием циклических соединений с  $\text{Si}_2\text{F}_4$ - и  $(\text{SiC})_2$ -звеньями. Последние, как полагают, являются продуктами 1,4-присоединения димерных дирадикалов.

Интересен вариант присоединения  $\ddot{\text{SiCl}}_2$  к циклическому диену — циклопентадиену<sup>89–92, 263</sup>. Вероятно, эта реакция проходит через присоединение  $\ddot{\text{SiCl}}_2$  к двойной связи, промежуточный аддукт далее претерпевает перегруппировку:

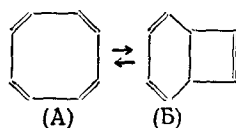


Следует отметить, что получение 1,1-дихлор-1-силациклогексадиена-2,4 другими способами затруднено, так как это в основном многостадийные синтезы с низкими выходами и примесью трудноразделимых изомеров<sup>276</sup>.

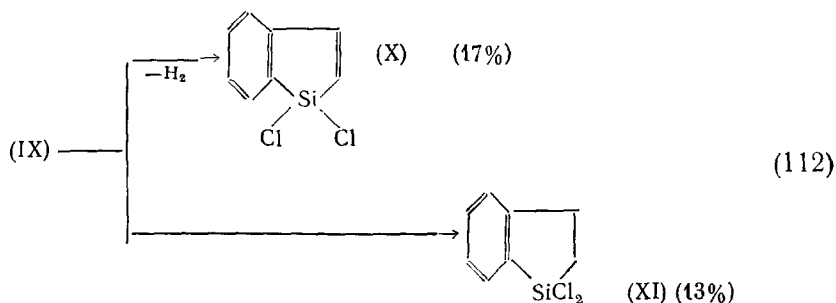
Интересным объектом для изучения реакций дихлорсилилена оказалась такая несопряженная циклическая полиеновая система, как циклооктатетраен<sup>92</sup>. Взаимодействие гексахлордисилана с ним при температурах 500—550° привело к образованию гетероциклических соединений (IX)—(XI) с общим выходом ~45%. Предположительно присоединение дихлорсилилена идет по следующей схеме:



Равновозможной представляется предшествующая присоединению изомеризация скелета циклооктатетраена в сопряженную форму (Б):



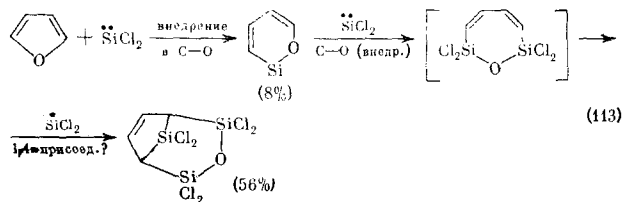
1,1-Дихлор-1-сила-8,9-дигидроинден (IX) довольно неустойчив при высоких температурах и претерпевает дегидрирование с образованием 1,1-дихлор-1-силаиндена (X). Частично также протекает изомеризация (IX) с образованием 1,1-дихлор-1-силаиндана (XI):



Известно, что бензол и его производные как перехватчики нереакционноспособны по отношению к органическим силиленам<sup>2</sup>, и, по-видимому, также должны проявлять малую реакционную способность по отношению к другим силиленам в синглетном состоянии. Тем не менее следует отметить, что дирадикальные полимеры дифторсилилена<sup>216</sup>, а также менее изученная моноокись кремния реагируют с ароматическими углеводородами с образованием 1,4-циклогексадиенов<sup>5,9</sup>, причем продукт реакции монооксида кремния с бензолом обладает высокой термостойкостью<sup>6</sup>.

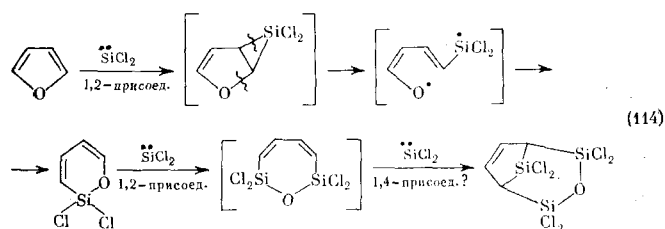
#### Реакции с фураном и его производными

Неожиданными оказались продукты газофазной реакции дихлорсилиленов с фураном<sup>89-92</sup>. Последовательность превращений для этого случая можно отобразить следующей схемой:



Следует заметить, что не исключается и другой механизм взаимодействия, например присоединение дихлорсилилена по двойной связи

фурана со сложной внутримолекулярной перегруппировкой промежуточного аддукта:



Таким же образом проходит реакция и с сиваном. Исследование взаимодействия перхлорполисилианов с ним при 500—570° показало, что не происходит атаки дихлорсилилена по метильной группе; все наблюдаемые продукты были аналогичны выделенным в реакции с фураном, причем выход метиламещенного бициклического соединения был также высок (50%).

Рассмотренные выше примеры свидетельствуют об огромных синтетических возможностях кремниевых аналогов карбенов (силиленов), химия которых благодаря усилиям многих исследователей стала служить решению прикладных задач. Резюмируя изложенное, можно заключить, что химия силиленов находится в состоянии интенсивного развития. Свидетельством этого могут служить недавние публикации по изучению механизма присоединения фенилметилсилилена к циклогексену<sup>277, 278</sup> и 2,3-диметилбутadiену-1,3<sup>279</sup>, диметилсилилена к циклогексадиену-1,3<sup>280</sup>, представившие доказательства образования промежуточных силациклопропанов. Совершенствуются также методы генерирования силиленов, в частности, к известным методам добавлен новый способ получения диметилсилилена в мягких условиях термоллиза еще совсем недавно недоступного гексаметилсилирана<sup>281</sup>. Указанные тенденции нашли отражение и в некоторых публикациях последнего времени<sup>282—299</sup>, появившихся во время подготовки данного обзора к печати. Все это позволяет надеяться на быстрое совершенствование существующих методов получения и исследования силиленов, что, несомненно, поможет в общих чертах предсказать направление реакций еще не изученных систем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. O. M. Nefedov, M. N. Manakov, *Angew. Chem.*, **78**, 1039 (1966).
2. W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *Там же*, **81**, 485 (1969).
3. J. B. Ezell, J. C. Thompson, J. L. Margrave, P. L. Timms, *Adv. High Temper. Chem.*, v. 1, Acad. Press, N. Y.—London, 1967, p. 219.
4. J. L. Margrave, P. W. Wilson, *Accounts Chem. Res.*, **4**, 145 (1971).
5. P. L. Timms, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **14**, 121 (1972).
6. P. L. Timms, *Accounts Chem. Res.*, **4**, 118 (1973).
7. E. Hengge, *Topics in Current Chem.*, **51**, 1 (1974).
8. P. P. Gaspar, B. J. Herold, In *Carbene Chemistry*, ed. by W. Kirmse, Acad. Press, N. Y., 1971.
9. E. T. Schaschel, D. N. Gray, P. L. Timms, *J. Organomet. Chem.*, **35**, 69 (1972).
10. G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.*, **105**, 3306 (1972).
11. F. I. Marks, *Inorg. Chem.*, **13**, 1624 (1974).
12. K. Yamamoto, H. Okinoshima, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, **27**, c31 (1971).
13. F. Glockling, R. E. Houston, *Там же*, **50**, c31 (1973).
14. H. Bürger, R. Eujen, *Topics in Current Chem.*, **50**, 1 (1974).
15. O. M. Неведов, А. И. Иоффе, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **19**, 305 (1974).
16. W. Weltner, *Adv. High. Temper. Chem.*, v. 2, Acad. Press, N. Y.—London, 1969, p. 85.
17. D. E. Milligan, M. E. Jacox, *Adv. Phys. Chem.*, **4**, 193 (1970).

18. А. К. Мальцев, Новое в химии карбенов (Материалы I Всесоюзн. совещ. по химии карбенов и их аналогов), М., 1973, стр. 10.
19. J. L. Margrave, K. G. Sharp, P. W. Wilson, Fortschr. Chem. Forsch., 26, 1 (1972).
20. St. Claire Deville, Ann. Chim. Phys., Ser. 3, 49, 76 (1857).
21. L. Troost, P. Hautefeuille, Там же, Ser. 5, 7, 459 (1871).
22. E. G. Rochow, R. Didschenko, J. Am. Chem. Soc., 74, 5545 (1952).
23. H. Schäfer, J. Nickl, Z. anorg. allg. Chem., 274, 250 (1953).
24. K. Wieland, M. Heise, Angew. Chem., 63, 438 (1951).
25. H. Schäfer, Там же, 66, 713 (1954).
26. П. Ф. Антипин, В. В. Сергеев, Ж. прикл. химии, 27, 784 (1954).
27. H. Schäfer, B. Morcher, Z. anorg. allg. Chem., 290, 279 (1957).
28. O. Alstrup, C. O. Thomas, J. Electrochem. Soc., 112, 319 (1965).
29. T. Ishino, A. Matsumoto, Technol. Rept. Osaka Univ., 13, 487 (1963); C. A., 61, 6449 (1964).
30. R. Teichmann, E. Wolf, Z. anorg. allg. Chem., 347, 145 (1966).
31. H. Schäfer, H. Brunderreck, B. Morcher, Там же, 352, 122 (1967).
32. H. Schäfer, Пат. ФРГ № 974625 (1961); C. A., 56, 168 (1962).
33. C. P. Kempter, C. Alvarez-Tostado, Z. anorg. allg. Chem., 290, 238 (1957).
34. Пат. США 3565590 (1968); C. A., 75, 99584 (1971).
35. P. W. Schenk, H. Bloching, Z. anorg. allg. Chem., 334, 57 (1964).
36. А. Д. Русин, О. П. Яковлев, Н. А. Ерешко, Вестн. МГУ, Химия, 14, 30 (1973).
37. А. Д. Русин, О. П. Яковлев, Н. А. Ерешко, Там же, 14, 310 (1973).
38. E. Wolf, C. Herbst, Z. anorg. allg. Chem., 347, 113 (1966).
39. E. Wolf, C. Herbst, Z. Chem., 7, 34 (1967).
40. O. Ruff, Die Chemie des Fluors, Verlag Julius Springer, Berlin, 1920, S. 119.
41. W. C. Schumb, Chem. Reviews, 31, 587 (1942).
42. H. Schäfer, H. Jacob, K. Etzel, Z. anorg. allg. Chem., 286, 27 (1956).
43. R. C. Newman, J. Wakefield, J. Electrochem. Soc., 110, 1068 (1963).
44. H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem., 274, 265 (1953).
45. W. Steinmaier, Philips Res. Rep., 18, 75 (1963).
46. E. G. Bylander, J. Electrochem. Soc., 109, 1171 (1962).
47. R. R. Monchamp, W. P. McAleer, P. I. Pollak, Там же, 111, 879 (1964).
48. А. И. Мельников, Ж. неорг. химии, 2, 233 (1957).
49. E. Sirtl, K. Reuschel, Z. anorg. allg. Chem., 332, 113 (1964).
50. J. Niederkorn, A. Wohl, Rev. Roum. Chim., 11, 85 (1966).
51. A. Revesz (Radio Corp. of America, Princeton, N. Y.) AD 275786 (1961); C. A., 59, 9404 (1963).
52. E. Wolf, R. Teichmann, Int. Symp. Reinstoffe Wiss. Tech., Tagungsber., 2-nd 1965 (Pub. 1966), 159; C. A., 70, 81557 (1969).
53. J. M. Charig, B. A. Joyce, J. Electrochem. Soc., 109, 957 (1962).
54. D. T. Hurd, E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., 67, 1057 (1945).
55. L. Holzapfel, Z. Electrochem., Angew. phys. Chem., 54, 273 (1950).
56. С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, Р. А. Турецкая, З. В. Беликова, И. В. Трофимова, Н. Г. Морозов, ДАН СССР, 151, 1329 (1963).
57. С. А. Голубцов, В. В. Коробов, К. К. Попков, И. В. Трофимова, Р. А. Турецкая, К. А. Андрианов, З. В. Беликова, Р. М. Голосова, А. А. Ойгенблик, В. Г. Аристова, Изв. АН СССР. ОХН, 1966, 1009.
58. В. И. Зубков, М. В. Тихомиров, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, ДАН СССР, 159, 599 (1964).
59. К. А. Андрианов, М. В. Тихомиров, С. А. Голубцов, В. И. Зубков, В. К. Потапов, В. В. Сорокин, ДАН СССР, 194, 1077 (1970).
60. В. И. Зубков, Канд. дис., М., 1972.
61. К. А. Андрианов, Р. А. Турецкая, С. А. Голубцов, И. В. Трофимова, Изв. АН СССР. ОХН, 1962, 1788.
62. J. Joklik, V. Bazant, Coll. Czech. Chem. Commun., 29, 603, 834 (1964).
63. В. И. Зубков, М. В. Тихомиров, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, ДАН СССР, 188, 594 (1969).
64. К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, М. В. Тихомиров, В. И. Зубков, Изв. АН СССР. ОХН, 1973, 444.
65. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Щепинов, Т. Л. Краснова, II Конгресс по кремнийорганике, Тезисы докл., Бордо, 1968.
66. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Щепинов, IV Конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, Тезисы докл., НИИТЭХИМ, М., 1968, стр. 25.
67. С. А. Щепинов, Канд. дис., ИОХ АН СССР, М., 1967.
68. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Т. А. Клочкова, С. А. Щепинов, А. М. Мосин, Ж. общей химии, 41, 122 (1971).
69. Н. Г. Максимова, Канд. дис., ИОХ АН СССР, М., 1971.
70. Е. А. Чернышев, В сб.: Химия и технология элементоорганических соединений, Труды НИИТЭХИМ, вып. I, М., 1972, стр. 49.

71. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Т. А. Ключкова, Т. М. Кузьмина, Авт. свид. СССР № 374319 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 15.
72. K. Setínek, J. A. Cernýšev, Chem. Průmysl., 12, 419 (1962).
73. В. Г. Быковченко, В. И. Пчелинцев, Е. А. Чернышев, Кинетика и катализ, 14, 1323 (1973).
74. И. И. Лапидус, Л. А. Ниссельсон, Тетрахлорсилан и трихлорсилан, «Химия», М., 1970.
75. J. J. Kohanek, P. Estacio, M. A. Ring, Inorg. Chem., 8, 2516 (1969).
76. J. M. T. Davidson, J. Organomet. Chem., 24, 97 (1970).
77. M. A. Ring, H. J. Puentes, H. E. O'Neal, J. Am. Chem. Soc., 92, 4845 (1970).
78. T. R. Hogness, T. L. Wilson, W. C. Johnson, Там же, 58, 108 (1936).
79. J. H. Purnell, R. Walsh, Proc. Roy. Soc., A293, 543 (1966).
80. P. John, J. H. Purnell, J. Organomet. Chem., 29, 233 (1971).
81. C. Friedel, A. Ladenburg, Lieb. Ann., 203, 241 (1880).
82. R. Schwarz, A. Pflugmacher, Ber., 75B, 1062 (1942).
83. A. Pflugmacher, J. Rohrmann, Z. anorg. allg. Chem., 290, 101 (1957).
84. H. W. Kohlschütter, H. Mattner, Там же, 282, 169 (1955).
85. G. Schott, Fortsch. chem. Forsch., 9, 60 (1967).
86. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, IV Конф. по химии и применению кремний-органических соединений, Тезисы докл., НИИТЭХИМ, М., 1968, стр. 25.
87. А. М. Мосин, Ю. Х. Шаулов, Ж. физ. химии, 46, 1834 (1972).
88. О. М. Нефедов, А. К. Мальцев, В. А. Святкин, Изв. АН СССР. ОХН, 1974, 958.
89. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, ЖОХ, 41, 1175 (1971).
90. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, ДАН СССР, 205, 868 (1972).
91. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, Новое в химии карбенов (Материалы I Всесоюз. совещ. по химии карбенов), М., 1973, стр. 243.
92. С. А. Башкирова, Канд. дис., М., 1974.
93. K. Stokland, Trans. Faraday Soc., 44, 545 (1948).
94. E. M. Tebben, M. A. Ring, Inorg. Chem., 8, 1787 (1969).
95. M. Bowrey, J. H. Purnell, J. Am. Chem. Soc., 92, 2594 (1970).
96. P. Estacio, M. D. Sefcik, E. K. Chan, M. A. Ring, Inorg. Chem., 9, 1068 (1970).
97. M. Bowrey, J. H. Purnell, Proc. Roy. Soc. (London), A321, 341 (1971).
98. R. L. Jenkins, A. J. Vanderwielen, S. P. Ruis, S. R. Gird, M. A. Ring, Inorg. Chem., 12, 2968 (1973).
99. R. B. Baird, M. D. Sefcik, M. A. Ring, Там же, 10, 883 (1971).
100. M. D. Sefcik, M. A. Ring, J. Am. Chem. Soc., 95, 5168 (1973).
101. P. L. Timms, Endeavour, 27, 133 (1968).
102. P. S. Skell, P. W. Owen, J. Am. Chem. Soc., 89, 3933 (1967).
103. W. Weltner, Jr., D. McLead, Jr., J. Chem. Phys., 41, 235 (1964).
104. P. W. Owen, P. S. Skell, Tetrahedron Letters, 1972, 1807.
105. P. S. Skell, P. W. Owen, J. Am. Chem. Soc., 94, 5434 (1972).
106. R. Kirk, P. Timms, Там же, 91, 6315 (1969).
107. P. S. Skell, L. D. Wescott, Jr., J.-P. Golstein, R. R. Engel, Там же, 87, 2829 (1965).
108. H. N. Potter, Trans. Am. Electrochem. Soc., 12, 191, 215, 223 (1907) \*.
109. K. F. Bonhoeffer, Z. Phys. Chem., 131, 363 (1928).
110. W. Biltz, P. Ehrlich, Naturwiss., 26, 188 (1938).
111. E. Zintl, W. Brauning, H. L. Grube, W. Krings, W. Moravietz, Z. anorg. Chem., 245, 1 (1940).
112. П. В. Гельд, Сталь, 7, 706 (1947).
113. А. Н. Новиков, Ж. прикл. химии, 20, 431 (1947).
114. П. В. Гельд, М. И. Кочнев, ДАН СССР, 61, 649 (1948).
115. G. Grube, H. Speidel, Z. Electrochem., 53, 339 (1949).
116. П. В. Гельд, М. И. Кочнев, Ж. прикл. химии, 21, 1249 (1948).
117. П. В. Гельд, А. Г. Кологреева, Н. Н. Серебренников, Там же, 21, 1261 (1948).
118. H. Schäfer, R. Hörnle, Z. anorg. allg. Chem., 263, 261 (1950).
119. G. Grube, H. Speidel, Z. Electrochem., 53, 341 (1949).
120. N. Tombs, A. Welch, J. Iron Steel Inst., 172, 69 (1952).
121. H. F. Ramstad, F. D. Richardson, P. J. Bowles, Trans. AIME, 221, 1021 (1961).
122. П. В. Гельд, ДАН СССР, 61, 495 (1948).
123. G. Grube, A. Schneider, U. Esch, M. Flad, Z. anorg. allg. Chem., 260, 120 (1949).
124. L. Brewer, D. Mastick, J. Chem. Phys., 19, 834 (1951).
125. L. Brewer, R. K. Edwards, J. Phys. Chem., 58, 351 (1954).
126. А. Н. Несмеянов, А. П. Фурсова, Ж. физ. химии, 34, 1907 (1960).
127. J. S. Anderson, J. S. Ogden, J. Chem. Phys., 51, 4189 (1969).
128. R. F. Porter, W. A. Chupka, M. G. Inghram, Там же, 23, 216 (1955).
129. P. L. Timms, C. S. G. Philips, Inorg. Chem., 3, 606 (1964).

\* По-видимому, ранние работы Поттера — в патентной литературе.



130. E. T. Schaschel, Пат. США 3661961 (1970).
131. J. W. Hastie, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Inorg. Chim. Acta*, **3**, 601 (1969).
132. W. C. Schumb, W. I. Bernard, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 904 (1955).
133. E. J. Kohlmeyer, H. W. Retzlaff, *Z. anorg. allg. Chem.*, **261**, 248 (1950).
134. J. J. Byerley, W. K. Teo, *Metallurg. Trans.*, **4**, 419 (1973).
135. M. Schmeisser, M. Schwarzmann, *Z. Naturforsch.*, **11b**, 278 (1956).
136. M. Schmeisser, Доклад на XX Конгрессе ЮПАК, М., 1956.
137. M. Schmeisser, Пат. ФРГ 955414 (1957); *C. A.*, **53**, 5610 (1959).
138. M. Schmeisser, K. Friederich, *Angew. Chem.*, **76**, 782 (1964).
139. M. Schmeisser, P. Voss, *Z. anorg. allg. Chem.*, **334**, 50 (1964).
140. D. C. Pease, Пат. США 2840588 (1958); *C. A.*, **52**, 19245 (1958).
141. P. L. Timms, *Chem. Eng. News*, **47**, 57 (1967).
142. P. L. Timms, *Inorg. Chem.*, **7**, 387 (1968).
143. G. Maass, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Z. anorg. allg. Chem.*, **392**, 295 (1972).
144. D. C. Pease, Пат. США 3026173 (1962); *РЖим.*, **1963**, 15190.
145. P. L. Timms, R. A. Kent, T. C. Ehler, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2824 (1965).
146. J. C. Thompson, J. L. Margrave, *Science (Washington)*, **155**, 669 (1967).
147. J. C. Thompson, J. L. Margrave, *Chem. Eng. News*, **43**, 40 (1965).
148. M. Schmeisser, K. P. Ehlers, *Angew. Chem.*, **76**, 781 (1964).
149. M. Schmeisser, P. Voss, *Fortsch. Chem. Forsch.*, **9**, 165 (1967).
150. P. S. Skell, E. J. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1442 (1964).
151. P. S. Skell, E. J. Goldstein, *Chem. Eng. News*, **42**, 40 (1964).
152. М. Е. Волпин, Ю. Д. Корешков, Д. Н. Курсанов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 1355.
153. M. E. Volpin, Yu. D. Koreschkov, V. G. Dulova, D. N. Kursanov, *Tetrahedron*, **18**, 107 (1962).
154. O. M. Nefedov, M. N. Manakov, *Angew. Chem.*, **76**, 270 (1964).
155. H. Gilman, S. G. Cottis, W. H. Atwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1596 (1964).
156. H. Gilman, S. G. Cottis, W. H. Atwell, Там же, **86**, 5584 (1964).
157. R. Maruca, *J. Org. Chem.*, **36**, 1626 (1971).
158. W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *J. Organomet. Chem.*, **5**, 594 (1966).
159. W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *Chem. Eng. News*, **45**, 30 (1967).
160. W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3438 (1968).
161. D. R. Weyenberg, W. H. Atwell, *Pure Appl. Chem.*, **19**, 343 (1969).
162. W. H. Atwell, L. G. Mahone, S. F. Hayes, J. G. Uhlmann, *J. Organomet. Chem.*, **18**, 69 (1969).
163. H. Sakurai, A. Hosomi, M. Kumada, *Chem. Commun.*, **1969**, 4.
164. О. М. Неведов, Г. Гарзо, Т. Секей, В. И. Ширяев, *ДАН СССР*, **164**, 822 (1965).
165. J. Ogier, *Ann. Chim.*, Ser. 5, **20**, 37 (1880).
166. R. Schwarz, F. Heinrich, *Z. anorg. allg. Chem.*, **221**, 277 (1935).
167. R. Schwarz, G. Pietsch, Там же, **232**, 249 (1937).
168. R. K. Asundi, M. Karim, R. Samuel, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **50**, 581 (1938).
169. K. A. Hertwig, E. Wiberg, *Z. Naturforsch.*, **6b**, 337 (1951).
170. J. W. C. Johns, G. W. Chantry, R. E. Barrow, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1580 (1958).
171. D. R. Rao, P. Venkateswarlu, *J. Molec. Spectroscopy*, **7**, 287 (1961).
172. M. A. Ring, G. D. Beverly, F. H. Koester, R. P. Hollandsworth, *Inorg. Chem.*, **8**, 2033 (1969).
173. E. A. Groschwitz, W. M. Ingle, M. A. Ring, *J. Organomet. Chem.*, **9**, 421 (1967).
174. G. Herzberg, R. D. Verma, *Canad. J. Phys.*, **42**, 395 (1964).
175. J. Billingsley, Там же, **50**, 531 (1972).
176. I. Dubois, G. Herzberg, R. D. Verma, *J. Chem. Phys.*, **47**, 4262 (1967).
177. I. Dubois, *Canad. J. Phys.*, **46**, 2485 (1968).
178. D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2594 (1970).
179. H. J. Emeleus, K. Stewart, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1577 (1936).
180. D. G. White, E. G. Rochov, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3897 (1954).
181. H. Niki, G. J. Mains, *J. Phys. Chem.*, **68**, 304 (1964).
182. M. A. Nay, G. N. C. Woodall, O. P. Strausz, H. E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 179 (1965).
183. O. P. Strausz, E. Jakubowski, H. S. Sundu, H. E. Gunning, *J. Chem. Phys.*, **51**, 522 (1966).
184. O. P. Strausz, K. Obi, W. K. Duholke, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1359 (1968).
185. K. Obi, A. Clement, H. E. Gunning, O. P. Strausz, Там же, **91**, 1622 (1969).
186. W. J. R. Tyerman, W. B. O'Callaghan, P. Kebarle, O. P. Strausz, Там же, **88**, 4277 (1966).
187. D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1938 (1968).
188. D. E. Milligan, M. E. Jacox, Там же, **49**, 4269 (1968).
189. M. Ishikawa, M. Kumada, *J. Chem. Soc.*, **1970**, 612.

190. M. Ishikawa, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, **42**, 325 (1972).  
191. M. Ishikawa, M. Kumada, *Chem. Commun.*, **1971**, 507.  
192. M. Ishikawa, M. Kumada, *Там же*, **489** (1971).  
193. M. Ishikawa, T. Takaoka, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, **42**, 333 (1972).  
194. H. Sakurai, Y. Kobayashi, Y. Nakadaira, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 527 (1971).  
195. M. Ishikawa, M. Ishiguro, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, **49**, 71 (1973).  
196. P. P. Gaspar, B. D. Pate, W. Eckelman, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3878 (1966).  
197. P. P. Gaspar, S. A. Bock, W. C. Eckelman, *Там же*, **90**, 6914 (1968).  
198. P. P. Gaspar, P. Markus, *Chem. Commun.*, **1970**, 1331.  
199. G. P. Gennaro, Y.-Y. Su, O. F. Zeck, S. H. Daniel, Y.-N. Tang, *Там же*, **1973**, 637.  
200. P. P. Gaspar, P. Markus, J. D. Holten, III, J. J. Frost, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1352 (1972).  
201. P. P. Gaspar, R.-J. Hwang, W. C. Eckelman, *Chem. Commun.*, **1974**, 242.  
202. O. F. Zeck, Y. Y. Su, G. P. Gennaro, Y.-N. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5967 (1974).  
203. Y.-N. Tang, G. P. Gennaro, Y.-Y. Su, *Там же*, **94**, 4355 (1972).  
204. J. W. Hastie, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **21**, 475 (1970).  
205. B. Wirsam, *Chem. Phys. Lett.*, **14**, 214 (1972).  
206. T. G. Heil, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **56**, 958 (1972).  
207. S. Hasatake, T. Takehiko, H. Eizi, *J. Molec. Spectroscopy*, **47**, 268 (1973).  
208. J. L. Gole, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Там же*, **43**, 441 (1972).  
209. P. L. Timms, R. A. Kent, T. C. Ehlert, J. L. Margrave, *Nature (London)*, **207**, 186 (1965).  
210. G. P. Adams, J. L. Margrave, *J. Chem. Thermodynamics*, **3**, 297 (1971).  
211. D. R. Weyenberg, A. E. Bey, H. F. Stewart, W. H. Atwell, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 583 (1966).  
212. H. J. Emeleus, *Allgem. prakt. Chem.*, **19**, 1 (1968).  
213. E. Wolf, M. Schönherr, *Z. Chem.*, **2**, 154 (1962).  
214. P. L. Timms, *Prep. Inorg. React.*, **4**, 59 (1968).  
215. D. Solan, P. L. Timms, *Inorg. Chem.*, **7**, 2157 (1968).  
216. P. Timms, D. D. Stump, R. A. Kent, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 940 (1966).  
217. J. C. Thompson, J. L. Margrave, *Chem. Commun.*, **1966**, 566.  
218. A. Orlando, C. S. Liu, J. C. Thompson, *J. Fluorine Chem.*, **2**, 103 (1972).  
219. K. G. Sharp, J. L. Margrave, *Inorg. Chem.*, **8**, 2655 (1969).  
220. J. L. Margrave, K. G. Sharp, P. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1530 (1970).  
221. D. Solan, A. B. Burg, *Inorg. Chem.*, **11**, 1253 (1972).  
222. J. M. Bassler, P. L. Timms, J. L. Margrave, *Там же*, **5**, 729 (1966).  
223. A. S. Kanaan, J. L. Margrave, *Там же*, **3**, 1037 (1964).  
224. P. L. Timms, T. C. Ehlert, J. L. Margrave, F. E. Brinckman, T. C. Farrar, T. D. Coyle, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3819 (1965).  
225. J. L. Margrave, P. W. Wilson, *Europ. Polym. J.*, **7**, 989 (1971).  
226. V. M. Khanna, R. Hauge, R. F. Curl, J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.*, **47**, 5031 (1967).  
227. J. L. Margrave, A. S. Kanaan, D. C. Pease, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1200 (1962).  
228. J. L. Margrave, D. L. Williams, P. W. Wilson, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **7**, 103 (1971).  
229. J. M. Davidson, *Quart. Rev.*, **25**, 111 (1971).  
230. H. P. Hopkins, J. C. Thompson, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 901 (1968).  
231. J. L. Margrave, P. L. Timms, T. C. Ehlert, *Пат. США 3379512* (1968); *C. A.*, **68**, 116090 (1968).  
232. D. L. Smith, R. Kirk, P. L. Timms, *Chem. Commun.*, **1972**, 295.  
233. J. S. Anderson, J. S. Ogden, M. J. Ricks, *Там же*, **1968**, 1585.  
234. T. Osman, *Intertechnic*, **1969**, Oct., 965; *РЖХим*, **1970**, 13Л120.  
235. T. Osman, *Chem. Rundschau (Schweiz)*, **22**, 641 (1969).  
236. T. Osman, *Spectrum*, **1969**, 4.  
237. J. L. Margrave, K. G. Sharp, P. W. Wilson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1817 (1970).  
238. K. G. Sharp, *Dissert. Abstr.*, **B**, **30**, № 5, 2072 (1969).  
239. K. G. Sharp, 7-th Int. Symp. Fluorine Chem., Santa Gruz., Calif., 1973, S. 1, s. a. № 1—42.  
240. J. L. Margrave, K. G. Sharp, P. W. Wilson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1813 (1970).  
241. M. D. Seftik, M. A. Ring, *J. Organomet. Chem.*, **59**, 167 (1973).  
242. S. Hideki, M. Masashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5080 (1972).  
243. L. H. Sommer, L. A. Ulland, A. Ritter, *Там же*, **90**, 4486 (1968).  
244. R. P. Hollandsworth, M. A. Ring, *Inorg. Chem.*, **7**, 1635 (1968).  
245. J. L. Margrave, K. G. Sharp, P. W. Wilson, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **15**, 995 (1969).  
246. K. G. Sharp, J. L. Margrave, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2813 (1971).  
247. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, *Авт. свид. СССР № 336198* (1972); *Бюлл. изобр.*, **1973**, № 7.  
248. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, *Авт. свид. СССР № 432154* (1974); *Бюлл. изобр.*, **1974**, № 22.

249. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, Авт. свид. СССР № 437769 (1974); Бюлл. изобр., 1974, № 28.
250. R. A. Jackson, Adv. Free Chem. Radical, 3, 231 (1969).
251. W. H. Atwell, J. G. Uhlmann, J. Organomet. Chem., 52, c21 (1973).
252. D. Seyferth, R. Damrauer, S. B. Andrews, S. S. Washburne, J. Am. Chem. Soc., 93, 3709 (1971).
253. D. Seyferth, H. M. Shin, J. Dubac, P. Mazerolles, B. Serres, J. Organomet. Chem., 50, 39 (1973).
254. P. S. Skell, E. J. Goldstein, J. Am. Chem. Soc., 86, 1442 (1964).
255. R. L. Lambert, Jr., D. Seyferth, Там же, 94, 9246 (1972).
256. R. West, R. E. Bailey, Там же, 85, 2871 (1963).
257. Н. Г. Бокий, Ю. Г. Стручков, Ж. струк. химии, 6, 571 (1965).
258. Н. Г. Бокий, Г. Н. Захарова, Ю. Г. Стручков, Там же, 6, 476 (1965).
259. F. Johnson, R. S. Gohlke, W. A. Nasutavicus, J. Organomet. Chem., 3, 233 (1965).
260. M. E. Volpin, V. G. Dulova, Yu. T. Struchkov, N. K. Boki, D. N. Kursanov, Там же, 8, 87 (1967).
261. Англ. пат. 1201517 (1970); С. А., 73, 88014 (1970).
262. E. G. Janzen, J. B. Pickett, W. H. Atwell, J. Am. Chem. Soc., 90, 2719 (1968).
263. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, Авт. свид. СССР № 368271 (1972); Бюлл. изобр., 1973, № 9.
264. T. J. Barton, J. A. Kilgour, J. Am. Chem. Soc., 96, 7150 (1974).
265. D. N. Roark, G. J. H. Peddle, Там же, 94, 5837 (1972).
266. J. C. Thompson, J. L. Margrave, P. L. Timms, C. S. Liu, IV Internat. Conf. on Organometallic Chemistry, Bristol, 1969.
267. C. S. Liu, J. L. Margrave, J. C. Thompson, P. L. Timms, Canad. J. Chem., 50, 459 (1972).
268. C. S. Liu, S. C. Nyburg, J. T. Szymanski, J. S. Thompson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 1129.
269. C. S. Liu, J. L. Margrave, J. C. Thompson, Canad. J. Chem., 50, 465 (1972).
270. C. S. Liu, J. C. Thompson, Inorg. Chem., 10, 1100 (1971).
271. C. S. Liu, Dissert. Abstr., B, 33, № 9 (1973).
272. C. S. Liu, J. C. Thompson, J. Organomet. Chem., 38, 249 (1972).
273. P. P. Gaspar, R.-J. Hwang, J. Am. Chem. Soc., 96, 6198 (1974).
274. W. H. Atwell, Пат. ФРГ 1921833 (1969); С. А., 72, 31611 (1970).
275. J. C. Thompson, J. L. Margrave, Inorg. Chem., 11, 913 (1972).
276. R. Benkesser, R. F. Cunico, J. Organomet. Chem., 4, 284 (1965).
277. M. Ishikawa, M. Kumada, J. Organometal. Chem., 81, c3 (1974).
278. M. Ishikawa, F. Ohi, M. Kumada, IV International Symposium on Organosilicon Chemistry, Moscow, 1975, v. 1, part 2, p. 105.
279. M. Ishikawa, F. Ohi, M. Kumada, J. Organometal. Chem., 86, c23 (1975).
280. R. J. Hwang, R. T. Conlin, P. P. Gaspar, Там же, 94, c38 (1975).
281. D. Seyferth, D. C. Annarelli, J. Am. Chem. Soc., 97, 7162 (1975).
282. W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, Intra-Sci. Chem. Repts., 7, 139 (1973).
283. Y. Nakadaira, J. Jap. Chem., 29, 188 (1975).
284. M. Kumada, M. Ishikawa, H. Okinoshima, K. Yamamoto, Ann. N. Y. Acad. Sci. 239, 32 (1974).
285. B. Cox, H. Purnell, Trans. Faraday Soc., 1, 71, 859 (1975).
286. R. L. Jenkins, R. A. Kedrowsky, L. E. Elliot, D. C. Tappen, M. A. Ring, J. Organometal. Chem., 86, 347 (1975).
287. T. J. Barton, M. Juvet, см. <sup>278</sup>, стр. 104.
288. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, IV Международный симпозиум по химии кремнийорганических соединений, М., 1975, т. 1, ч. 2, стр. 114.
289. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, Г. Е. Эверт, Т. Е. Латышева, Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, Там же, стр. 68.
290. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, А. В. Кисин, В. И. Пчелинцев, Ж. общей химии, 45, 2221 (1975).
291. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, Т. А. Жаворонкова, Там же, 46, 1278 (1976).
292. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, Там же, 46, 1286 (1976).
293. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Т. А. Клочкова, Т. М. Кузьмина, Там же, 45, 2223 (1975).
294. А. К. Мальцев, В. А. Святкин, В. Н. Хабашеску, О. М. Нефедов, см. <sup>288</sup>, стр. 102.
295. J. Higuchi, S. Kubota, T. Kitamoto, I. Tokue, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2775 (1974).
296. A. Kasdan, E. Herbst, W. C. Lineberger, J. Chem. Phys. 62, 541 (1975).
297. I. M. T. Davidson, A. V. Howard, Trans. Faraday Soc., I, 71, 69 (1975).
298. R. L. Jenkins, Dissert. Abstr., (B), 34, № 8 (1974).
299. J. Dubois, G. Duxbury, R. N. Dixon, Trans. Faraday Soc., II, 71, 799 (1975).