

УДК 547.245.254.9

РТУТЬКРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

М. Г. Воронков, Н. Ф. Чернов

Рассмотрены методы синтеза и свойства всех типов ртутькремний-органических соединений. Приведены некоторые примеры использования этих соединений.

Библиография — 224 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1804
II. Соединения со связью Si—Hg	1804
III. Соединения, содержащие группировку Si—(—C—) _n —Hg	1815
IV. Соединения, содержащие группировку Si—X—Hg (X=O, S, Se, Te, N)	1821
V. Соединения, содержащие группировку Si—(—C—) _n —X—Hg	1825
VI. Комплексы кремнийорганических соединений с солями ртути	1826

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных классов кремнийэлементоорганических соединений¹ кремнийорганические производные ртути представляют особый интерес как из-за своеобразия их структуры и реакционной способности, так и вследствие определенных перспектив практического применения.

Впервые химия ртутькремнийорганических соединений была обобщена в 1966 г. в монографии¹. Вслед за этой книгой появились обзоры, в которых рассмотрены лишь такие ртутькремнийорганические соединения, которые содержат связь Si—Hg²⁻⁶. За минувшие 12 лет химия ртутькремнийорганических соединений развивалась столь интенсивно, что назрела необходимость вновь обобщить накопившийся в мировой литературе обширный фактический материал. Эту цель и преследует настоящий обзор, в котором рассмотрены работы, опубликованные до середины 1977 г.

II. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗЬ Si — Hg

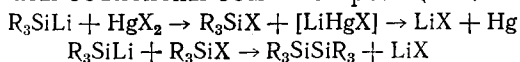
Соединения, содержащие связь Si—Hg, являются наиболее хорошо изученным классом кремнийорганических производных ртути. Химия этих соединений сформировалась в основном благодаря исследованиям Разуваева, Вязанкина, Виберга, Ноймана^{2, 4-7}.

1. Методы получения

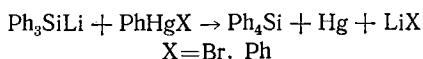
Первая попытка синтеза ртутькремнийорганических соединений, содержащих связь Si—Hg, оказалась неудачной⁸. Для этой цели была использована реакция трифенилсилиллития с галогенидами ртути, фенилмеркургалогенидами или дифенилртутью.

В случае HgCl₂ образуются трифенилхлорсилан, ртуть, Hg₂Cl₂ и гексафенилдисилан (выход 45%). При использовании HgBr₂ выход гекса-

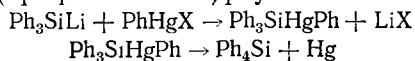
фенилдисилана повышается до 63%. Аналогично реагирует Hg_2Cl_2 . Полученные результаты объяснены обменной реакцией:



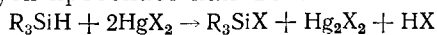
При взаимодействии трифенилсилиллития с фенилмеркурбромидом или дифенилртутью основным продуктом реакции оказался тетрафенилсилан:



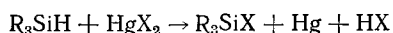
В этом случае пришлось предположить, что промежуточно образуется неустойчивая фенил(трифенилсилил)ртуть:



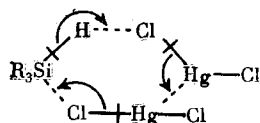
Наиболее удобный метод синтеза ртутькремнийорганических соединений, содержащих связь $\text{Si}-\text{Hg}$, открыт в 1964 г. Вязанкиным и Разуваевым⁹. Он основан на взаимодействии триорганилсиланов с диалкилпроизводными ртути. Ранее было известно, что реакция триорганилсиланов с солями ртути протекает как восстановительный процесс^{8, 10-19}:



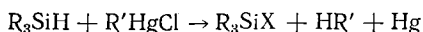
или



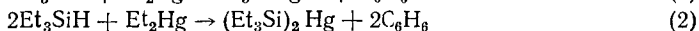
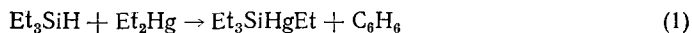
При этом предполагалось промежуточное образование шестичленного циклического комплекса:



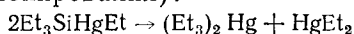
Восстановление до одновалентной или металлической ртути определяется природой аниона X и применяемого растворителя. При реакции триорганилсиланов с органилмеркургалогенидами последние также восстанавливаются²⁰



В противоположность этому, в ходе медленной реакции триэтилсилана с диэтилртутью (117 *час* при 130—140° С) образуются соединения со связью $\text{Si}-\text{Hg}$ ^{9, 21}:



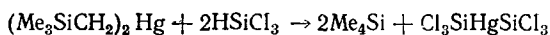
Наряду с этил(триэтилсилил)ртутью получается, хотя и с малым выходом (~3%), бис-(триэтилсилил)ртуть, возможно, в результате симметризации (диспропорционирования):



Действительно, при нагревании в течение 11 *час* до 170° этил(триэтилсилил)ртуть превращается с достаточно высокой степенью конверсии (70%) в бис-(триэтилсилил)ртуть. Малые выходы триэтилсилильных производных ртути при реакциях (1) и (2) можно объяснить вторичными процессами их распада, на что указывает значительное содержание металлической ртути в продуктах реакции⁹.

Трихлорсилан медленно реагирует с диэтилртутью при 20° С в течение нескольких дней, образуя с выходом 71,8% этил(трихлорсилил)ртуть^{22, 23}.

Образующаяся также в этой реакции *бис*-(трихлорсилил)ртуть является продуктом симметризации EtHgSiCl_3 . Очень чистую $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ можно получить УФ-облучением смеси *бис*-(триметилсилилметил)ртути и трихлорсилана ²³:

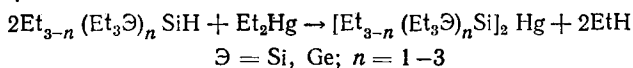


При аналогичной реакции с $\text{Me}_3\text{SiHCl}_2$ или $(\text{Me}_3)_2\text{SiHCl}$ образуются соответственно $(\text{Cl}_2\text{MeSi})_2\text{Hg}$ и $(\text{ClMe}_2\text{Si})_2\text{Hg}$, которые выше -79° спонтанно разлагаются с выделением ртути и замещенных дисиланов ²³. Однако реакцией ClMe_2SiH и Cl_2MeSiH с ди(*трет*-бутил)ртутью при 85° получены *бис*-(хлордиметилсилил)- и *бис*-(дихлорметилсилил)ртуть, которые термически стабильны (возгораются в вакууме при 80°C) ²⁴. Вероятно, затруднения предыдущих авторов ²³ объясняются использованием облучения, которое вызывает разложение этих соединений.

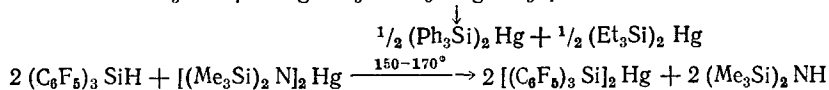
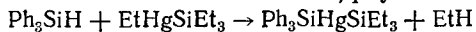
При взаимодействии триорганилсиланов с ди(*трет*-бутил)ртутью ²⁵ или дибензилртутью ²⁶ соответствующие ртутькремнийорганические соединения, содержащие связь $\text{Si}-\text{Hg}$, образуются в мягких условиях и с высоким выходом.

Характер заместителей у атома кремния в триорганилсиланах сказывается не только на реакционной способности последних, но и на стабильности получающихся из них ртутькремнийорганических соединений. Так, пентаэтилдисилан реагирует с диэтилртутью более энергично, чем триэтилсилан ²⁷. Выход одно- и двузамещенных пентаэтилдисилилпроизводных ртути выше, чем аналогичных триэтилсилильных производных.

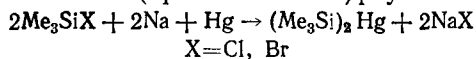
Реакция триорганилсилана с диорганилртутью позволяет получать широкий ассортимент соединений, содержащих связь $\text{Si}-\text{Hg}$ с различными заместителями у атома кремния. Этим методом синтезированы $[\text{Me}_2(n\text{-Pr})\text{Si}]_2\text{Hg}$, $(\text{MeEt}_2\text{Si})_2\text{Hg}$ ²⁸, $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{Hg}$, $(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{Hg}$, $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ ²⁹, $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Si}]_2\text{Hg}$, $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Hg}$, $[\text{Me}_2(\text{PhCH}_2)\text{Si}]_2\cdot\text{Hg}$ и оптически активная *бис*-(метилфенилсилил-1-нафтил)ртуть. При нагревании смеси этил-*бис*-(триэтилгермил)силана и диэтилртути (2:1) в эвакуированной запаянной ампуле (14 час при 150°C) наряду с этаном получена *бис*-[этил-*бис*-(триэтилгермил)силил]ртуть (выход 65,9%) ³⁰. В аналогичных условиях, но при более длительном нагревании (21—35 час), синтезированы *бис*-[диэтил(триэтилгермил)силил]ртуть, *бис*-[трис-(триэтилгермил)силил]ртуть и *бис*-[этил-*бис*-(триэтилсилил)]ртуть ³⁰:



Вместо диорганилртути могут быть использованы этилтриэтилсилилртуть ³¹ и *бис*-(N-гексаметилдисилазанил)ртуть ^{32, 33}:

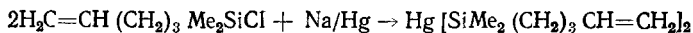


Попытка использовать реакцию Вюрца для синтеза производных дисилана действием жидкой амальгамы натрия на триметилгалогенсиланы привела к образованию *бис*-(триметилсилил)ртути ⁷:

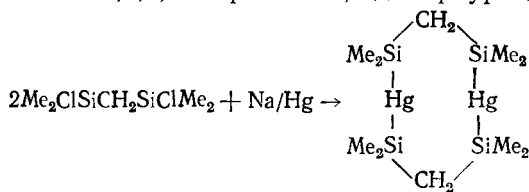


Аналогичная реакция с диметилбромсиланом, по-видимому, ведет к образованию $\text{Hg}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$, однако это соединение выделить не удалось вследствие его неустойчивости ⁷.

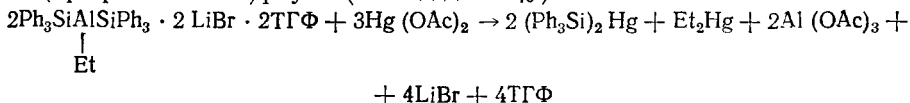
Диметилхлор (1-пент-4-енил) силан дает соответствующее ртутное производное ³⁴:



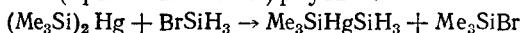
Аналогично получены $[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{Hg}$, $(\text{EtMe}_2\text{Si})_2\text{Hg}$ и $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ ²⁸. Из 2,4-дихлор-2,4-диметил-2,4-дисилапентана (20°С, 1 месяц) образуется интересное гетероциклическое соединение — 2,2,4,4,6,6,8,8-октаметил-2,4,6,8-тетрасила-1,5-димеркурациклооктан ³⁵:



Действием ацетата ртути на тройной комплекс этил-бис-(трифенилсилил)алюминия с бромистым литием и тетрагидрофураном получена бис-(трифенилсилил)ртуть (выход до 70%) ³⁶:



Реакция бис-(триметилсилил)ртути с бромсиланом (SiH_3Br) позволяет получить силил(триметилсилил)ртуть ³⁷:



Аналогично получены $(\text{SiH}_3)_2\text{Hg}$ и $\text{Me}_3\text{SiHgGeH}_3$.

2. Физические свойства

По данным рентгеноструктурного анализа молекула $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ имеет линейную структуру. Длина связи $\text{Si}-\text{Hg}$ составляет $2,500 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ³⁸. В ИК-спектрах соединений этого типа наблюдается сильная полоса поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{Hg}-\text{Si}) = 318 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{Hg}-\text{Si}) = 312 \text{ см}^{-1}$ ^{7, 38}. Валентному колебанию связи $\text{Hg}-\text{C}$ в спектрах соединений типа $\text{R}_3\text{SiHg}-\text{R}'$ соответствует частота 474 см^{-1} ³⁹.

Наличие атома ртути у атома кремния повышает частоту $\nu(\text{Si}-\text{C})$ ^{40, 41}. Так, для гексаметилдисилана $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{C}) = 569 \text{ см}^{-1}$, а для бис-(триэтилсилил)ртути — 583 см^{-1} . По-видимому, это связано с большей электроотрицательностью фрагмента $-\text{Hg}-\text{Si}(\text{Et})_3$ по сравнению с $-\text{SiEt}_3$. Переход от $(\text{Et}_3\text{Si})_2$ к $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ сопровождается образованием в электронных спектрах поглощения нового длинноволнового максимума (335 нм) ⁴².

Изучены спектры ЯМР ¹H ⁴³⁻⁴⁶ и ¹⁹⁹Hg ⁴⁶ ртутькремнийорганических соединений типа $\text{R}_3\text{SiHgR}'$ и $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{Hg}$. Химический сдвиг протонов группы $\text{Me}_3\text{SiHg}-$ для $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ $\tau = 9,83 \text{ м. д.}$, константа спин-спинового взаимодействия $J(^{199}\text{Hg}-\text{Si}-\text{C}-^1\text{H}) = 40,8 \text{ Гц}$ ⁴³; для группы $\text{Et}_3\text{SiHg}-$ в $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ $\tau_{\text{CH}_3} = 9,23 \text{ м. д.}$, $\tau_{\text{CH}_2} = 8,94 \text{ м. д.}$ ⁴⁴. Для несимметричных ртутькремнийорганических соединений типа Me_3SiHgR , где $\text{R} = \text{Me}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}_2$, Ph , CH_2Ph константы дальнего спин-спинового взаимодействия $J(^{199}\text{Hg}-\text{Si}-\text{C}-^1\text{H})$ увеличиваются с ростом электроотрицательности заместителя R ⁴⁵. Они связаны с константами спин-спинового взаимодействия в соответствующих ртутьорганических соединениях ряда MeHgR линейным соотношением: $0,453 J(^{199}\text{Hg}-\text{C}-^1\text{H}) +$

+6,0 = $I(^{199}\text{Hg}-\text{Si}-\text{C}-^1\text{H})$. Существование такой зависимости указывает на одинаковую природу спин-спиновой связи в обоих рядах соединений.

По данным калориметрии⁴⁷, энтальпия связи $\text{Si}-\text{Hg}$ ΔH_f^0 (ж) составляет 42 ± 1 ккал/моль, а ее средняя энергия диссоциации $\bar{D} = 20 \pm \pm 3$ ккал/моль.

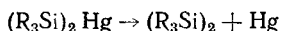
При исследовании соединений, содержащих связь $\text{Si}-\text{Hg}$, метод масс-спектропии использован для определения молекулярного веса^{26, 34, 48}, и только сообщения^{28, 35, 49} посвящены их фрагментации. Все изученные соединения при электронном ударе образуют молекулярный ион и в дальнейшем подвергаются свободной фрагментации с выбросом ртути либо за счет воздействия электронного удара, либо вследствие пиролизического распада²⁸. Молекулярному иону соответствует от 1 до 6% суммарного ионного тока, и лишь для *бис*-(триметилсилил)ртути 15,6%. В масс-спектре последнего соединения присутствуют в значительных концентрациях три иона, содержащие ртуть и кремний: $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{Hg}^+$ (5,5%), Me_3SiHg^+ (2,16%) и Me_2SiHg^+ (0,38%). При частичной или полной замене метильных групп на высшие алкильные (*Et*, *n-Pr*) концентрация ионов, содержащих связь $\text{Si}-\text{Hg}$, существенно уменьшается. Это же наблюдается при переходе от $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ к $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{Hg}$. В масс-спектрах $(\text{MePh}_2\text{Si})_2\text{Hg}$ и $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ ионы, содержащие связь $\text{Si}-\text{Hg}$, не обнаружены (за исключением молекулярного). Замена на алкенильные группы $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n$ ($n=1-3$) приводит к уменьшению концентрации молекулярного иона и к отсутствию других ионов со связью $\text{Si}-\text{Hg}$, что говорит о дестабилизирующем воздействии алкенильных групп на эту связь.

При последовательном замещении метильных групп в $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ на атомы хлора концентрация ионов со связью $\text{Si}-\text{Hg}$ возрастает; это указывает на то, что наличие атомов хлора у атома кремния упрочняет связь $\text{Si}-\text{Hg}$ ²⁸.

2,2,4,4,6,6,8,8-Октаметил-2,4,6,8-тетрасила - 1,5-димеркурациклооктан при электронном ударе образует молекулярный ион и ионы, отвечающие последовательной потере одного или двух атомов ртути^{28, 35}.

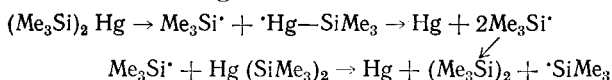
3. Химические свойства

Ртутькремнийорганические соединения, содержащие связь $\text{Si}-\text{Hg}$, обладают высокой реакционной способностью. Подавляющее большинство их химических реакций приводит к расщеплению ковалентных связей $\text{Si}-\text{Hg}$ с сохранением фрагментов $\text{R}_3\text{Si}-$. В то же время эти соединения обладают достаточно высокой стабильностью и обычно перегоняются в вакууме без заметного разложения (в отсутствие кислорода воздуха). Термическая стабильность пентаэтилдисилилпроизводных ртути выше, чем аналогичных триэтилсилильных производных²⁷. Высоко стабильна также *бис*-(трибензилсилил)ртуть^{50, 51}. При термическом распаде *бис*-(триорганилсилил)ртути обычно количественно выделяются металллическая ртуть и соответствующий гексаорганилдисилан^{7, 22, 23}:

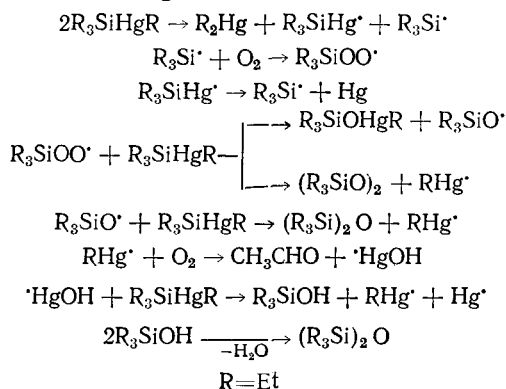


Термическое разложение *бис*-(триметилсилил)ртути в растворителе протекает по свободно-радикальному механизму^{26, 52-55}. Образующиеся радикалы $\text{Me}_3\text{Si}^\bullet$ могут не только димеризоваться в гексаметилдисилан, но и реагировать с растворителем. В случае ароматических растворителей (бензол, толуол, анизол) это приводит к продуктам гомолитического ароматического замещения⁵⁶⁻⁵⁹.

Все соединения, содержащие связь Si—Hg, чувствительны к действию света. Фотолиз *бис*-(триметилсилил)ртути приводит к образованию ртути и радикалов $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$. Наряду с этим идентифицированы весьма короткоживущие радикалы $\text{Me}_3\text{SiHg}^\cdot$ ^{9, 60-62}

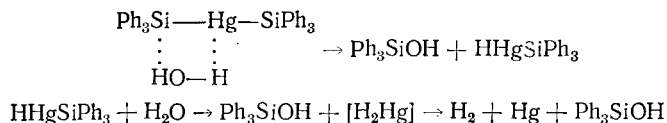


Соединения, имеющие связь Si—Hg, очень легко окисляются кислородом воздуха. Окисление этил(триэтилсилил)ртути — свободно-радикальный цепной процесс, который инициируется первоначально образующимися радикалами $\text{Et}_3\text{SiHg}^\cdot$ и $\text{Et}_3\text{Si}^\cdot$ ^{9, 25, 63, 64}:

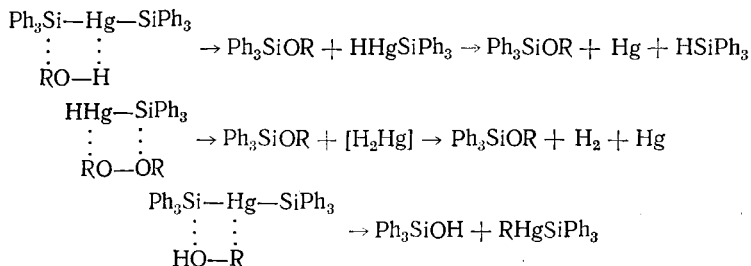


Окисление ускоряется в несколько раз в присутствии следов оснований Льюиса, способных к комплексообразованию с ртутьорганическими соединениями (аммиак, амины, трифенилфосфин и др.)⁶⁴⁻⁶⁶.

бис-(Триорганисилил)меркураны $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ в обычных условиях устойчивы к гидролизу и алкоголизу, однако эти реакции легко протекают в среде гомогенизирующего растворителя. Так, при действии влажного бензола на *бис*-(трифенилсилил)ртуть быстро образуются ртуть (количественно), трифенилсиланол и водород²⁶:

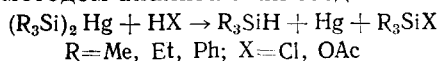


Кроме того, получают небольшие количества трифенилсилана, гексафенилдисилоксана и гексафенилдисилана. Алкоголиз $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ может протекать двумя путями⁶⁷:

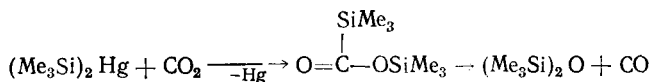


Взаимодействие ртутькремнийорганических соединений, содержащих связь Si—Hg, с кислотами приводит к количественному выделению ртути

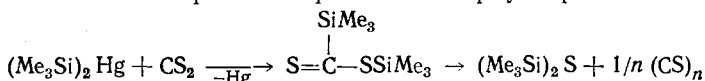
ти и может служить методом анализа этих соединений^{7, 25, 50}



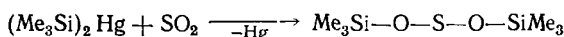
бис-(Триметилсилил)ртуть реагирует с CO_2 лишь в среде гексаметапола с образованием CO и гексаметилдисилоксана⁶⁸:



По аналогичной схеме протекает реакция с сероуглеродом:

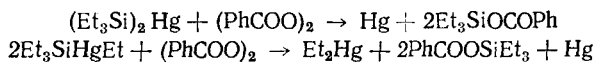


Взаимодействие SO_2 с *бис*-(триметилсилил)ртутью при 20°C протекает по схеме⁶⁸:

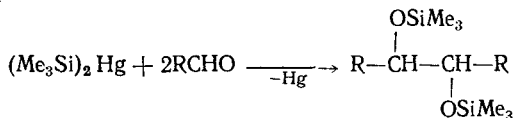


Образующийся *бис*-(триметилсилил)сульфоксидат при комнатной температуре распадается на гексаметилдисилоксан и серу, которая со ртутью образует HgS .

Перекиси ацилов (но не перекись *трет*-бутила²) энергично реагируют с соединениями, содержащими группировки $\text{Si}-\text{Hg}-\text{Si}$ ^{2, 25, 69} или $\text{Si}-\text{Hg}-\text{C}$ ⁹:

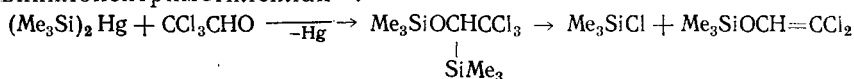


Алифатические альдегиды взаимодействуют с *бис*-(триметилсилил)ртутью в бензоле очень медленно. В то же время ароматические альдегиды реагируют быстро уже при 20°C с образованием *бис*-(триметилсилилокси)гидробензоина^{70, 71}:

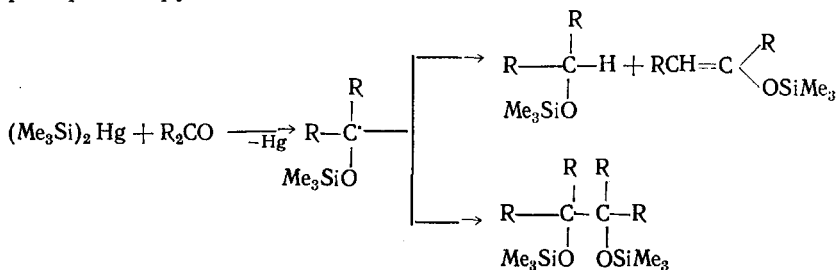


$R = \text{арил}$

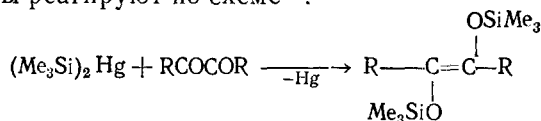
Из хлоралля в результате экзотермической реакции образуется 2,2-дихлорвинилокситриметилсилан⁷¹:



С кетонами и хинонами, такими как ацетон⁷²⁻⁷⁴, гексафторацетон⁷⁵, циклогексанон^{72, 73}, 9-флуоренон⁷⁶, ацетофенон^{70, 72, 73}, бензофенон^{72, 73}, 1,4-нафтохинон, 1,2-нафтохинон, антрахинон⁷⁰, *бис*-(триметилсилил)ртуть реагирует быстро при комнатной температуре с образованием промежуточного радикала $R_2\text{COSiMe}_3$, который затем димеризуется или диспропорционируется:

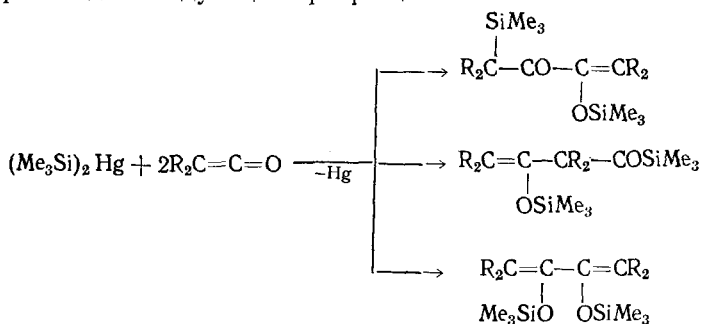


1,2-Дикетоны реагируют по схеме ⁷¹:



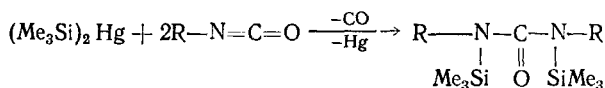
R=Me, Ph

При взаимодействии *бис*-(триметилсилил)ртути с диорганилкетонами ^{68, 70} происходят следующие превращения:



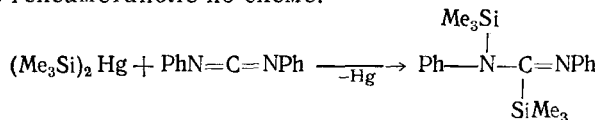
R=Me, Ph

С арилизоцианатами в гексаметаполе образуются N, N'-диарил-N, N'-*бис*-(триметилсилил)мочевина и окись углерода ^{68, 70}:

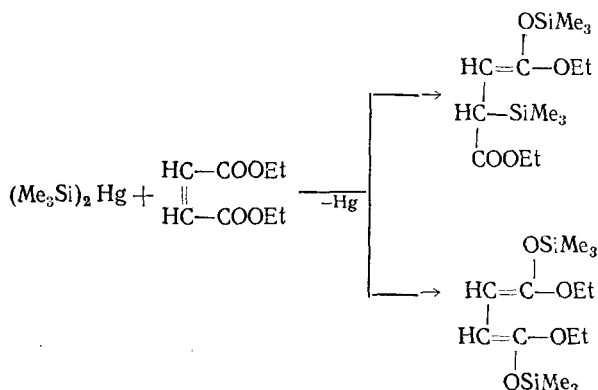


R=Ph, 4-CH₃C₆H₄, 1-C₁₀H₇

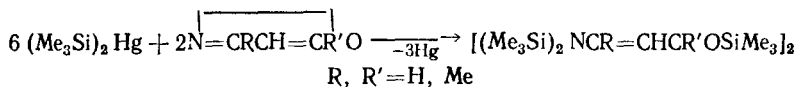
Дифенилкарбодимид быстро реагирует ⁶⁸ с *бис*-(триметилсилил)ртутью в гексаметаполе по схеме:



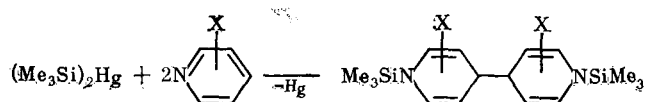
При реакции *бис*-(триметилсилил)ртути с эфиром малеиновой или фумаровой кислоты ^{71, 78} имеют место 1,4- и 1,6-присоединения:



При нагревании или при УФ-облучении *бис*-(триметилсилил)ртуть расщепляет изоксазольное кольцо ⁷⁹:

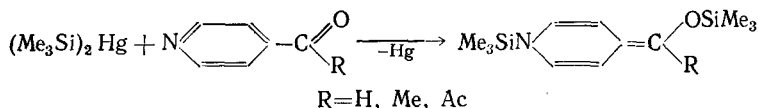


Реакция *бис*-(триметилсилил)ртути с пиридином и его производными приводит к N, N'-*бис*-(триметилсилил)тетрагидро-4,4-бипиридам^{80, 81-83}.

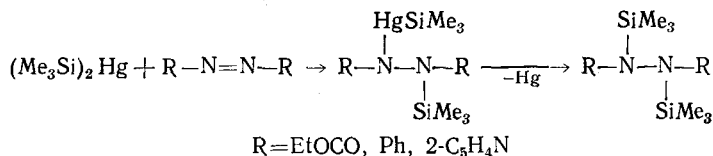


X = H, 2-Me, 3-Me, 3-CN, 3-COOMe, 4-COOMe, 4-Ac

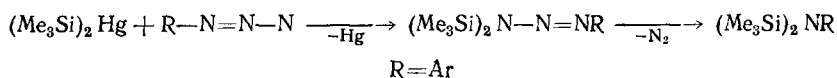
При УФ-облучении эквимольной смеси $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ и производного пиридина, содержащего в положении 4 карбонильную группу, образуются N-триметилсилил- α -триметилсилоксипроизводные 4-метилendigидропиридинов⁸⁴:



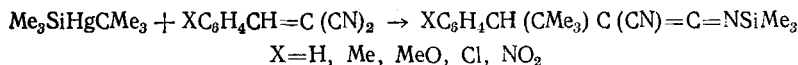
С азосоединениями *бис*-(триметилсилил)ртуть реагирует как нуклеофил, присоединяясь к азогруппе^{78, 82}:



Взаимодействие $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ с арилазидами осуществляется по радикальному механизму с образованием азота и N, N'-*бис*-(триметилсилил)анилинов⁶⁸:

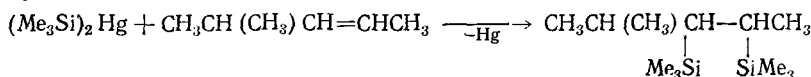


Реакция *трет*-бутил(триметилсилил)ртути с замещенными бензилденмалонодинитрилами приводит к N-триметилсилилкетениминам⁸⁵:



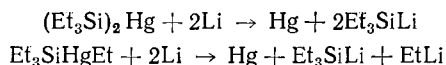
трет-Бутил(триметилсилил)ртуть присоединяется к 4-MeOC₆H₄CH=CHCN, образуя O-силилкетенацеталь⁸⁵.

При взаимодействии *бис*-(триметилсилил)ртути с олефином в условиях фотолиза триметилсилильные радикалы присоединяются по двойной связи⁸⁶:



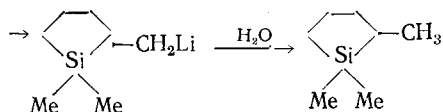
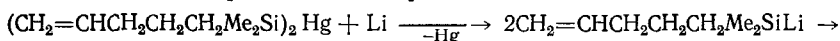
Попытки осуществить перенос триметилсилильного радикала с $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ на цинк или алюминий окончились неудачей⁷. С цинком *бис*-(триметилсилил)ртуть взаимодействует лишь при высокой температуре с выделением диметилртути. При взаимодействии с алюминием выделяется металлическая ртуть и образуется смесь соединений, не содержащих связи Si—Al. В то же время литий реагирует с *бис*-(триэтил-

силил)ртуутью и с этил(триэтилсилил)ртуутью в ТГФ с образованием триэтилсилиллития^{87, 88}:

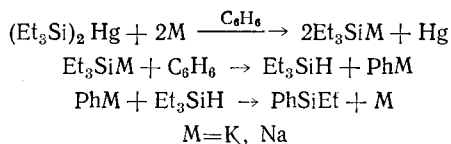


Эта реакция удобна для получения Alk_3SiLi .

бис-[Диметил(1-пент-4-енил)силил]ртууть при взаимодействии с литием образует соответствующее литиевое производное, которое циклизуется, давая после гидролиза 1,1,2-триметил-1-силациклопентан³⁴:

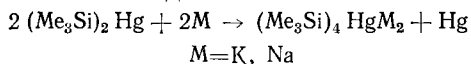


При взаимодействии $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ с металлическим калием или натрием в ароматическом растворителе образуются триэтилсилилкалиий и триэтилсилилнатрий. Однако в этом случае преобладает реакция с растворителем⁸⁹: возможно промежуточным продуктом реакции является Et_3SiM , который реагирует с растворителем, образуя Et_3SiPh и MH :

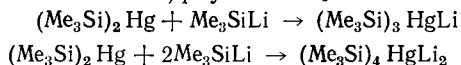


Триэтилсилилкалиий может быть получен действием калия на $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ при использовании в качестве растворителя триэтилсилана⁸⁹.

В 1,2-диметоксиэтаноле или циклопентане *бис*-(триметилсилил)ртууть взаимодействует с щелочными металлами, образуя комплексные биметаллокремнийорганические соединения^{90, 91}:



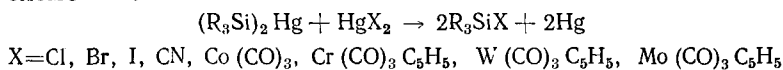
Аналогичные литиевые соединения получены непосредственным взаимодействием *бис*-(триметилсилил)ртуути с Me_3SiLi :



Образование $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SiEt}_3)_4$ наблюдалось при реакции *бис*-(триэтилсилил)ртуути с цианистым калием в ТГФ в присутствии краун-эфира⁹²:



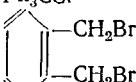

Ртутькремнийорганические соединения, содержащие связь $\text{Si}-\text{Hg}$, способны обменивать триалкилсилильный фрагмент на анионы солей ряда металлов. Так, например, взаимодействие с солями ртути протекает по общей схеме⁹²⁻⁹⁶:



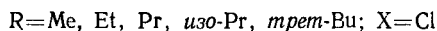
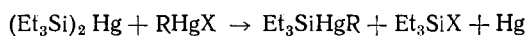
Промежуточными продуктами реакции вероятно являются соединения в виде R_3SiHgX , которые сразу распадаются на ртуть и R_3SiX .

При реакции *бис*-(триэтилсилил)ртуути с алкилмеркурхлоридами в отсутствие растворителя и кислорода воздуха, наряду с ртутью и триал-

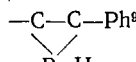
Реакции $(R_3Si)_2Hg$ с органическими и металлоорганическими соединениями

R_3	Реагент	Продукты реакции	Ссылки
$Et_3, MePh_2$	$Hg[C(N_2)COCH_3]_2$	$R_3SiC(N_2)COCH_3$	101
$Et_3, MePh_2$	$Hg[C(N_2)COOEt]_2$	$R_3SiC(N_2)COOEt$	102, 103
Et_3	$Hg(CH_2COCH_3)_2$	$Et_3SiOC(CH_3)=CH_2$	104
Me_3	$R'_3SnX (X=OMe, OE^t, NEt_3, OSnMe_3)$	R'_3SnSnR_3	50, 105, 106
Me_3	Me_3GeOMe	$Me_3SiHgGeMe_3$	107
Me_3	$Fe(CO)_5$	$(Me_3Si)_2Fe(CO)_4$	108
Cl_3	$[Mn(CO)_5]_2$	$Cl_3SiMn(CO)_5$	23
Me_3	Me_3Tl	$(Me_3Si)_3Tl$	109
Me_3	$(Et_3P)_2PtCl_2$	$(Et_3P)_2Pt(Cl)SiMe_3$	110, 111
Me_3	$[(Ph_3P)_2CH_2]PtCl_2$	$Pt(SiMe_3)_2[(PhP)_2CH_2]$	112—114
Me_3	$Ir(Et_3P)_2(CO)Cl$	$Ir(HgSiMe)(SiMe_3)_2(Et_3P)_2CO$	115
Me_3	$Pb(OAc)_4$	$Me_3SiPb(OAc)_3$	116
Me_3	$(CF_3)_2P(S)Cl$	$Me_3SiSP(CF_3)_2$	117
Me_3	$PhHg^+Cl_2Br$	$Me_3SiCCl=CCl_2$	118—120
$Et_3, \text{изо-}Pr_3$	S	$R_3SiSHgSiR_3$	50, 100
$Et_3, \text{изо-}Pr_3$	Se	$R_3SiSeHgSiR_3$	121—123
Et_3	$HSeBu$	$Et_3SiSeBu$	124
Me_3	$R'X (R=CCl_3, CHCl_2, CH_2Cl, Me, Et, \text{изо-}Pr, Bu; X=Cl, Br)$	Me_3SiHgR	9, 25, 50, 125—127
Me_3	Ph_3CCl	$(Ph_3C)_2$	127
Me_3			126
Me_3	$BrCH_2CH_2Br$	$CH_2=CH_2$	127
Me_3	$BrCH=CHBr$	$CH\equiv CH$	127
Me_3	$CF_3CF=CF_2$	$CF_3CF=CFSiMe_3$	129
Me_3	$CF_3C\equiv CCF_3$	$CF_3C(SiMe_3)=C(SiMe_3)CF_3$	129
Me_3	$CF_3C\equiv CF$	$CF_3C\equiv CSiMe_3 + CF_3C(SiMe_3)=C(SiMe_3)F$	129
Me_3	$CF_2=CF_2$	$CF_2=CFSiMe_3$	128, 129
Me_3	$CF_2CF=CFCF_2$	$CF_2CF=C(SiMe_3)CF_2 + CF_2C(SiMe_3)=C(SiMe_3)CF_2$	128, 129
Me_3	$CF_2=CFCI$	$CF_2=CFSiMe_3 + CFCI=CFSiMe_3$	128
Me_3	$CF_2=CFCBr$	$CF_2=CFSiMe_3$	130, 131
Me_3	$ArBr (Ar=Ph; 4-MeC_6H_4; 2, 4, 6-Me_3C_6H_3; 1\text{-нафтил})$	$ArSiMe_3$ или $(Me_3Si)_2 + Ar_2Hg$	55, 127
Me_3	C_6F_5Br	$C_6F_5SiMe_3$ или $(Me_3Si)_2 + (C_6F_5)_2Hg$	131, 132
Me_3	$(CF_3)_2NCl$	$CF_3N=CF_2$	133, 134

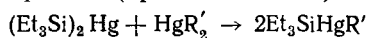
килхлорсиланом, образуются соответствующие алкил(триалкилсил)меркураны^{61, 97—98}.



Реакции $(R_3Si)_2Hg$ с ртутьорганическими соединениями типа HgR'_2 , где R' — углеродный или полифторуглеродный радикал ($Me_3, \text{изо-}Pr,$

$CH=CH_2, Ph$ ⁴⁵, , $CF_3, CH_2CF_3, CHF_2CF_3, CF_2CF_3, CFCICF_3,$

$CH(CF_3)_2, CF(CF_3)_2$ ^{95, 100}) в апротонных средах (бензол, толуол) приводят к соответствующим оргил(триалкилсил)меркуранам:



По аналогичной схеме $(R_3Si)_2Hg$ реагирует с биметаллоорганическими соединениями типа HgR'_2 , где $R' = SnMe_3, GeMe_3, SiMeCl_2$ ^{43, 49}. Другие реакции *бис*-(триалкилсил)меркуранов приведены в таблице.

Ртутькремнийорганические соединения, содержащие связь $Si-Hg$, используются при синтезе труднодоступных кремнийорганических продуктов, а также в качестве катализаторов при полимеризации стирола^{29, 135} или этилена¹³⁶ и при гидроксिलировании непредельных соединений (в сочетании с УФ-облучением)¹³⁷. Однако большая лабильность связи $Si-Hg$ ограничивает возможности промышленного использования этого класса соединений.

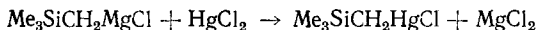
III. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ГРУППИРОВКУ $Si-(C)_n-Hg$

Соединения, содержащие группировку $Si-(C)_n-Hg$, были известны значительно раньше, чем рассмотренные выше, но изучены гораздо менее подробно.

1. Методы получения

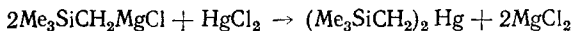
а) Металлоорганический синтез

Первое соединение, содержащее группировку $Si-(C)_n-Hg$, получено в 1945 г. Уитмором и Соммером¹³⁸ при действии хлористой ртути на триметилсилилметилмагнийхлорид:



Аналогичным образом в дальнейшем синтезированы соединения $RHgCl$, где $R = Me_3CSiMe_2CH_2$ ¹³⁹, $PhMe_2SiCH_2$ ¹⁴⁰⁻¹⁴³, $Me_3SiCHMe$ ¹⁴⁴, $Me_3SiSiMe_2CH_2$, $EtMe_2SiSiMe_2CH_2$, $(Me_3Si)_2CH$ ¹³⁹.

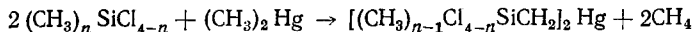
При реакции 2 молей Me_3SiCH_2MgCl с 1 молем $HgCl_2$ образуется *бис*-(триметилсилилметил)ртуть с выходом до 50%^{145, 146}:



Таким же образом получены симметричные ртутькремнийорганические соединения типа R_2Hg (значения R см. выше).

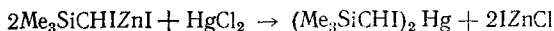
Меркурирование Me_3SiCH_2MgCl органилмеркурхлоридами $R'HgCl$ приводит к соединениям типа Me_3SiCH_2HgR' ($R' = Me, n-C_6H_{13}, Ph$ ¹³⁸, $CH_2SiMe_2CMe_3$ ¹³⁹, CH_2GeMe_3 ¹⁴⁷, $CH_2Me_2SiSiMe_3$, $CH_2Me_2SiSiMe_2Et$, $CH(SiMe_3)_2$ ¹³⁹).

Диметилртуть реагирует при 450° С с метилтрихлорсиланом или с диметилдихлорсиланом, образуя $(Cl_3SiCH_2)_2Hg$ и $(Cl_2CH_3SiCH_2)_2Hg$ ¹⁴⁸ соответственно¹⁴⁸:



Эти соединения в индивидуальном виде не выделены, а идентифицированы в виде метильных производных, полученных обработкой метилмагнийбромидом.

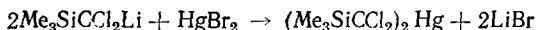
Для получения некоторых ртутькремнийорганических соединений может быть использован и цинкоорганический синтез, например¹⁴⁹:



Выход *бис*-(триметилсилил)иодметилртути при этом составляет 45% (найлены также следы $(Me_3SiCH_2)_2Hg$).

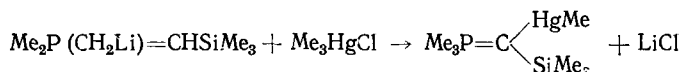
Для синтеза *бис*-(триметилсилил)дихлорметилртути, применяемой в качестве источника триметилсилилхлоркарбена, использована реакция

(триметилсилил)дихлорметиллития с бромистой ртутью при 135°¹⁵⁰⁻¹⁵²:



При соотношении исходных реагентов 1 : 1 наряду с симметричным соединением (выход 44%) образуется до 5% $\text{Me}_3\text{SiCCl}_2\text{HgBr}$. При замене HgBr_2 на HgCl_2 выход $(\text{Me}_3\text{SiCCl}_2)_2\text{Hg}$ падает до 23% и образуется до 17% $\text{Me}_3\text{SiCCl}_2\text{HgCl}$.

Реакцией литиевого производного триметил(триметилсилилметил)фосфорана с хлористой метилртутью получен триметил [(метилмеркур) (триметилсилил) метил]фосфоран¹⁵³:



б) Меркурирование непредельных кремнийорганических соединений

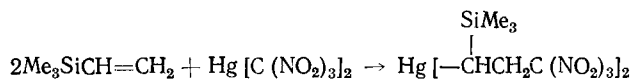
Присоединение солей ртути к двойной связи непредельных кремнийорганических соединений впервые осуществлено в 1959 г.¹⁵⁴:



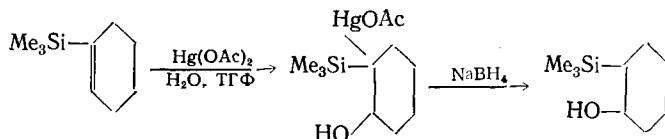
Восстановление продукта амальгамой натрия привело к триметил(2-оксизтил)силану, что подтвердило вышеприведенное anomальное направление реакции (обычно меркурирование олефинов типа $\text{RCH}=\text{CH}_2$ ацетатом ртути протекает по правилу Марковникова, приводя к $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{HgOAc}$ ¹⁵⁵). Необычное направление меркурирования в данном случае обусловлено взаимодействием π -электронов винильной группы с вакантными $3d$ -орбиталями атома кремния (эффект $d_\pi-p_\pi$ -сопряжения). Этот эффект преобладает над противоположным по направлению индуктивным эффектом триметилсилильной группы, что приводит к понижению электронной плотности на β -углеродном атоме.

При действии солей ртути на триметилаллилсилан образуются лишь продукты расщепления по связи $\text{Si}-\text{CH}_2$, что, по-видимому, обусловлено β -распадом первоначально образующегося аддукта¹⁵⁶⁻¹⁵⁸. Изучение кинетики этого процесса показало, что его механизм не укладывается в рамки простого бимолекулярного электрофильного замещения¹⁵⁸. Реакция протекает в несколько стадий, причем скорость процесса определяется расщеплением аддукта на $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ и $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{HgX}$.

Присоединение *бис*-(тринитрометил)ртути к триметилвинилсилану в воде, спирте, бензоле, четыреххлористом углероде приводит к *бис*-[(1-триметилсилил-3,3,3-тринитро)пропил]ртути (выход 90%)^{156, 157}:

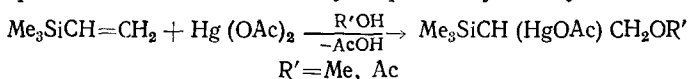


Взаимодействие ацетата ртути с 1-(триметилсилил)циклогексаном в водной среде дает продукт присоединения, восстановление которого боргидридом натрия приводит к 1-(триметилсилил)циклогексанолу-2¹⁵⁹

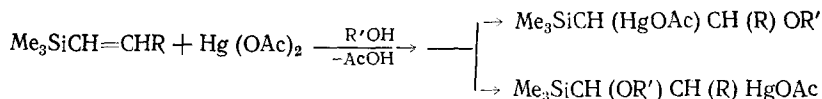


Порядок присоединения группы HgOAc при меркурировании непредельных соединений типа $\text{RCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{X}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Ac}$) зависит от характера заместителей у двойной связи (R)

и у атома кремния (X), а также от положения двойной связи¹⁶⁰. Методом ПМР-спектроскопии установлено, что при реакции ацетата ртути с триметилвинилсиланом как в спиртовой, так и в уксуснокислой среде группа HgOAc присоединяется лишь к α -углеродному атому:

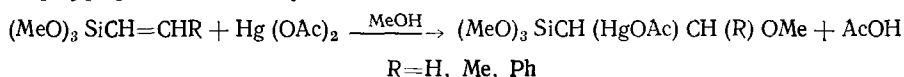


Присоединение ацетата ртути к триметилпропенилсилану и триметил- β -стирилсилану протекает уже не селективно. В обоих случаях группа HgOAc присоединяется как к α -, так и к β -углеродному атому:

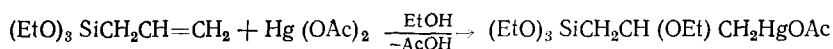


Соотношение α - и β -аддуктов составляет 7 : 3 при $\text{R} = \text{Me}$ и 1 : 1 при $\text{R} = \text{Ph}$. Нарушение селективности присоединения обусловлено повышением электронной плотности на β -углеродном атоме за счет $+I$ -эффекта метильной группы или включением фенильной группы в цепь сопряжения.

Вопреки ранее опубликованным данным¹⁶¹, присоединение ацетата ртути к алкенилтриалкоксисиланам в спиртовой среде во всех случаях протекает количественно и строго селективно с образованием лишь α -меркурированных аддуктов¹⁶⁰:

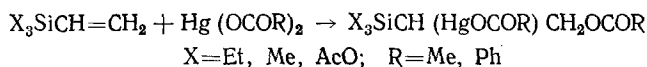


Напротив, из аллилтриалкоксисилана получается только γ -меркурпроизводное

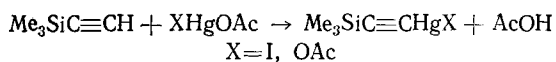


В обоих случаях образующиеся аддукты оказываются достаточно устойчивыми.

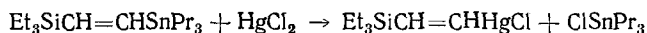
В нитрометане или хлороформе ацилаты ртути гладко присоединяются к винилсиланам с образованием соответствующих α -ацилоксимеркурпроизводных¹⁶⁰:



При действии солей ртути на триалкилэтинилсиланы происходит не присоединение к тройной связи, а замещение ацетиленового атома водорода¹⁶²:

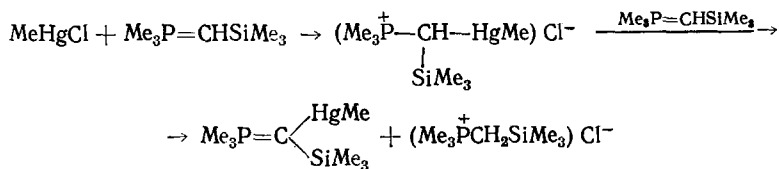


Реакция хлористой ртути с 1-триэтилсиллил-2-трипропилстаннилэтиленом приводит к расщеплению связи олова с ненасыщенной группировкой¹⁶³:



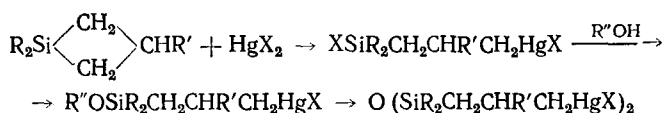
Взаимодействие хлористой метилртути с триметил(триметилсиллил-метил)фосфораном приводит к триметил[(метилмеркур)(триметилси-

лил) метилен]фосфорану^{153, 164}:

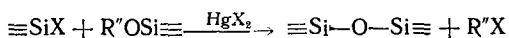


в) Расщепление производных сила- и 1,3-дисилациклобутана солями ртути

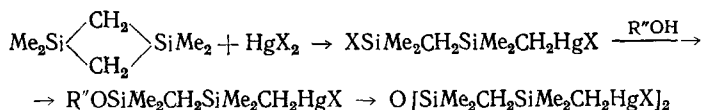
При действии солей ртути в водной или спиртовой среде на 1,1-диалкилсилациклобутаны расщепляется эндоциклическая связь Si—C¹⁶⁵⁻¹⁶⁸. В результате гладко образуются γγ'-меркурированные 1,1,3,3-тетраорганил-1,3-дипропилсилоксаны:



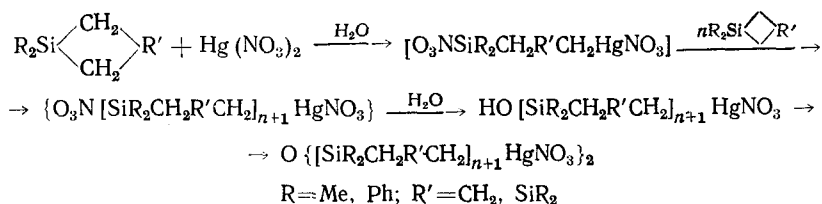
В спиртовой среде эти соединения образуются, по-видимому, в результате реакции гетерофункциональной конденсации, катализируемой ртутными солями:



Еще легче соли ртути расщепляют 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутан (скорость его расщепления под действием HgCl₂ в четыре раза выше, чем в случае 1,1-диметилсилациклобутана)¹⁶⁵⁻¹⁶⁸.



Гомогенная реакция сила- и 1,3-дисилациклобутанов с Hg(NO₃)₂ в спиртовой среде протекает в том же направлении, что и в случае HgCl₂ или HgAc₂. Однако в гетерогенной среде (при использовании водных растворов нитрата ртути) образуются олигомерные (теломерные) продукты меркурирования^{169, 170}, вероятно по схеме



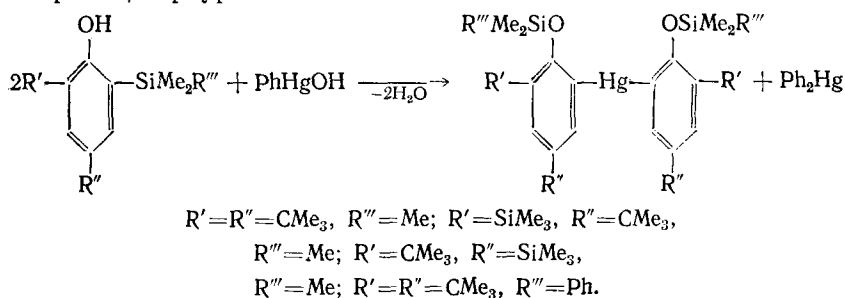
Очевидно, в этом случае первичный мономерный продукт расщепления, содержащий лабильную группировку Si—O—NO₂, сам способен разрывать сила- или 1,3-дисилациклобутановое кольцо, что и приводит к образованию олигомерных соединений.

Пятичленные гетероциклы с одним или двумя атомами кремния в кольце не реагируют с солями ртути¹⁶⁷. Высказано предположение, что скорость этих реакций контролируется электрофильной атакой катиона HgX⁺.

г) Меркурирование кремнийароматических соединений

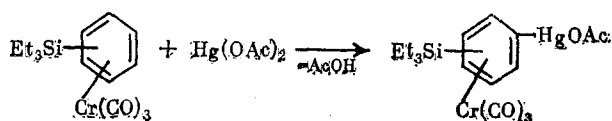
Реакции солей ртути с кремнийорганическими соединениями, в которых атом кремния непосредственно связан с ароматическим ядром, во всех случаях приводит не к меркурированию последнего, а к разрыву связи Si—Ar^{174–176}.

Пространственно-затрудненные *орто*-триалкилсилилфенолы реагируют с PhHgOH или Ph₂Hg, образуя соответствующие *бис*-(2-триалкил-силоксифенил) меркураны^{177–180}:

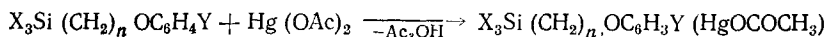


При взаимодействии PhHgOH с *орто*-триалкилсилилфенолами, содержащими слабо экранированную группу OH, образуются полимерные арилмеркуроксиды, не содержащие кремния¹⁷⁸. Если триалкилсилильная группа находится в *пара*-положении к гидроксильной, меркурирования не происходит¹⁸¹, а наблюдается окисление кремнийорганических фенолов.

Взаимодействие триэтилсилилбензолхромтрикарбонила с ацетатом ртути в ледяной уксусной кислоте приводит к меркурированию в ароматическое кольцо без отщепления триэтилсилильной группы¹⁸²:



Отделение атома кремния от ароматического ядра группировкой $-(\text{CH}_2)_n\text{O}-$ позволяет гладко осуществить реакцию меркурирования последнего¹⁸³:



X=Me, MeO, EtO;

Y=H, OMe-*o*, Me-*n*; $n=1, 3$

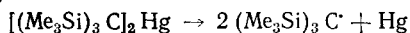
Используя избыток ацетата ртути, удастся перевести соединения типа $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{OPh}$ в [*бис*-(ацетоксимеркур)феноксипалкил]триалкил- или триалкоксисиланы $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{OC}_6\text{H}_3(\text{HgOAc})_2$ ¹⁸³.

2. Свойства

Ртутькремнийорганические соединения, содержащие группировку Si—(—C—)_n—Hg в отличие от соединений со связью Si—Hg достаточно устойчивы к действию кислорода воздуха, влаги, света. Они также обладают сравнительно высокой термической стабильностью. Так, многие из соединений типа $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{HgR}'$ перегоняются в вакууме без заметного разложения и могут успешно быть разделены методом ГЖХ¹³⁹. *бис*-

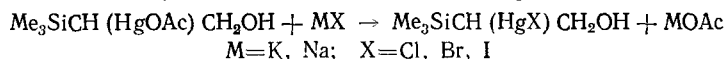
(-Триметилсилилметил)ртуть медленно разлагается только при 200° С (на 5% за 100 час)¹⁴⁵, образуя ртуть, тетраметилсилан и $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{HgCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$.

Однако при фотоллизе $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Hg}$ наблюдается интенсивный распад с образованием ртути, метана, тетраметилсилана, а также небольших количеств $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{HgCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$, $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$, $(\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2)_2$, $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2)_2$ ¹⁴⁵. При действии света на бис-[трис-(триметилсилил)метил]ртуть генерируются относительно стабильные свободные радикалы $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{S}^\cdot$ ¹⁸⁴ (они лишь немного менее устойчивы, чем $(\text{Ph}_3\text{C}^\cdot)$):

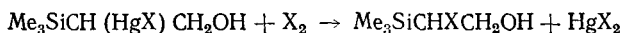


Продукты меркурирования Si-замещенных алкенилсиланов и ртуть-кремнийорганические соединения, образующиеся при расщеплении солями ртути сила- или 1,3-дисилациклобутанов, термически недостаточно устойчивы. В вакууме они не перегоняются, так как легко элиминируют металлическую ртуть.

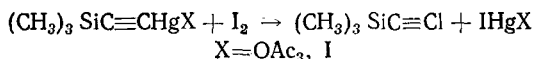
Обработка ртутькремнийорганических соединений типа $\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{HgOAc})\text{CH}_2\text{OH}$ насыщенными растворами галогенидов щелочных металлов ведет к обмену ацетоксигруппы у атома ртути на галоген¹⁵⁴:



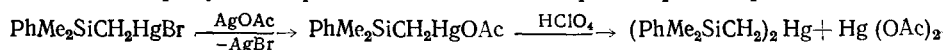
Образующиеся при этом аморфные галогенмеркурпроизводные при реакции с галогенами обменивают группировку HgX на атом галогена^{154, 156}:



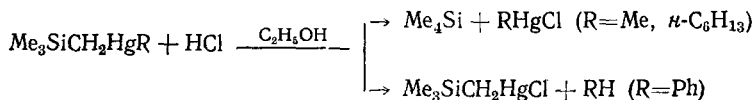
Реакции $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CHgOAc}_3$ и $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CHgI}$ с иодом приводят к образованию триметилиодэтинилсилана¹⁶²:



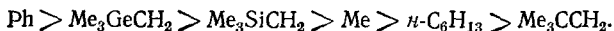
[(Фенилдиметилсилил)метил]меркуробромид при действии ацетата серебра превращается в соответствующий меркурацетат¹⁴³; последний легко симметризуется при действии 0,02 М раствора хлорной кислоты:



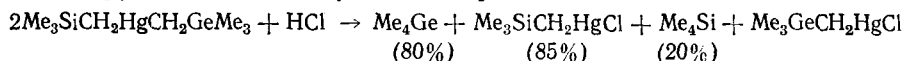
Соединения типа $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{HgR}$ при действии насыщенного раствора хлористого водорода в этиловом спирте расщепляются¹³⁸ по схеме:



Эта реакция позволила оценить относительную электроотрицательность заместителей R, связанных с атомом ртути, которая падает в следующем порядке:



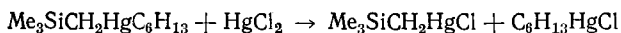
На более высокую электроотрицательность групп Me_3GeCH_2 по сравнению с группой Me_3SiCH_2 указывает реакция¹⁴⁷:



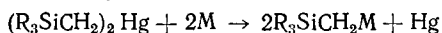
Однако все эти данные о сравнительной легкости отщепления заместителей от атома ртути характеризуют не только их электроотри-

цательность, но одновременно и стерический эффект. Так, например, хотя группа $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2$ более электронодонорна, чем Me_3Si , она труднее отщепляется хлористым водородом от атома ртути из-за стерических затруднений¹³⁹. Более объемистые группы $\text{Me}_3\text{CSiMe}_2\text{CH}_2$ и $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{CH}$ также отщепляются от атома ртути труднее, чем Me_3SiCH_2 .

Соединения типа $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{HgR}'$ расщепляются также хлористой ртутью¹³⁸:



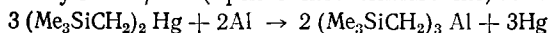
бис-(Триорганилсилилметил)меркураны взаимодействуют с щелочными металлами, отщепляя ртуть и образуя соответствующие металлические производные^{140-142, 183}:



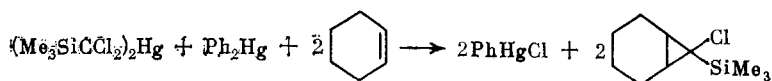
$\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$

Эта реакция является удобным методом синтеза кремнийорганических производных щелочных металлов.

Аналогично получен *трис*-(триметилсилилметил)алюминий¹⁸⁶:



Соединения типа $(\text{Me}_3\text{SiCX}_2)_2\text{Hg}$ ($\text{X}_2 = \text{Cl}_2, \text{HBr}, \text{ClBr}, \text{Br}_2$) при нагревании образуют карбены Me_3SiCH , Me_3SiCCl , Me_3SiCBr ¹⁵⁰⁻¹⁵², которые способны присоединяться к двойной связи непредельных соединений:

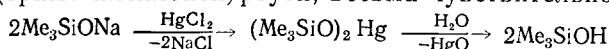


Вследствие большой стабильности соединений, содержащих группировку $\text{Si}-(\text{C}-)_n-\text{Hg}$, в отличие от соединений со связью $\text{Si}-\text{Hg}$ они могут найти практическое применение. Так, соединения общей формулы $\text{ROCOHgCH}_2\text{C}(\text{OR}')\text{YA}_n\text{Si}(\text{R}'')_a(\text{X})_b$ ($\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{алкил}$; $\text{Y}=\text{H, Me}$; $\text{A}=\text{алкилен}$, $\text{X}=\text{алкокси, ацетокси}$; $a=0-2$, $b=3-a$) могут служить в качестве фунгицидных добавок к силиконовым эластомерам¹⁶¹.

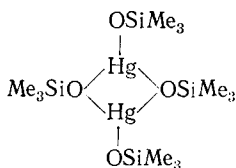
IV. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ГРУППИРОВКУ $\text{Si}-\text{X}-\text{Hg}$ ($\text{X}=\text{O, S, Se, Te, N}$)

1. Соединения, содержащие группировку $\text{Si}-\text{O}-\text{Hg}$

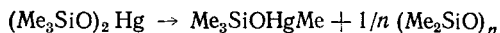
Наиболее распространенным методом получения соединений, содержащих группировку $\text{Si}-\text{O}-\text{Hg}$, является реакция триорганилсиланолатов щелочных металлов с солями ртути. Хлористая ртуть реагирует с триметилсиланолатом натрия в диоксане с образованием растворимой в эфире *бис*-(триметилсилокси)ртути, весьма чувствительной к влаге¹⁸⁷:



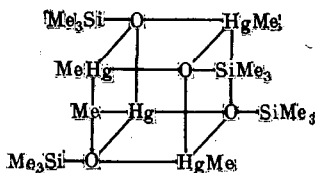
Это соединение сублимируется в глубоком вакууме при 90° С, образуя кристаллы. Определение молекулярного веса обнаружило димерную структуру¹⁸⁸:



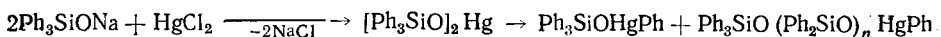
При температуре $\sim 0^\circ$ бис-(триметилсилокси)ртуть медленно распадается с разрывом связи Si—C



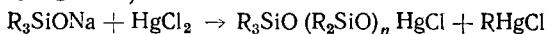
Метил(триметилсилокси)ртуть, полученная действием хлористой метилртути на Me_3SiONa , более устойчива и хорошо растворима в органических растворителях^{188–190}. Это соединение ассоциировано и в кристаллическом состоянии является тетрамером^{190, 191}:



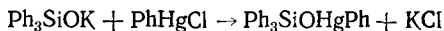
При взаимодействии HgCl_2 с трифенилсиланолятом натрия (молярное соотношение 1 : 2) в эфире мгновенно выпадает хлористый натрий и образуется бис-(трифенилсилокси)ртуть¹⁹². Однако уже при удалении растворителя в вакууме ($< 20^\circ\text{C}$) начинается распад этого соединения. В результате с выходом 34% образуется фенил(трифенилсилокси)ртуть и полимерное твердое вещество, плавящееся в интервале $135\text{—}250^\circ\text{C}$:



При соотношении HgCl_2 и Ph_3SiONa , равном 1 : 1, образуется сходный полимер и PhHgCl , что свидетельствует об аналогичном процессе (с разрывом связи Si—C)



Фенил(трифенилсилокси)ртуть можно получить и другим способом¹⁹²:



Это соединение не гидролизуются водой, но расщепляется при действии HCl с образованием трифенилсиланола и PhHgCl . Оно устойчиво при комнатной температуре, однако выше температуры плавления распадается с образованием Ph_2Hg и $\text{Ph}_3\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_n\text{HgPh}$.

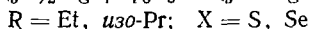
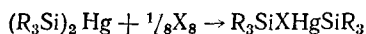
Ртутькремнийорганические соединения, содержащие группировку Si—O—Hg, могут быть получены¹⁹³ при реакциях RHgX (R — органический радикал, а X — гидроксил либо остаток минеральной или уксусной кислоты) с четыреххлористым кремнием, тетраэтоксисиланом, а также с силикатами металлов и кремневой кислотой. При длительном кипячении смеси SiCl_4 с окисью ртути в полярном растворителе (ацетонитрил, нитрометан и т. п.) в присутствии хлористой ртути¹⁹⁴ образуются перхлоролигосилоксаны $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{OSiCl}_2)_n\text{Cl}$ ($n=1\text{—}4$), выкипающие в интервале от 190 до 262°C при 15 мм рт. ст. , и твердое соединение состава ClHgOSiCl_3 .

Попытка получить полифенилмеркуросилоксаны взаимодействием диатрийдифенилсиландиолята с сулемой привела лишь к образованию¹⁹⁵ октафенилциклотетрасилоксана $\text{Ph}_2\text{SiOPh}_2\text{SiOPh}_2\text{SiOPh}_2\text{SiO}$. Однако реакция дифенилсиландиоля с диэтилртутью все же позволила синтезировать ртутькремнийорганический полимер, содержащий группировку Si—O—Hg¹⁹⁵.

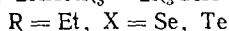
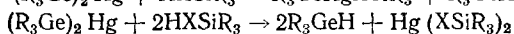
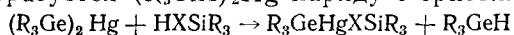
В ИК-спектрах триорганилсилоксимеркуранов к колебаниям группировки Si—O—Hg относят полосы 885 см^{-1} ¹⁹² или 932 см^{-1} ¹⁸⁸.

2. Соединения, содержащие группировку Si — X — Hg (X — халькоген)

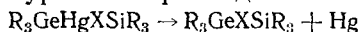
Ртутькремнийорганические соединения, содержащие группировку Si—X—Hg, как уже сообщалось в разделе II.3 (см. таблицу), образуются при взаимодействии *бис*-(триалкилсилил)ртути с серой или селеном^{50, 100, 121–123}.



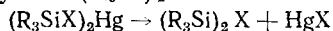
Селективное гетеролитическое расщепление *бис*-(триэтилгермил)ртути триэтилсилансиленолом или триэтилсилантеллурилом приводит к соответствующим германиевым производным^{100, 196, 197}. При соответствии реагентов 1 : 2 образуется $(R_3SiX)_2Hg$ наряду с триэтилгерманом:



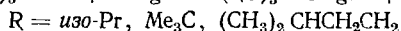
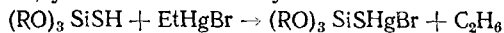
Несимметричные соединения, содержащие группировку Si—X—Hg, при комнатной температуре легко распадаются по схеме^{196, 197}:



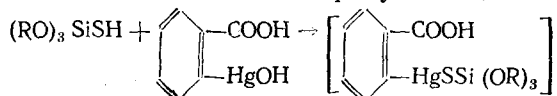
В то же время симметричные производные $(R_3SiX)_2Hg$ термически достаточно устойчивы и в растворе не распадаются полностью даже при длительном нагревании (7 час, 130°). Продуктами их разложения являются халькогенид ртути и $(R_3Si)_2X$:



Взаимодействием триалкоксисилантиолов с бромистой этилртутью получены триалкоксисилантиомеркураны, хорошо растворимые в эфире и тетрагидрофуране, устойчивые в отсутствие влаги¹⁹⁸:

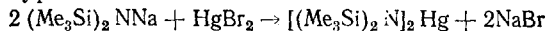


Образование соединения с группировкой Si—S—Hg наблюдается при реакции триалкоксисилантиолов с *орто*-оксимеркурбензойной кислотой. Однако в свободном виде этот продукт выделен не был¹⁹⁹:



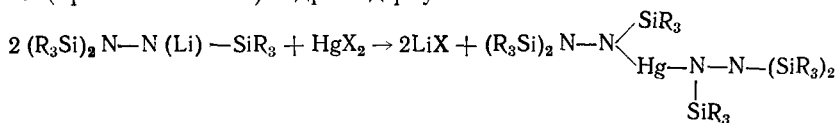
3. Соединения, содержащие группировку Si — N — Hg

В результате экзотермической реакции *бис*-(триметилсилил)амида натрия с бромистой ртутью в эфире получен ди[*бис*-(триметилсилил)амино]меркуран^{153, 200, 201}:



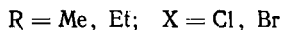
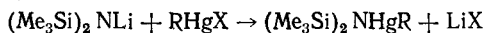
Продукт реакции — бесцветное кристаллическое вещество, перегоняющееся в вакууме, не образует аддуктов с пиридином или тетрагидрофураном; легко гидролизуеться, превращаясь в $Hg(OH)_2$ и гексаметилдисилазан. По данным ИК- и Раман-спектров вычислена силовая постоянная, величина которой указывает, что связь Hg—N является ковалентной и одинарной²⁰⁰. Межатомное расстояние Hg—N составляет 2,23 Å. К частоте ν_{as} (N—Hg—N) в ИК-спектре отнесена полоса при 406 cm^{-1} . В спектре КР колебанию ν , (N—Hg—N) отвечает линия 390 cm^{-1} .

трис-(Триметилсилил)гидразидлития экзотермически реагирует с хлористой или бромистой ртутью в пентане²⁰², образуя галогенид ртути и *трис*-(триметилсилил)гидразид ртути:



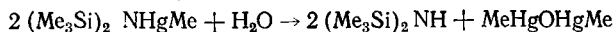
Этот гидразид представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в петролейном эфире, бензоле, ТГФ; чувствителен к влаге. По данным криоскопии соединение мономерно. В его ИК-спектре проявляется сильное антисимметричное колебание группировки $\text{N}-\text{Hg}-\text{N}$ области низких частот $\nu_{\text{as}} = 379 \text{ см}^{-1}$. Спектр ПМР представляет собой дублет ($\delta = 0,28; 0,26$)²⁰².

Взаимодействием *бис*-(триметилсилил)амида лития с алкилмеркур-галогенидами получены *N,N'*-*бис*-(триметилсилил)алкилмеркурамины с выходом до 85%²⁰³:

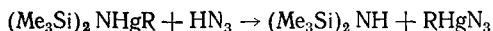


Они представляют собой бесцветные жидкости, перегоняющиеся в вакууме. Спектры ПМР: для $\text{CH}_3\text{HgN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ получено $\delta (\text{CH}_3\text{Hg}) = 0,37 \text{ м. д.}$, $\delta (\text{CH}_3\text{Si}) = 0,17 \text{ м. д.}$, $J(^{199}\text{Hg}-\text{CH}_3) = 157 \text{ Гц}$; для $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ найдено $\delta (\text{CH}_3\text{CHg}) = 1,07 \text{ м. д.}$, $\delta (\text{CCH}_2\text{Hg}) = 1,17$, $\delta (\text{SiCH}_3) = 0,19 \text{ м. д.}$, $J(^{199}\text{Hg}-\text{CH}_2) = 160 \text{ Гц}$, $J(^{199}\text{Hg}-\text{CCH}_3) = 195 \text{ Гц}$.

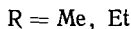
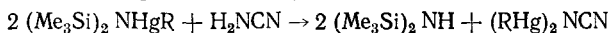
N,N'-*бис*-(триорганилсилил)алкилмеркурамины оказываются полезными реагентами при синтезе многих труднодоступных ртутьорганических соединений. Так, взаимодействие $\text{MeHgN}(\text{SiMe}_3)_2$ с эквимольным количеством воды в эфире приводит к образованию с количественным выходом диметилдимеркуроксида и гексаметилдисилазана²⁰³:



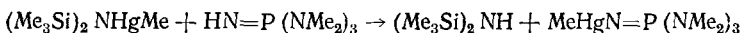
Реакция с HN_3 дает меркуразиды²⁰³:



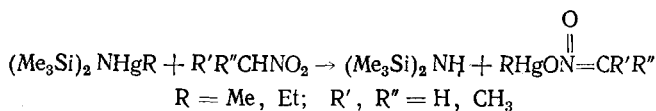
Для синтеза *бис*-(органилмеркур)цианамида использована реакция:



Взаимодействием *N,N'*-*бис*-(триметилсилил)метилмеркурамина с $\text{HN}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ получен *N*-(метилмеркур)-*трис*-(диметиламино)фосфинимид²⁰⁴:

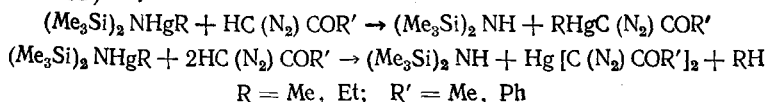


С нитроалканами образуются ртутьорганические производные нитроновых кислот²⁰⁵:

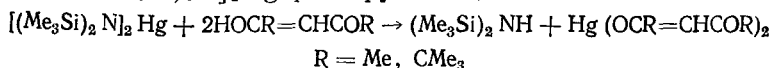


Реакцию $\text{RHgN}(\text{SiMe}_3)_2$ с диазоацетоном или с диазоацетофеноном используют для синтеза органилмеркурдиазокетонов и меркур-*бис*-

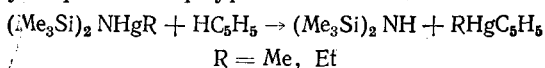
(диазокетонов) ²⁰⁶.



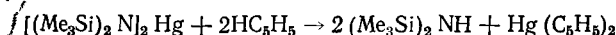
Аналогично $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Hg}$ реагирует с 1,3-дикетонами ^{204, 207, 208}:



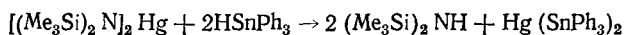
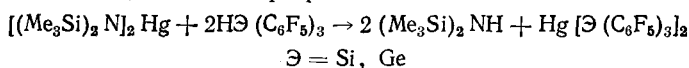
N,N'-бис-(триметилсилил)органилмеркурамины реагируют с циклопентадиеном, образуя органилмеркурциклопентадиены ²⁰³:



Аналогично из $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ образуется бис-(циклопентадиенил)ртуть ²⁰⁹:



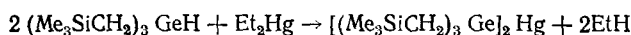
С помощью ди[бис-(триметилсилил)амино]ртути получены ртутные производные трис-(пентафторфенил)силана и трис-(пентафторфенил)германа ^{21, 32, 210}, а также трифенилстаннана ²¹¹:



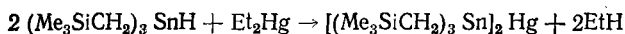
Гидролитическая неустойчивость соединений, содержащих группировку Si—X—Hg, ограничивает их промышленное производство и использование в практике. Однако они весьма полезны в препаративном синтезе труднодоступных ртутьорганических и кремнийорганических соединений.

V. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ГРУППИРОВКУ Si — (—C—)_n — X — Hg

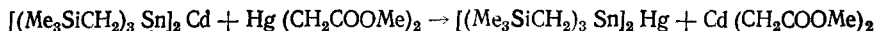
Из соединений этого типа известны лишь представители с X = Ge, Sn ^{212, 213}. Действием диэтилртути на $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{GeH}$ получен бис-[трис-(триметилсилилметил)гермил]меркуран ²¹³:



По аналогичной схеме осуществлен синтез бис-[трис-(триметилсилилметил)станнил]меркурана ²¹²:



Это соединение является также одним из продуктов обменной реакции эфира меркур-бис-уксусной кислоты с бис-[трис-(триметилсилилметил)станнил]кадмием ²¹³:

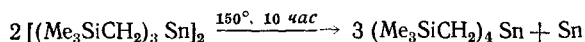


При этом промежуточно образуются несимметричные соединения $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{SnHgCH}_2\text{COOMe}$ и $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{SnCdCH}_2\text{COOMe}$.

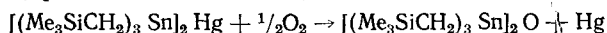
бис-[трис-(триметилсилилметил)станнил]ртуть обладает аномально высокой термической стабильностью по сравнению с ее аналогами $(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{Hg}$, где R = H, алкил, фенил. Это объясняется стабилизирующим эффектом группы Me_3SiCH_2 .

$[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Sn}]_2\text{Hg}$ — кристаллическое вещество, плавящееся без разложения. Реакционная способность его не отличается значительно

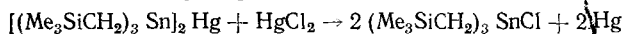
от бис-(триэтилсилил)ртути и подобных соединений^{212, 214-216}. Растворы в гексане и ТГФ при 20°С устойчивы. При термическом распаде в отсутствие растворителей получают ртуть, тетракис-(триметилсилилметил)станнан и олово^{221, 214}, вероятно, через промежуточное образование гексакис-(триметилсилилметил)дистаннана, который затем диспропорционирует по схеме:



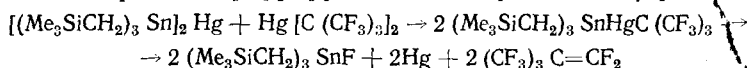
Окисление кислородом воздуха в ТГФ приводит к образованию ртути и гексакис-(триметилсилилметил)дистанноксана²¹⁸:



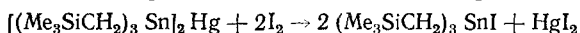
Обменная реакция с HgCl_2 в ТГФ при 20°С завершается за 30 мин, приводя к количественному образованию ртути и $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{SnCl}$ ^{212, 214}:



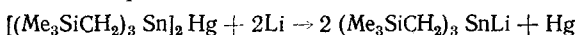
Взаимодействие бис-[трис-(триметилсилилметил)станнил]ртути с $\text{Hg}[\text{C}(\text{CF}_3)_3]_2$ ведет к образованию несимметричного станилртутного соединения, которое демеркурируется с одновременным β -распадом^{95, 214}:



Элементный иод легко расщепляет связь $\text{Sn}-\text{Hg}$ ²¹³:



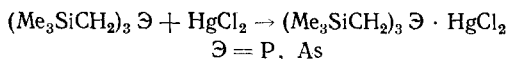
Металлический литий обменивается с ртутью, образуя соответствующее станиллитиевое производное^{213, 217}:



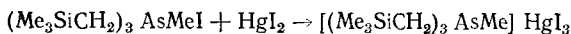
Однако при проведении этой реакции в бензоле основным продуктом является гексакис-(триметилсилилметил)дистаннан.

VI. КОМПЛЕКСЫ КРЕМНИОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С СОЛЯМИ РТУТИ

Триорганисилилметильные производные фосфора и мышьяка образуют прочные комплексы с галогенидами ртути. Так, трис-(триметилсилилметил)фосфин и -арсин дают с хлористой ртутью кристаллические аддукты^{218, 219}:



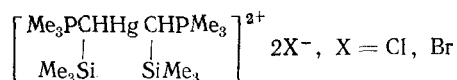
При кипячении раствора метил-трис-(триметилсилилметил)арсоний-иодида в этиловом спирте с иодистой ртутью образуется метил-трис-(триметилсилилметил)арсониймеркуриодид²¹⁸:



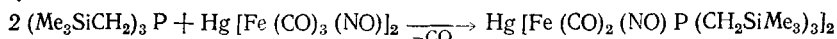
Комплексные соединения дифенил(*n*-триэтилсилилфенил)арсина с галогенидами ртути [*n*-(Et_3Si) $\text{C}_6\text{H}_4\text{AsPh}_2 \cdot \text{HgCl}_2$, *n*-(Et_3Si) $\text{C}_6\text{H}_4\text{AsPh}_2 \times \text{HgBr}_2$, *n*-(Et_3Si) $\text{C}_6\text{H}_4\text{AsPh}_2 \cdot \text{HgI}_2$] растворимы в бензоле и имеют четко выраженную температуру плавления (188, 181 и 139,5°С соответственно), вследствие чего могут быть использованы для идентификации триорганисилилфениларсинов²²⁰.

Взаимодействием бромистой ртути с $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{SiMe}_3]^+\text{Br}^-$ в метиловом спирте получен растворимый в воде фосфониевый комплекс состава $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{SiMe}_3]^+\text{HgBr}_3^-$ ²²¹.

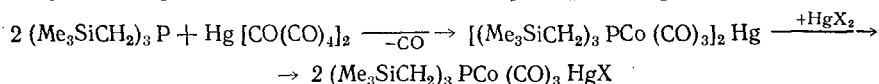
Реакции хлористой ртути и хлористой метилртути с $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$ или $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ведут к образованию меркурированных кремний-фосфониевых солей^{153, 164} $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3 \cdot \text{HgCl}_2$. При соотношении реагентов 2 : 1 образуются



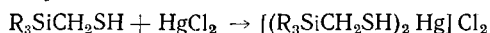
При реакции *бис*-(трикарбонилнитрозилжелезо)ртути с *трис*-(триметилсилилметил)фосфином количественно замещается одна из групп CO²²²:



бис-(Тетракарбонилкобальт)ртуть при взаимодействии с этим же фосфином образует комплекс, который в присутствии галогенидов ртути вступает в реакцию обмена или диспропорционирования²²²:



Триалкилсилилметантиолы образуют с хлористой ртутью устойчивые кристаллические аддукты²²³:



бис-(Триметилсилилметил)сульфид с иодистой ртутью дает $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{S} \cdot \text{HgI}_2$ ²²³. Соединения общей формулы $[\text{XC}_6\text{H}_4\text{Hg}]_2\text{SiF}_6$, где X=H или галоген, получают обработкой соли фенилртути кремнефтористоводородной кислотой²²⁴.

Все выше сказанное свидетельствует, что дальнейшие исследования в области ртутькремнийорганических соединений окажутся весьма полезными для развития теоретической и особенно синтетической органической и элементоорганической химии. Несомненно также, что помимо уже выявленных будут открыты и новые области практического использования этих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевиц, Кремнийэлементоорганические соединения, М., «Химия», 1966.
2. Н. С. Вязанкин, О. А. Круглая, Успехи химии, **35**, 1388 (1966).
3. М. С. Baird, Progr. Inorg. Chem., **9**, 2 (1968).
4. G. A. Razuvaev, N. S. Vyazankin, Pure and Appl. Chem., **19**, 353 (1969).
5. N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, O. A. Kruglaya, Organometallics in Chem. Synthesis, **1**, 205 (1971).
6. N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, O. A. Kruglaya, Z. Chem., **11**, 53 (1971).
7. E. Wiberg, O. Stecher, H. J. Andrascheck, L. Kreuzbichler, E. Staude, Angew. Chem., **75**, 516 (1963). Э. Виберг, О. Штехер, Х. Я. Андрашек, Л. Крейцбихлер, Э. Штауде, Успехи химии, **34**, 703 (1965).
8. M. V. George, G. D. Lichtenwalter, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., **81**, 978 (1959).
9. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. Н. Гладышев, ДАН СССР, **155**, 830 (1964).
10. A. Stock, C. Somieski, Ber., **49**, 111 (1916).
11. C. Eaborn, J. Chem. Soc., **1950**, 3077.
12. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов, М. Г. Воронков, Ж. общ. химии, **24**, 861 (1954).
13. H. Gilman, H. G. Brooks, M. B. Hughes, J. Org. Chem., **23**, 1398 (1958).
14. H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5083 (1958).
15. H. H. Anderson, H. Hendifar, Там же, **81**, 1027 (1959).
16. Я. И. Рыскин, М. Г. Воронков, Coll. Czech. Chem. Commun., **24**, 3816 (1959).
17. H. H. Anderson, J. Am. Chem., **82**, 1323 (1960).
18. Э. Лукевиц, С. Гуллер, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1961**, 95.
19. R. Ouellette, D. Marks, D. Miller, D. Kesatie, J. Org. Chem., **34**, 1769 (1969).
20. Э. Лукевиц, С. Гуллер, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1961**, 99.

21. Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев, С. П. Корнева, Г. А. Разуваев, Е. А. Архангельская, Ж. общ. химии, **38**, 1803 (1968).
22. G. A. Marano, A. G. MacDiarmid, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **5**, 621 (1969).
23. Ch. R. Bettler, J. C. Sendra, G. Urry, Inorg. Chem., **9**, 1060 (1970).
24. T. F. Schaaf, R. R. Kao, J. P. Oliver, Там же, **14**, 2288 (1975).
25. Е. Н. Гладышев, Л. О. Юнтила, Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, В. С. Соколов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1976**, 204.
26. C. Eaborn, R. A. Jackson, M. T. Rahman, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1972**, 55.
27. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. Н. Гладышев, Т. Г. Гурикова, ДАН СССР, **155**, 1108 (1964).
28. A. K. Hovland, T. F. Schaaf, J. P. Oliver, J. Organomet. Chem., **120**, 171 (1976).
29. R. A. Jackson, Chem. Commun., **1966**, 827.
30. Е. Н. Гладышев, Н. С. Вязанкин, Е. А. Архангельская, Г. А. Разуваев, С. Р. Корнева, ДАН СССР, **183**, 338 (1968).
31. Н. С. Вязанкин, О. А. Круглая, Г. С. Калинина, Е. Н. Гладышев, Ж. общ. химии, **38**, 1595 (1968).
32. Г. С. Калинина, Б. И. Петров, О. А. Круглая, Н. С. Вязанкин, Там же, **42**, 148 (1972).
33. Г. С. Калинина, Б. И. Петров, О. А. Круглая, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 2158.
34. T. W. Dolzine, A. K. Hovland, J. P. Oliver, J. Organomet. Chem., **65**, C1 (1974).
35. C. R. Bettler, G. Urry, Inorg. Chem., **9**, 2372 (1970).
36. Г. А. Разуваев, И. В. Ломакова, Л. П. Степовик, В. К. Хамылов, Ж. общ. химии, **43**, 1523 (1973).
37. S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, N. S. Hosmane, K. M. Mackay, Angew. Chem., **87**, 207 (1975).
38. P. Bleckmann, M. Soliman, K. Reuter, W. P. Neumann, J. Organomet. Chem., **108**, C18 (1976).
39. А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев, Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев, В. Т. Бычков, Ж. общ. химии, **38**, 276 (1968).
40. А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев, Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 969.
41. А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев, Н. С. Вязанкин, ДАН СССР, **185**, 353 (1969).
42. Г. А. Домрачев, В. Т. Бычков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1977**, 237.
43. T. F. Schaaf, J. P. Oliver, J. Organomet. Chem., **32**, 307 (1971).
44. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, О. А. Круглая, М. Н. Бочкарев, ДАН СССР, **170**, 333 (1966).
45. T. F. Schaaf, J. P. Oliver, Inorg. Chem., **10**, 1521 (1971).
46. M. J. Albright, W. Butler, M. D. Glick, T. Schaaf, R. R. Kao, J. P. Oliver, VII Internat. Conf. on Organometallic Chemistry, Venice, 1975, p. 217.
47. Г. М. Кольякова, И. В. Рабинович, Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев, ДАН СССР, **204**, 356 (1972).
48. C. Eaborn, R. A. Jackson, M. T. Rahman, J. Organomet. Chem., **34**, 7 (1972).
49. S. W. Bennett, H. J. Clase, C. Eaborn, R. A. Jackson, Там же, **23**, 403 (1970).
50. О. А. Круглая, Л. И. Белоусова, Б. В. Федотьев, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1975**, 975.
51. Н. С. Вязанкин, О. А. Круглая, Л. И. Белоусова, Б. В. Федотьев, И. Б. Федотьева, IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений, М., 1975, т. 1, часть 2, стр. 165.
52. C. Eaborn, R. A. Jackson, D. J. Tune, D. R. M. Walton, J. Organomet. Chem., **63**, 85 (1973).
53. A. G. Beaumont, C. Eaborn, R. A. Jackson, R. W. Walsingham, Там же, **5**, 297 (1965).
54. C. Eaborn, R. A. Jackson, R. Walsingham, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1973**, 366.
55. R. Fields, R. N. Haszeldine, R. E. Hutton, J. Chem. Soc., C, **1967**, 2559.
56. C. Eaborn, R. A. Jackson, R. W. Walsingham, Chem. Commun., **1965**, 300.
57. C. Eaborn, R. A. Jackson, R. W. Walsingham, J. Chem. Soc., C, **1967**, 2188.
58. C. Eaborn, R. A. Jackson, R. Pearce, Chem. Commun., **1967**, 920.
59. S. W. Bennett, C. Eaborn, R. A. Jackson, R. Pearce, J. Organomet. Chem., **28**, 59 (1971).
60. T. N. Mitchell, Tetrahedron Letters, **1972**, 2281.
61. T. N. Mitchell, J. Organomet. Chem., **71**, 27 (1974).
62. M. Lehnig, F. Werner, W. P. Neumann, Там же, **97**, 375 (1975).
63. V. N. Glushakova, Yu. A. Alexandrov, G. A. Razuvaev, Там же, **40**, 43 (1972).
64. Yu. A. Alexandrov, Там же, **55**, 1 (1973).
65. Ю. А. Александров, Г. А. Разуваев, Г. Н. Фигурова, В. Н. Глушакова, ДАН СССР, **185**, 1293 (1969).

66. Yu. A. Alexandrov, G. A. Razuvaev, V. N. Glushakova, V. Ya. Savukova, J. Organomet. Chem., 27, 201 (1971).
67. C. Eaborn, R. A. Jackson, M. T. Rahman, Там же, 85, 15 (1975).
68. G. Neumann, W. P. Neumann, Там же, 42, 293 (1972).
69. U. Christen, W. P. Neumann, Chem. Ber., 106, 421 (1973).
70. W. P. Neumann, G. Neumann, J. Organomet. Chem., 25, C59 (1970).
71. G. Neumann, W. P. Neumann, Там же, 42, 277 (1972).
72. A. G. Beaumont, R. W. Bott, C. Eaborn, R. A. Jackson, Там же, 6, 671 (1966).
73. A. G. Beaumont, C. Eaborn, R. A. Jackson, J. Chem. Soc., B, 1970, 1624.
74. W. P. Neumann, K. Reuter, F. Werner, M. Ziebarth, IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений, М., 1975, т. 1, ч. 2, стр. 164.
75. A. F. Janzen, P. F. Rodesiler, C. J. Willis, Chem. Commun., 1966, 672.
76. E. J. Louis, G. Urry, Tetrahedron Letters, 1968, 3295.
77. Г. А. Разуваев, Е. Н. Гладышев, П. Я. Баюшкин, Г. А. Абакумов, Е. С. Климов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2762.
78. K. Kühlein, W. P. Neumann, H. P. Becker, Angew. Chem., 79, 870 (1967).
79. T. N. Mitchell, B. Kleine, Tetrahedron Letters, 1976, 2173.
80. H. P. Becker, W. P. Neumann, J. Organomet. Chem., 20, P3 (1969).
81. B. Schroeder, W. P. Neumann, J. Hollaender, H. P. Becker, Angew. Chem., 84, 894 (1972).
82. H. P. Becker, W. P. Neumann, J. Organomet. Chem., 37, 57 (1972).
83. T. N. Mitchell, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1976, 1149.
84. S. V. Ponomarev, H. P. Becker, W. P. Neumann, B. Schroeder, Lieb. Ann. Chem., 1975, 1895.
85. T. N. Mitchell, J. Organomet. Chem., 71, 39 (1974).
86. S. W. Bennett, C. Eaborn, R. A. Jackson, R. Pearce, Там же, 15, P17 (1968).
87. Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев, С. П. Корнева, Г. А. Разуваев, Ж. общ. химии, 36, 2025 (1966).
88. N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, E. N. Gladyshev, S. P. Korneva, J. Organomet. Chem., 7, 353 (1967).
89. E. N. Gladyshev, E. A. Fedorova, L. O. Yuntala, G. A. Razuvaev, N. S. Vyazankin, Там же, 96, 169 (1975).
90. T. F. Schaaf, J. P. Oliver, J. Am. Chem. Soc., 91, 4327 (1969).
91. Е. Н. Гладышев, Г. А. Разуваев, Е. А. Федорова, Л. О. Юнтила, Н. С. Вязанкин, IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений, М., 1975, т. 1, ч. 2, стр. 170.
92. О. А. Круглая, Б. А. Гостевский, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 250.
93. A. G. Lee, J. Organomet. Chem., 16, 321 (1969).
94. О. А. Круглая, Б. И. Петров, Н. С. Вязанкин, Ж. общ. химии, 39, 2365 (1969).
95. Б. И. Петров, О. А. Круглая, Г. С. Калинина, Н. С. Вязанкин, Б. И. Мартынов, С. Р. Стерлин, Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 189.
96. Е. Н. Гладышев, Н. С. Вязанкин, Ю. А. Сорокин, В. И. Ермолаев, Г. А. Бортников, Г. А. Разуваев, ДАН СССР, 194, 1083 (1970).
97. Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев, Е. А. Федорова, Г. А. Разуваев, Там же, 186, 1082 (1969).
98. N. S. Vyazankin, E. N. Gladyshev, E. A. Arkhangel'skaya, G. A. Razuvaev, J. Organomet. Chem., 17, 340 (1969).
99. О. А. Круглая, Л. И. Захаркин, В. И. Петров, Г. С. Калинина, Н. С. Вязанкин, Synth. Inorg. Metalorg. Chem., 3, 63 (1973).
100. Н. С. Вязанкин, О. А. Круглая, Е. Н. Гладышев, М. Н. Бочкарев, Б. И. Петров, V Междунар. конгресс по металлоорганической химии, М., 1971, стр. 594.
101. О. А. Круглая, И. Б. Федотьева, Б. В. Федотьев, И. Д. Калихман, Э. И. Бродская, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1887.
102. О. А. Круглая, И. Б. Федотьева, Б. В. Федотьев, Н. С. Вязанкин, IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений, М., 1975, т. 1, ч. 2, стр. 169.
103. О. А. Круглая, И. Б. Федотьева, Б. В. Федотьев, В. В. Кейко, Н. С. Вязанкин, Ж. общ. химии, 46, 930 (1967).
104. О. А. Круглая, Ю. И. Бауков, Б. И. Петров, Н. С. Вязанкин, Там же, 41, 1408 (1971).
105. T. N. Mitchell, W. P. Neumann, J. Organomet. Chem., 22, C25 (1970).
106. T. N. Mitchell, V Междунар. конгресс по металлоорганической химии, М., 1971, т. 1, стр. 55.
107. T. N. Mitchell, J. Organomet. Chem., 38, 17 (1972).
108. W. Jetz, W. A. G. Graham, Там же, 69, 383 (1974).
109. E. A. V. Ebsworth, A. G. Lee, G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc., A, 1969, 1052.
110. F. Glockling, K. A. Hooton, Chem. Commun., 1966, 218.
111. F. Glockling, K. A. Hooton, J. Chem. Soc., A, 1967, 1066.

112. A. F. Clemmit, F. Glockling, Там же, 1971, 1164.
113. F. Glockling, R. J. I. Pollock, Chem. Communs, 1972, 467.
114. F. Glockling, R. J. I. Pollock, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 2259.
115. K. A. Hooton, J. Chem. Soc., A, 1971, 1251.
116. U. Christen, W. P. Neumann, J. Organomet. Chem., 39, C58 (1972).
117. R. G. Cavell, R. D. Leary, A. R. Sanger, A. J. Tomlinson, Inorg. Chem., 12, 1374 (1973).
118. D. Seyferth, R. J. Cross, B. Prokai, J. Organomet. Chem., 7, P20 (1967).
119. D. Seyferth, E. M. Hanson, B. Prokai, R. J. Cross, Там же, 24, 33 (1970).
120. J. Dunogues, R. Calas, J. Malzac, N. Buffaut, C. Biran, Там же, 27, C1 (1971).
121. Е. Н. Гладышев, В. С. Андреевичев, Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Ж. общ. химии, 40, 939 (1970).
122. E. N. Gladyshev, N. S. Vyazankin, V. S. Andreevichev, A. A. Klimov, G. A. Razuvaev, J. Organomet. Chem., 28, C42 (1971).
123. Е. Н. Гладышев, В. С. Андреевичев, А. А. Климов, Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Ж. общ. химии, 42, 1077 (1972).
124. Н. С. Вязанкин, И. А. Востоков, В. Т. Бычков, Там же, 38, 2485 (1968).
125. S. W. Bennett, C. Eaborn, R. A. Jackson, R. W. Walsingham, J. Organomet. Chem., 27, 195 (1971).
126. S. W. Bennett, C. Eaborn, R. A. Jackson, R. W. Walsingham, Там же, 27, 197 (1971).
127. F. Werner, W. P. Neumann, H. P. Becker, Там же, 97, 389 (1975).
128. R. Fields, R. N. Haszeldine, A. F. Hubbard, J. Chem. Soc., D, 1970, 647.
129. R. Fields, R. N. Haszeldine, A. F. Hubbard, J. Chem. Soc., C, 1971, 3838.
130. R. Fields, R. N. Haszeldine, A. F. Hubbard, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1972, 847.
131. R. Fields, R. N. Haszeldine, P. J. Palmer, Tetrahedron Letters, 1971, 1879.
132. R. Fields, R. N. Haszeldine, A. F. Hubbard, J. Chem. Soc., C, 1970, 2193.
133. H. G. Ang, J. Chem. Soc., A, 1968, 2734.
134. H. G. Ang, Chem. Ind., 1969, 863.
135. H. Ikeda, Y. Miura, M. Kinoshita, Makromol. Chem., 177, 2647 (1976).
136. K. Kühlein, K. Clauss, Там же, 155, 145 (1972).
137. S. W. Bennett, C. Eaborn, R. A. Jackson, J. Organomet. Chem., 21, 79 (1970).
138. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc., 68, 481 (1946).
139. M. Kumada, M. Ishikawa, J. Organomet. Chem., 6, 451 (1966).
140. G. Fritz, H. Burdt, Z. anorg. allgem. Chem., 314, 35 (1962).
141. G. Fritz, W. Kemmerling, Там же, 322, 34 (1963).
142. J. W. Wilt, O. Kolewe, J. F. Kraemer, J. Am. Chem. Soc., 91, 2624 (1969).
143. R. J. Ouellette, D. L. Marks, J. Organomet. Chem., 15, 315 (1968).
144. L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 68, 485 (1946).
145. F. Glockling, S. R. Stobart, J. J. Sweeney, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 2029.
146. D. Seyferth, W. Freyer, J. Org. Chem., 26, 2604 (1961).
147. В. Ф. Миронов, А. Л. Кравченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1563.
148. J. Joklik, V. Bažant, Coll. Czech. Chem. Communs, 37, 3772 (1972).
149. D. Seyferth, S. B. Andrews, R. L. Lambert, J. Organomet. Chem., 37, 69 (1972).
150. D. Seyferth, E. M. Hanson, J. Am. Chem. Soc., 90, 2438 (1968).
151. D. Seyferth, E. M. Hanson, F. M. Armbrrecht, J. Organomet. Chem., 23, 316 (1970).
152. D. Seyferth, E. M. Hanson, Там же, 27, 19 (1971).
153. H. Schmidbaur, K. H. Rathlein, Chem. Ber., 107, 102 (1974).
154. D. Seyferth, N. Kahlen, Z. Naturforsch., 14b, 137 (1959).
155. Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии. Ртуть, М., «Наука», 1965.
156. Г. А. Швехгеймер, Н. И. Собцова, А. Бараньски, Roczn. Chem., 47, 1243 (1973).
157. Г. А. Швехгеймер, Н. И. Собцова, Тр. Московского ин-та нефтехимической и газовой пром-сти, 1967, 83.
158. R. M. G. Roberts, J. Organomet. Chem., 12, 89 (1968).
159. W. K. Musker, G. L. Larson, Tetrahedron Letters, 1968, 3481.
160. М. Г. Воронков, Н. Ф. Чернов, И. Д. Калихман, ДАН СССР, 233, 361 (1977).
161. Пат. США 3532726 (1970); РЖХим., 1971, 13Н635.
162. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, О. Г. Ярош, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 908.
163. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Ван-Ши-хуа, Там же, 1967, 1141.
164. D. R. Mathiason, N. E. Miller, Inorg. Chem., 7, 709 (1968).
165. R. Müller, R. Köhne, Z. Chem., 9, 425 (1969).
166. R. Müller, R. Köhne, II Symposium international sur la chimie des composés organiques du silicium, Bordeaux, 1968, p. 139.
167. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, М. В. Позднякова, Э. Д. Бабич, И. В. Силкина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1681.

168. М. В. Позднякова, Э. Д. Бабич, Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Ж. аналит. химии, 29, 598 (1974).
169. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1153.
170. Э. Д. Бабич, М. В. Позднякова, Н. В. Ушаков, В. М. Вдовин, Н. С. Наметкин, Там же, 1975, 1600.
171. F. B. Deans, C. Eaborn, D. E. Webster, J. Chem. Soc., 1959, 3031, 3034.
172. R. A. Benkeser, D. I. Hoke, R. A. Hickner, J. Am. Chem. Soc., 80, 5294 (1958).
173. R. A. Benkeser, T. V. Liston, G. M. Stanton, Tetrahedron Letters, 315, 1 (1960).
174. J. R. Chipperfield, G. D. France, D. Webster, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 2, 405 (1972).
175. C. Eaborn, J. Organomet. Chem., 100, 43 (1975).
176. М. Г. Воронков, Н. Ф. Чернов, Т. А. Декина, ДАН СССР, 230, 853 (1976).
177. Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская, Н. Н. Вавилина, Э. П. Олейник, IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений, М., 1975, т. 1, ч. 2, стр. 174.
178. Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская, Н. Н. Вавилина, J. Organomet. Chem., 80, 19 (1974).
179. Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская, Н. Н. Вавилина, Ж. общ. химии, 44, 135 (1974).
180. Г. А. Разуваев, Н. С. Василейская, Э. П. Олейник, Н. Н. Вавилина, Д. В. Муслин, Там же, 46, 2720 (1976).
181. Н. Н. Вавилина, Н. С. Василейская, Г. А. Разуваев, Там же, 42, 548 (1972).
182. А. Н. Артемов, Н. И. Сироткин, Г. Г. Петухов, Г. А. Разуваев, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1973, стр. 31.
183. Н. Ф. Чернов, Т. А. Декина, М. Г. Воронков, Ж. общ. химии, 47, 794 (1977).
184. C. Eaborn, A. R. Bassindale, R. A. Jackson, C. L. Turpin, R. Walsingham, U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Techn. Inform., 1970, 40; C. A., 75, 19632 (1971).
185. A. J. Hart, D. H. O'Brien, C. R. Russell, J. Organomet. Chem., 72, C19 (1974).
186. J. Z. Ngathi, J. M. Ressler, J. D. Smith, Там же, 70, 35 (1974).
187. W. S. Tatlock, E. G. Rochow, J. Org. Chem., 17, 1555 (1952).
188. H. Schmidbaur, M. Bergfeld, F. Schindler, Z. anorg. allgem. Chem., 363, 73 (1968).
189. H. Schmidbaur, F. Schindler, Angew. Chem., 77, 865 (1965).
190. F. Schindler, H. Schmidbaur, Там же, 79, 697 (1967).
191. G. Dittmar, E. Hellner, Там же, 81, 707 (1969).
192. A. K. Ghosh, C. E. Hansing, A. I. Stutz, A. G. MacDiarmid, J. Chem. Soc., 1962, 403.
193. Англ. пат. 450256 (1936); C. A., 30, 8532 (1936).
194. Пат. США 2571884 (1951); C. A., 46, 6434 (1952).
195. E. D. Hornbaker, F. Conrad, J. Org. Chem., 24, 1858 (1959).
196. М. Н. Бочкарев, Л. П. Майоров, А. И. Чаров, Н. С. Вязанкин, Ж. общ. химии, 41, 1408 (1971).
197. М. Н. Бочкарев, Л. П. Майорова, А. И. Чаров, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1375.
198. W. Wojnowski, M. Wojnowska, V Междунар. конгресс по металлоорганической химии, М., 1971, т. 1, стр. 417.
199. W. Wojnowski, M. Wojnowska, Z. anorg. allgem. Chem., 398, 167 (1973).
200. H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, J. Organomet. Chem., 3, 113 (1965).
201. D. Breilinger, K. Brodersen, Angew. Chem., 82, 379 (1970).
202. K. Seppelt, W. Sundermeyer, Chem. Ber., 103, 3939 (1970).
203. J. Lorberth, F. Weller, J. Organomet. Chem., 32, 145 (1971).
204. J. Lorberth, Там же, 71, 159 (1974).
205. J. Lorberth, G. Lange, Там же, 54, 165 (1973).
206. J. Lorberth, F. Schmock, G. Lange, Там же, 54, 23 (1973).
207. K. Flatau, H. Musso, Angew. Chem., 82, 390 (1970).
208. K. Flatau, H. Musso, Angew. Chem., Intern. Ed., 9, 378 (1970).
209. J. Lorberth, J. Organomet. Chem., 19, 189 (1969).
210. М. Н. Бочкарев, Л. П. Майорова, Л. Н. Бочкарев, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2353.
211. C. Eaborn, A. R. Thompson, D. R. M. Walton, Chem. Commun., 17, 1051 (1968).
212. Г. С. Калинина, О. А. Круглая, Б. И. Петров, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2101.
213. Г. С. Калинина, О. А. Круглая, В. И. Петров, Е. А. Щупак, Н. С. Вязанкин, Ж. общ. химии, 43, 2224 (1973).
214. О. А. Круглая, Г. С. Калинина, В. И. Петров, Н. С. Вязанкин, J. Organomet. Chem., 46, 51 (1972).
215. Г. А. Разуваев, Г. С. Калинина, Н. С. Вязанкин, Т. А. Басалгина, Е. А. Щупак, IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений, М., 1975, т. 1, ч. 2, стр. 172.

216. Г. С. Калинина, Е. А. Шупак, О. А. Круглая, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1186.
217. О. А. Круглая, Т. А. Басалгина, Г. С. Калинина, Н. С. Вязанкин, Ж. общ. химии, 44, 1068 (1974).
218. D. Seyferth, J. Am. Chem. Soc., 80, 1336 (1958).
219. A. T. T. Hsieh, J. D. Ruddick, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1972, 1966.
220. G. Grüttner, M. Cauer, Ber., 50, 1559 (1917).
221. S. O. Grim, D. Seyferth, Chem. Ind., 1959, 849; РЖХим, 1960, 9316.
222. A. T. T. Hsieh, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 867.
223. Q. W. Decker, H. W. Post, J. Org. Chem., 25, 249 (1960).
224. Яп. пат. 6222 (1967); РЖХим, 1968, 3Н610.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР