

УДК 547.245 : 547.259.2 : 547.259.8

РАСЩЕПЛЕНИЕ СВЯЗИ КРЕМНИЙ — УГЛЕРОД
СОЕДИНЕНИЯМИ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ*Ахрем И. С., Чистовалова Н. М., Еольпин М. Е.*

Рассмотрены реакции расщепления связи Si — C под действием комплексов платины и палладия. Обсуждаются механизмы рассматриваемых реакций. Показана возможность применения реакций расщепления связи Si — C в органическом синтезе.

Библиография — 101 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	953
II. Расщепление связей кремний — углерод в кремнийорганических соединениях, содержащих активированную связь Si—C	954
III. Расщепление связей кремний — алкил и кремний — арил соединениями платины и палладия	961

I. ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение кремнийорганических соединений в различных отраслях промышленности стимулировало поиск новых путей их синтеза. Большие успехи в этом направлении за последние 20—30 лет связаны с применением металлокомплексных катализаторов и, в особенности, соединений платины и ее аналогов, являющихся наиболее активными катализаторами широкого круга реакций кремнийорганического синтеза. Среди этих реакций наибольшее значение имеет гидросилилирование — общий метод синтеза кремнийорганических соединений различных классов. Впервые гетерогенные системы, содержащие платину и палладий в качестве катализаторов гидросилилирования, были предложены в 1953 г. [1]. Использование этих катализаторов позволило вводить в реакции с гидридсиланами непредельные соединения с функциональными группами, что ранее не представлялось возможным, так как применялись методы гидросилилирования, требующие высоких температур или присутствия радикальных инициаторов. Несколько позже предложено использовать в качестве высокоэффективного катализатора гидросилирования платинохлористоводородную кислоту [2]. За 25 лет круг катализаторов значительно расширился, но и до сих пор H_2PtCl_6 наиболее часто употребляется при гидросилировании олефинов и ацетиленов. Широкое применение нашли также олефиновые комплексы Pt (II), фосфиновые комплексы Pt (0) и Pd (0), комплексы платины с сильными лигандами, с полимерными лигандами и многие другие [3]. В настоящее время реакция гидросилирования применима практически ко всем ненасыщенным соединениям: к простым олефинам и олефинам с функциональными группами, к диенам, ацетиленам и карбонильным соединениям. В последнее время эта реакция используется не только для синтеза кремнийорганических мономеров и олигомеров, но и для превращения линейных и разветвленных кремнийорганических полимеров в полимеры сетчатого строения. Большое значение приобрела она и для синтеза поликарбоорганосилоксанов [3]. В ряде случаев гидросилирование освоено в промышленности [4].

Кроме присоединения гидридсиланов к непредельным соединениям препаративное значение имеют также реакции замещения водорода у атома кремния на другие группировки в присутствии комплексов платиновых металлов. Эти реакции находят применение для получения си-

ланолов, алcoxси- и ароксисиланов, силиловых эфиров, силоксаминов, галогенидов кремния и т. д. [5—11].

На реакциях гидридсиланов (а также металлсилильных производных кремния) с комплексами платины и палладия основаны методы синтеза комплексов этих металлов с силильными лигандами [12—18]. Интерес к комплексам платиновых металлов, содержащим элементы IV_б группы, в значительной степени связан с перспективой их практического использования в качестве катализаторов.

Подобно гидридам кремния, соединения со связью кремний—галоген способны окислительно присоединяться к координационно-ненасыщенным комплексам переходных металлов, что также приводит к силильным производным переходных металлов [17]. Интересно, что расщепление связи кремний—галоген под действием соединений Pt (0) может происходить и в координационной сфере металла, превращая силильные комплексы в силиленовые [19].

В последние годы помимо реакций, сопровождающихся расщеплением связей Si—H, в кремнийорганическом синтезе начали с успехом использоваться реакции расщепления связей Si—Si. Впервые диспропорционирование дисиланов в полисиланы в присутствии *транс*-(Et₃P)₂PtCl₂ обнаружено в 1970 г. [20]. Развитием этой работы явилось широкое использование расщепления связей Si—Si в дисиланах, катализируемого трифенилфосфиновыми комплексами платины и палладия, «двойного силилирования» — для введения двух кремнийорганических группировок в олефины, 1,3-диены, ацетилены [21—25] и аллены [24].

Способность комплексов Pd (0) катализировать диспропорционирование дисиланов [26] была также применена для превращения относительно доступных дисиланов в моносиланы с функциональными группами реакцией сочетания дисиланов с галогенпроизводными [27—29].

Рассмотренные выше превращения кремнийорганических соединений под действием комплексов платины и палладия включают расщепление как полярных связей Si—M, Si—Cl, так и неполярных связей Si—H, Si—Si и используются главным образом для синтеза кремнийорганических соединений. Последний известный нам обзор в этой области [30].

В последнее десятилетие все шире исследуются активация и расщепление еще более инертных связей Si—C. Исследования в этом направлении открывают новые возможности для использования кремнийорганических соединений в органическом синтезе и в качестве компонентов катализитических систем.

Актуальность такой задачи определяется следующими обстоятельствами. Органические производные кремния, в отличие от металлорганических соединений, устойчивы к кислороду и влаге, не воспламеняются на воздухе и, как правило, нетоксичны. С другой стороны, кремнийорганические соединения достаточно доступны, многие из них производятся в промышленных масштабах. Поэтому использование кремнийорганических соединений по типу металлорганических производных в органическом синтезе или в качестве компонентов катализитических систем является перспективной задачей.

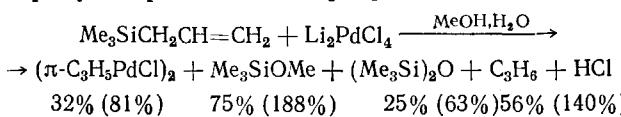
II. РАСЩЕПЛЕНИЕ СВЯЗЕЙ КРЕМНИЙ — УГЛЕРОД В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ, СОДЕРЖАЩИХ АКТИВИРОВАННУЮ СВЯЗЬ Si—C

1. Отрыв ненасыщенных групп от атома кремния

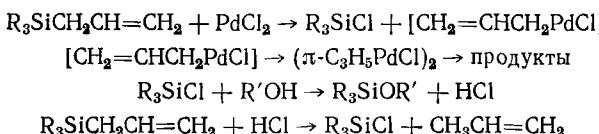
Связи кремния с α , β -непредельными группами являются более реакционноспособными, чем связь кремний — алкил. Это объясняют увеличением полярности связи кремний — углерод при замене алкильного радикала на ненасыщенную группу [31], а также нестабильностью продуктов присоединения электрофильных реагентов к кратным связям вследствие β -распада [32]. Такие связи могут расщепляться протонными и аprotонными кислотами, галогенами, а также нуклеофилами [32—35].

Однако существенно, что в винил-, аллил- и алкинилсиланах легко идут реакции, не сопровождающиеся разрывом связей кремний — углерод: гидрирование, присоединение галогенов и галогенводородных кислот и др. Винильная группа не отщепляется от атома кремния при полимеризации ненасыщенных силанов в присутствии перекисей, протонных и аprotонных кислот, а также систем Циглера — Натта [31].

Исследования превращений непредельных силанов, катализируемых комплексами Pt и Pd, начаты более десяти лет назад [36]. В настоящее время показано, что широкий круг комплексов платины и палладия вызывает отрыв ненасыщенных групп от атома кремния. При этом π -комплексообразование является первой стадией этих реакций, и в ряде случаев соответствующие π -комpleксы непредельных силанов выделены в виде стабильных продуктов. Аллил- [37, 38], винил- [38, 39] и этинилсиланы [36, 40] расщепляются комплексами платины и палладия по связям кремния с непредельными группами. Например, аллилсиланы очень быстро реагируют с хлоридом и ацетатом палладия в протонсодержащих растворителях, образуя π -аллильный комплекс палладия и органические продукты расщепления [37] ¹:

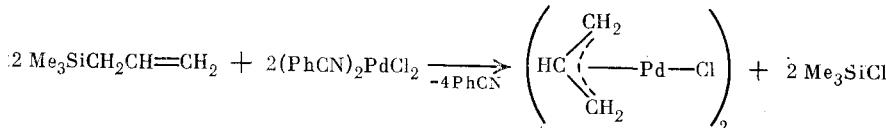


Предлагаемый авторами механизм включает первоначальный обмен групп между атомами Si и Pd с образованием хлорсилана и σ -, а затем π -аллильного комплекса палладия:



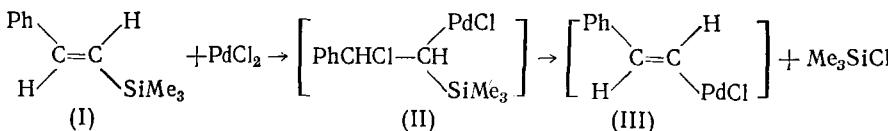
В работе [37] показано, что общая реакция является некатализитической по соли палладия, а формально катализитический выход продуктов расщепления в расчете на Li_2PdCl_4 обусловлен параллельно идущим расщеплением аллилсиланов под действием HCl, который образуется путем алкоголиза или гидролиза хлорсилана.

Бензонитрильный комплекс палладия $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ реагирует с trimетилаллилсиланом, образуя *бис*(η^3 -аллил) μ -дихлордипалладий и trimетилхлорсилан [38]:

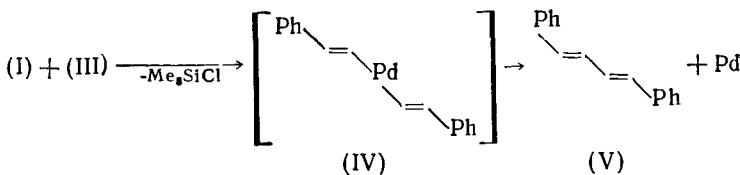


Реакция проходит количественно при 20° за трое суток.

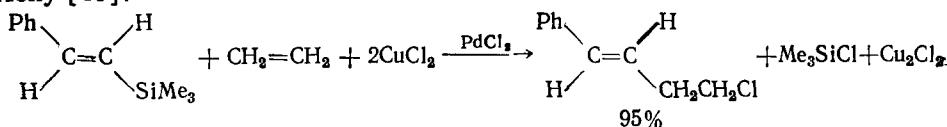
Интересные превращения происходят с винилсиланами под действием хлористого палладия. Найдено [39], что в присутствии хлористого палладия при комнатной температуре происходит окислительное сочетание β -trimетилсилистирола (I) с образованием *транс*, *транс*-1,4-дифенил-1,3-бутадиена (V). В присутствии хлорной меди реакция идет катализически. Авторы постулируют промежуточное образование органических производных палладия (II) — (IV):



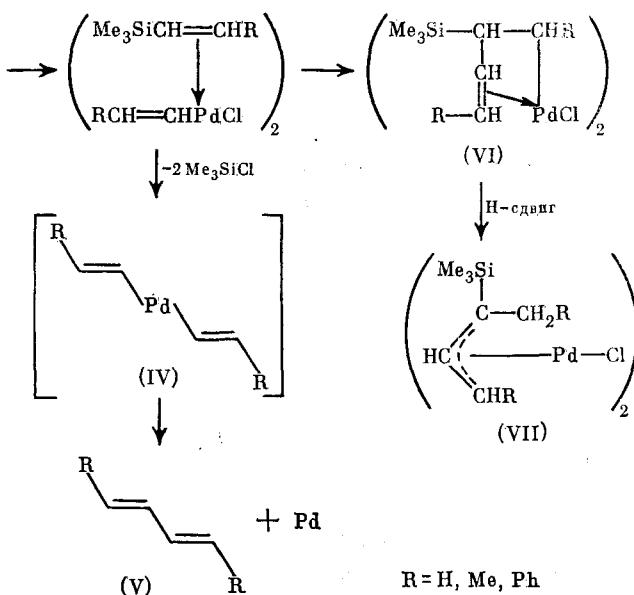
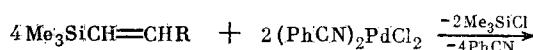
¹ Приведены выходы в расчете на исходный силан, в скобках — на Li_2PdCl_4 .



В присутствии олефина и избытка хлорной меди образуются продукты хлорэтилирования по аналогии с реакциями хлорэтилирования по Хеку [41]:

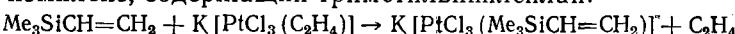


Реакция винилсиланов с бензонитрильным комплексом палладия в бензole обнаруживает интересную особенность: в ней помимо продуктов окислительного сочетания образуется новый π -аллильный комплекс палладия (VII) с выходом 26% [38]:

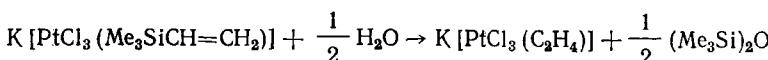


Согласно схеме, предложенной авторами, реакция с образованием дивинилпалладия (IV) конкурирует с внедрением олефина по связи $Pd-C$, которое приводит к неустойчивому соединению (VI). Конечный π -аллилпалладиевый комплекс (VII) образуется в результате стабилизации соединения (VI) путем водородного сдвига.

Соль Цейзе — $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ — катализирует отщепление винильных и аллильных групп от атома кремния в кипящем абсолютном этаноле [36]. На примере реакции триметилвинилсилана с солью Цейзе [42] доказано, что π -связывание является первой стадией расщепления непредельных силанов. В ацетоне количественно выделен и охарактеризован π -комплекс, содержащий триметилвинилсилан:

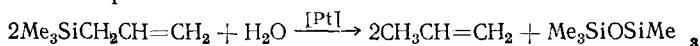


Во влажном ацетоне это соединение претерпевает расщепление связи Si —винил с образованием соли Цейзе и гексаметилдисилоксана:

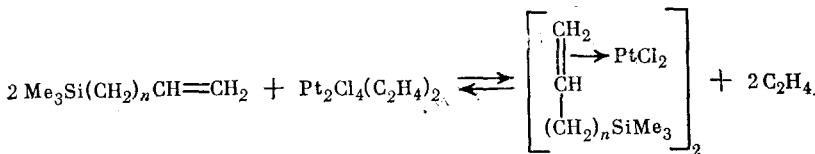


Образование π -комплексов винил- и этинилсиланов наблюдалось также при действии на непредельные силаны других соединений Pt (0) и Pt (II), таких как $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)$ [43], $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ [40, 44], $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Py}$ [45]. Сравнение винилсилановых комплексов Pt (0) и Pt (II) показало [44], что комплексы Pt (0) более устойчивы к расщеплению.

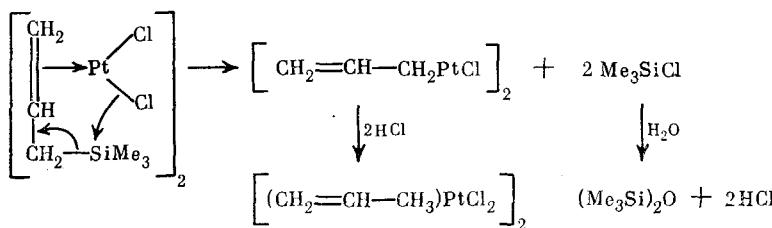
В 1976 г. французские химики [45] подробно исследовали реакции непредельных силанов общей формулы $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ ($n=0, 1, 2$) с димерным комплексом платины $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. Как и для вышеописанных реакций, первой стадией здесь является обмен лигандов с образованием нового комплекса Pt (II), содержащего непредельный силан в качестве лиганда. Далее расщепляется активированная связь кремний — углерод. Так, в реакции $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ с $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ в присутствии воды при 20° (молярное соотношение силан : комплекс платины : вода = 2 : 1 : 1) силан количественно превращается в гексаметилдисилоксан и пропилен:



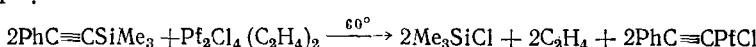
Показано, что реакция аллилсилана с $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ идет катализически при 20° за 10 дней (молярное соотношение силан : комплекс : вода = 20 : 1 : 10). Для всех изученных силанов при стехиометрической реакции с димерным комплексом платины первоначально устанавливается быстрое равновесие с образованием π -комплекса. При $n=2$ комплекс силана с PtCl_2 выделен в кристаллическом состоянии:



Расщепление винил- и аллилсиланов димерным комплексом платины авторы [45] объясняют распадом промежуточного π -комплекса, в котором атом платины создает положительный заряд в β -положении к кремнию.

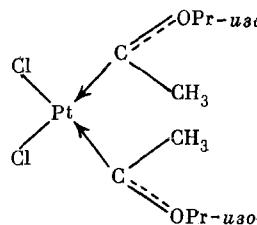


С этой позиции понятна обнаруженная авторами стабильность комплекса с бутенилсиланом $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$, у которого положительный центр создается в γ - и δ -положениях к атому кремния. В предлагаемой схеме Pt (II) играет роль π -кислоты. Интересно, что в расщеплении силанов Pt (II) оказалась более сильной кислотой, чем такие протонные кислоты как CF_3COOH и HCl . Фосфиновый комплекс $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{Ph}_3\text{P})_2$ также активен в реакциях с $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$. Реакция его с аллилсиланом в водном CDCl_3 при 20° приводит к медленному расщеплению силана до гексаметилдисилоксана (90% за 60 ч) [45]. Комpleксы Pt (II) способны также расщеплять связи $\text{Si}-\text{C}_{sp}$ [36]. Так, при реакции $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ с $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$ в сухом бензоле при 20° в атмосфере азота получается глубокоокрашенный комплекс, содержащий платину; в его ИК-спектре обнаруживается частота, соответствующая частоте поглощения ацетиленовой группы, $\nu=2070-2110\text{ cm}^{-1}$:



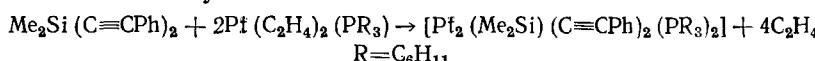
В кипящем спирте этинильная группа отщепляется от атома кремния под действием каталитических количеств комплексов $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ или $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$. Найдено, что в этих условиях аллилсиланы расщепляются еще легче [36].

Реакции этинилсиланов с комплексами платины иногда идут довольно необычно и не сводятся к простой схеме, включающей π -комплексообразование с последующим элиминированием непредельных соединений. Так, авторы работ [46, 47] наблюдали интересное превращение триметилэтинилсирана под действием H_2PtCl_6 в изопропаноле при 20° в алкоцикарбеновый комплекс Pt (II), строение которого было установлено методом рентгеноструктурного анализа:

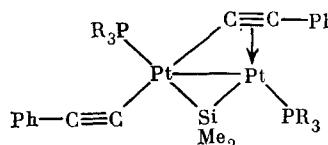


Реакция сопровождается разрывом связи $\text{Si}—\text{C}$. Показано, что образующийся комплекс является очень хорошим катализатором гидросилирования ацетиленовых соединений.

Весьма необычно идет также реакция $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ с нульвалентным комплексом платины — $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)]$ [40]. В этом случае от атома кремния отщепляются обе фенилэтинильные группы с образованием диплатинового комплекса, содержащего все фрагменты кремний-органической молекулы:



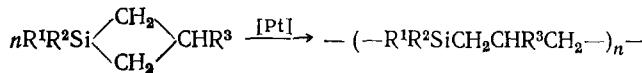
По данным рентгеноструктурного анализа атомы платины в этом комплексе неравнозначны: один из них (формально Pt (IV)) связан σ -связями с диметилсилильной и двумя фенилэтинильными группами, другой атом платины (формально Pt (II)) связан σ -связью с диметилсилильной группой и π -связью с одной из фенилэтинильных групп:



Эта реакция интересна как первый строго доказанный пример окислительного присоединения связи $\text{Si}—\text{C}$ к атому переходного металла.

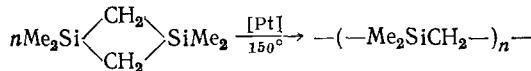
2. Разрыв связей кремний — углерод в напряженных циклических силанах и дисиланах

Платина и ее производные: Pt/C , H_2PtCl_6 , $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Pt}_2\text{Cl}_4$ катализируют расщепление связи $\text{Si}—\text{C}$ в напряженных кремнийорганических гетероциклах, таких как сила- и 1,3-дисилациклогубтаны с образованием продуктов теломеризации и полимеризации [48—50]. Так, силациклогубтаны превращаются в полимеры при нагревании с каталитическими количествами Pt/C или H_2PtCl_6 при $50—100^\circ$ [49]:



Димерный этиленовый комплекс $(\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2)_2$ эффективен в этой реакции уже при комнатной температуре [50]. Дисилациклогубтаны в

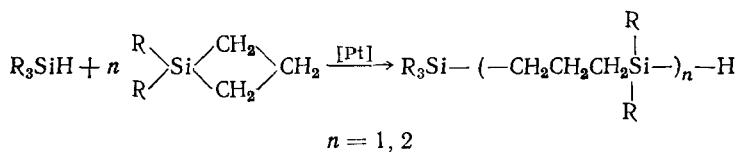
присутствии платиновых катализаторов полимеризуются при 100—150°:



В отсутствие катализаторов при этой температуре полимеризация не идет.

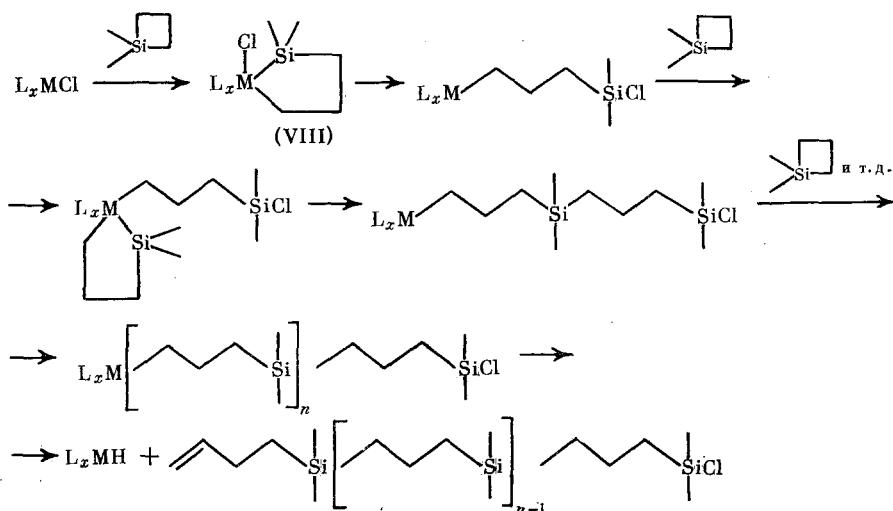
Для 1,1-диметил-1-силацикlopентана полимеризация на платине не наблюдается вплоть до 200°, а силациклогексаны $\text{CH}_2\text{--}(\text{CH}_2)_4\text{--SiH}_2$ и $\text{CH}_2\text{--}(\text{CH}_2)_4\text{--SiMeH}$ не расщепляются под действием платиновых и палладиевых катализаторов при 500° [51]. Эти факты показывают, что движущей силой расщепления связей Si—C в сила- и дисилацикlobутанах является напряженность четырехчленных циклов.

В присутствии платиновых катализаторов силацикlobутаны и дисилацикlobутаны реагируют с гидридосиланами при 50—100°, давая теломеры:

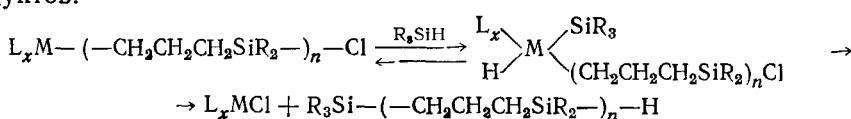


Эту реакцию можно рассматривать как пример алкил-водородного лигандного обмена у атома кремния в сравнительно мягких условиях. Без катализатора она идет при более высокой температуре.

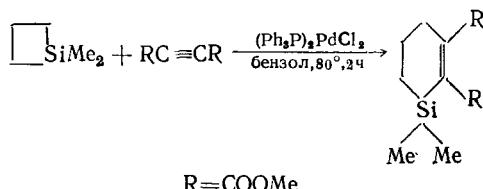
Роль переходного металла в гомогенной катализитической полимеризации напряженных кремнийорганических гетероциклов была исследована в работе [50]. Авторы предложили механизм, включающий следующие последовательные стадии: окислительное присоединение силацикlobутана к комплексу переходного металла с образованием металлоцикла (VIII), расщепление связи M—Si, сопровождающееся миграцией галогена от M к Si и раскрытием цикла, рост цепи полимера за счет внедрения новой молекулы силацикlobутана в связь M—C, обрыв цепи путем выброса атома водорода из β -положения по отношению к металлу:



Аналогичным образом можно объяснить и образование теломерных продуктов.



Описаны также интересные реакции циклоприсоединения силациклогубутанов к ацетиленам в присутствии палладиевых катализаторов [52].

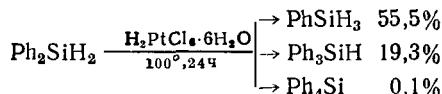


В этих реакциях эффективны комплексы Pd (II) и Pd (0): $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$, L_4Pd , L_2Pd (олефин) и металлический Pd. Авторы предполагают, что движущей силой этих реакций также является напряжение кольца силациклогубутанов, поскольку силациклогептаны и другие ненапряженные силацикланы с ацетиленами не реагируют.

3. Разрыв связей кремний — углерод в гидридсиланах

Известно, что гидридсиланы способны диспропорционировать при нагревании или под действием кислот Льюиса. Легкость диспропорционирования гидридсиланов по сравнению с тетраалкил(арил)силанами обусловлена легкостью образования пяти- и шестикоординационных комплексов кремния в случае гидридсиланов, поскольку геометрические и электронные факторы здесь более благоприятны, чем в случае тетраоргансиланов. В пяти- и шестикоординационных комплексах кремния разрыв связей Si—H и Si—C облегчен. Склонность к образованию таких комплексов повышается с увеличением числа гидридных атомов в молекуле и повышением акцепторной способности связанных с кремнием групп.

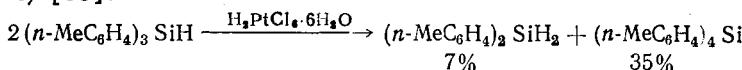
Диспропорционирование дифенилсилана в отсутствие катализаторов наблюдается при 160° . Кислоты Льюиса (AlCl_3 , ZnCl_2) катализируют эти превращения в более мягких условиях [53]. Производные платины также являются катализаторами диспропорционирования гидридсиланов [53]. Так, в присутствии катализитических количеств H_2PtCl_6 при 100° дифенилсилан диспропорционирует с образованием следующих продуктов:



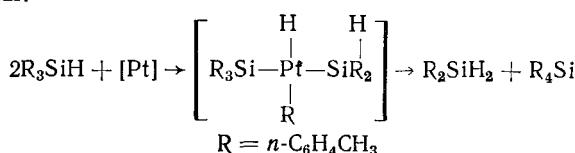
В этой реакции эффективны также PtO_2 и металлическая платина.

PhSiH_2Cl начинает диспропорционировать под действием H_2PtCl_6 уже при комнатной температуре, PhSiHCl_2 — при 50° , а Ph_2SiHCl — при 200° [54]. Катализитическую активность в этих реакциях проявляют также K_2PtCl_4 и K_2PtCl_6 .

Диспропорционирование три-*n*-толилсилана, в присутствии H_2PtCl_6 с образованием ди- и тетра-*n*-толилсиланов идет в жестких условиях (240° , 12 ч) [55]:

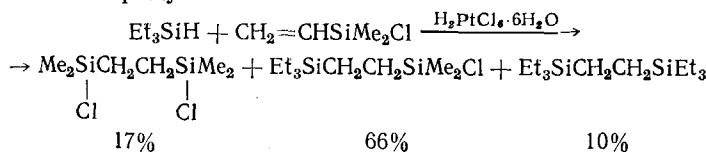


В отсутствие H_2PtCl_6 диспропорционирование в этих условиях не наблюдалось. По мнению авторов, механизм реакции включает разрыв Si—H и Si—толил-связей с удерживанием этих фрагментов в сфере комплекса платины:

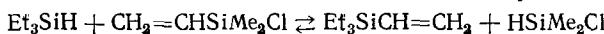


Авторы работ [54, 55] считают, что гидридсилан не только восстанавливает Pt (IV) до Pt (II), но и участвует в формировании активного комплекса. Образование тех или иных продуктов определяется термодинамикой процесса.

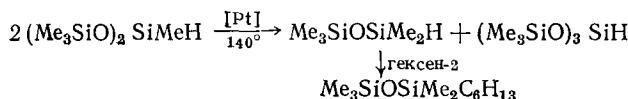
Описано несколько реакций, в которых при гидросилилировании непредельных соединений, наряду с основными, происходят параллельные процессы, сопровождающиеся расщеплением связи Si—C. Так, при взаимодействии Et_3SiH с $\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2\text{Cl}$ в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [55] получается смесь продуктов:



Образование побочных продуктов может быть объяснено, если допустить, что происходит винил-водородный обмен у атома кремния.



При реакции $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SiMeH}$ с гексеном-2 в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 140° наряду с «нормальным» продуктом гидросилилирования $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SiMeC}_6\text{H}_{13}$ были обнаружены побочные продукты: $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiH}$, $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$ и $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{H}$ [56]. Чтобы объяснить образование последних, надо допустить, что происходит межмолекулярный обмен Me_3SiO - и Me -групп у атома кремния:



Однако в обширной литературе, посвященной реакциям гидросилилирования, исключительно мало упоминаний об аномальных продуктах, получающихся в результате расщепления связей Si—C.

III. РАСЩЕПЛЕНИЕ СВЯЗЕЙ КРЕМНИЙ — АЛКИЛ И КРЕМНИЙ — АРИЛ СОЕДИНЕНИЯМИ Pt и Pd

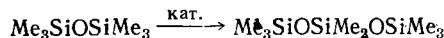
Известно, что связь кремний — углерод, не содержащая активирующих групп, довольно инертна в гомолитических и гетеролитических реакциях. По своей реакционной способности связь кремний — алкил больше всего напоминает связь углерод — углерод в парафинах. В гомолитических реакциях в тетраалкилсиланах, как правило, преимущественно рвется связь углерод — водород, а не связь кремний — алкил [33, 51, 57]. Известна также значительная термическая стабильность тетраалкилсиланов. Тетраметилсилан разлагается при температуре 700° , а метилдигидриксилан — лишь при 1000° [57]. Замещенные алкилсиланы и в особенности β -галогеналкилсиланы, значительно менее стойки к нагреванию [51].

К электрофильным и нуклеофильным агентам связь кремний — углерод более чувствительна, чем связь углерод — углерод. Это обусловлено некоторой полярностью связи Si—C и способностью атома кремния к повышению координации, облегчающей атаку основания по этому атому. Тем не менее, и в этих реакциях связь кремний — алкил химически довольно инертна. Так, на тетраалкилсиланы не действуют в обычных условиях щелочные металлы, металлоорганические соединения, гидриды металлов, щелочи и кислоты средней силы [35, 51].

По химической инертности связи Si—Alk и Si—Ag превосходят винильные, аллильные, этинильные и другие активированные связи Si—C, рассмотренные в гл. II. Поэтому проблема металлокомплексной активации связей Si—Alk и Si—Ag представляется наиболее трудной.

1. Превращения силанов под действием комплексов Pt(IV) и Pd(II)

Впервые расщепление связи Si—Alk было обнаружено в работе [58] при действии производных Pt и Pd на гексаметилдисилоксан. Найдено, что при нагревании гексаметилдисилоксана в присутствии 0,01—1% катализатора образуется октаметилтристилоксан.

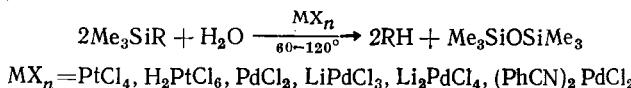


В газовой фракции обнаружен метан.

В тех же условиях в отсутствие катализатора октаметилтристилоксан и метан из дисилоксана не образуются. Реакция протекает как в растворителях (спирт, бензол), так и без растворителей, и в небольшой степени начинается уже при 100°. Выход октаметилтристилоксана за 10 ч при 200° составляет 10—20%, считая на исходный гексаметилдисилоксан. Каталитическую активность в этой реакции проявляет довольно широкий круг соединений платины и палладия: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}$, PdCl_2 , Pt/C и др.

В дальнейшем была исследована возможность расщепления связи Si—C под действием комплексов платины и палладия в кремнийорганических соединениях, не содержащих функциональных групп — тетраалкил-, и trimетиларилсиланах [59—67]. Были изучены превращения силанов: Me_4Si , Me_3SiEt , Me_3SiPr , Me_3SiBu , $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{X}$ ($\text{X}=\text{H}$, $n\text{-Me}$, $n\text{-MeO}$, $n\text{-Cl}$, $m\text{-Me}$, $m\text{-MeO}$, $m\text{-Cl}$). Из комплексов платины и палладия исследованы хлоридные комплексы с различной степенью окисления металла: PtCl_4 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2PtCl_6 , PtCl_2 , K_2PtCl_4 , $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$, $(\text{Py})_2\text{PtCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}_2\text{Cl}_4$, транс-[$\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClO}_4$], $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, PdCl_2 , LiPdCl_3 , Li_2PdCl_4 , $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$, металлические Pt и Pd, а также трифенилфосфиновые комплексы Pt (0) и Pd (0): $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ и $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$. При этом найдено [59—63], что связь кремний — углерод неожиданно легко может расщепляться хлоридами четырехвалентной платины и двухвалентного палладия: PtCl_4 , H_2PtCl_6 , PdCl_2 , LiPdCl_3 , Li_2PdCl_4 , $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$. Соединения этих металлов в низших степенях окисления (PtCl_2 , K_2PtCl_4 , $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$, Pt/C , Pt-чернь) малоактивны или вовсе неактивны.

Под действием PtCl_4 или PdCl_2 в органических растворителях, содержащих небольшое количество воды, тетраорганосиланы расщепляются с образованием, в качестве основных продуктов, углеводорода и гексаалкилдисилоксана:



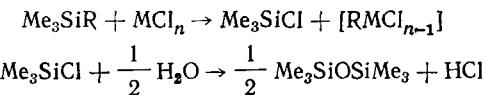
Параллельно с этим, в небольшой степени в ряде случаев образуются органические хлориды и продукты радикального распада.

Показано, что образующийся дисилоксан также деметилируется под действием этих комплексов. Так, например, при реакции Me_4Si с $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в бензоле при 80° наряду с метаном и гексаметилдисилоксаном образуется также октаметилтристилоксан.

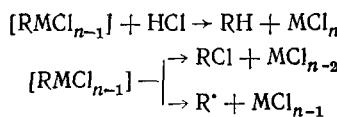
Специально было показано, что HCl не катализирует эти реакции, т. е. здесь осуществляется не кислотная, а металлокомплексная активация связей Si—C. Реакции идут в мягких условиях, конверсия достигает 90%.

Роль растворителя в реакциях силанов с хлоридами Pd (II) и Pt (IV) неодинакова. С комплексами палладия силаны легко реагируют в самых различных растворителях (спирты, ТГФ, ДМФА, MeCN, бензол). Напротив, в реакциях силанов с PtCl_4 природа растворителя более существенна. Так, при реакции Me_3SiBu с $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ степень конверсии силана составляет 80% в CHCl_3 , 50% в бензоле, 14% в ГМФА, в EtOH и Et_2O реакция не идет [62]. Пассивирующее влияние донорных растворителей авторы объясняют их способностью давать прочные координационно насыщенные сольваты с солью металла.

Интересно, что расщепление силанов происходит с высокой селективностью: в триметиларилсиланах отрывается исключительно арильная группа, а в смешанных триметилалкилсиланах — практически только метильная. Авторы обсуждают возможный механизм этой реакции и предполагают, что расщепление связи Si—C хлоридами платины и палладия протекает как обменная реакция, приводящая к триалкилхлорсилану и неустойчивому органическому производному переходного металла [62]:



Промежуточно образующееся органическое производное переходного металла может далее распадаться двумя путями: либо подвергаться протолизу с образованием углеводорода и регенерацией хлорида металла, либо образовывать органические хлориды и продукты радикального распада².



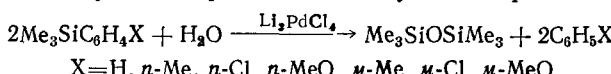
При взаимодействии Me_4Si с PtCl_4 в бензоле или Me_3SiPh с Li_2PdCl_4 в ДМФА в присутствии меченых дейтерием спиртов (РОД) получаются углеводороды MeD и PhD соответственно, содержащие высокий процент дейтерия (до 80% от теоретического выхода). Таким образом, в присутствии источника протонов основным направлением распада промежуточного металлоорганического соединения является его протолиз, приводящий к регенерации исходного комплекса переходного металла. Этот путь открывает возможности для осуществления каталитической реакции. Действительно, было найдено [62], что в присутствии небольших добавок спирта или воды реакции силанов с хлоридами Pt и Pd происходят каталитически. Высокую активность проявляют H_2PtCl_6 в ацетонитриле (табл. 1) и хлористый палладий в ДМФА (табл. 2).

Если присутствие небольших добавок воды или спирта является необходимым условием катализа, то большие количества таких добавок ингибируют реакции.

Реакции силанов с Pd (II) можно превратить в каталитические и другим способом — путем окисления выпадающего металла внешними окислителями (CuCl_2 , *n*-бензохинон), но устойчивость системы невелика: конверсия силана не превышает 7 молей на 1 моль Li_2PdCl_4 (см. табл. 2).

Следует отметить, что по отношению к связи кремний — углерод соединения платины и палладия существенно отличаются от других переходных металлов, в частности, металлов 3 *d*-ряда в основных состояниях окисления [58—63]. Последние в основном активируют расщепление арилсиланов, а соединения Pt и Pd расщепляют как связи Si—Ar, так и связи Si—Alk [61].

В работе [63] исследованы кинетика и механизм расщепления связи кремний — арил в Me_3SiAr , катализируемого Li_2PdCl_4 в ДМФА в присутствии 0,7% H_2O . При 80—100° реакции протекают исключительно с расщеплением связи Si—Ar, причем образуются гексаметилдисилоксан и соответствующий ароматический углеводород:



Скорости реакций триметиларилсиланов (кроме $\text{Ar} = n\text{-MeOC}_6\text{H}_4$) с Li_2PdCl_4 описываются уравнением 1-го порядка по силану, порядок ре-

² Для реакций силанов с PtCl_4 следует, по-видимому, учитывать возможность равновесия $\text{R}\text{PtCl}_3 + \text{PtCl}_2 \rightleftharpoons \text{R}\text{PtCl}_1 + \text{PtCl}_4$, хотя оно при повышенной температуре смешено влево [68].

ТАБЛИЦА 1

Катализитические реакции тетраорганосиланов с соединениями платины [62]

Силан	Катализатор	<i>t</i> , °C	<i>t</i> , ч	α	Растворитель	<i>A</i>
Me ₄ Si	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	150	10	100	MeCN *	14
Me ₃ SiEt	PtCl ₄ ·3H ₂ O	80	20	20	PhNO ₂ *	12
Me ₃ SiPr	PtCl ₄ ·3H ₂ O	80	20	20	C ₆ H ₆	4,4
Me ₃ SiBu	PtCl ₄ ·3H ₂ O	80	20	20	C ₆ H ₆	6
Me ₃ SiBu	PtCl ₄ ·3H ₂ O	80	20	20	C ₆ H ₆	17
Me ₃ SiBu	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	120	20	1000	MeCN	20
Me ₃ SiPh	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	150	20	1000	MeCN	130
Me ₃ SiPh	Pt/C	100	50	30	EtOH	32

Обозначения. Здесь и далее в табл.: *t* — продолжительность реакции, α — молярное соотношение Me₃SiR:кат., *A* — степень конверсии силана, молей на 1 моль кат.

* [EtOH] = 0,5 моль/л.

ТАБЛИЦА 2

Катализитические реакции силанов с соединениями Pd (II) при 100° [62]

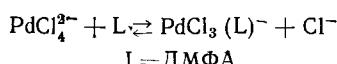
Силан	Катализитическая система	<i>t</i> , ч	α	Растворитель	<i>A</i>
Me ₄ Si	Li ₂ PdCl ₄	50	200:1	ДМФА *	150
Me ₃ SiPh	Li ₂ PdCl ₄	50	1000:1	ДМФА	200
Me ₃ SiBu	Li ₂ PdCl ₄	10	10:1	EtOH	2
Me ₃ SiBu	Pd (II)—FeCl ₃ —LiCl	10	10:1:10:10	EtOH	2
Me ₃ SiBu	Pd (II)—C ₆ H ₄ O ₂ —LiCl	10	10:1:10:10	EtOH	3,5
Me ₃ SiBu	Pd (II)—CuCl ₂ —LiCl	40	10:1:10:10	ТГФ	1,3
Me ₃ SiBu	Pd (II)—CuCl ₂ —LiCl	10	10:1:10:10	EtOH	4,4
Me ₃ SiBu	Pd (II)—CuCl ₂ —LiCl	20	10:1:10:10	EtOH	7

* [H₂O] = 0,4 моль/л

акции по Li₂PdCl₄ во всех случаях оказался равным 0,5:

$$w = k [Me_3SiAr] [Li_2PdCl_4]^{0,5}$$

Показано [69], что катализатором реакции является не исходный комплекс, а образующийся в результате его сольволиза комплекс LiPdCl₃ с ДМФА:



Особенностью этой реакции является нечувствительность ее скорости к природе заместителя в ароматическом ядре.

В табл. 3 приведены относительные скорости расщепления триметиларилсиланов под действием Li₂PdCl₄ в ДМФА и под действием элект-

ТАБЛИЦА 3

Влияние заместителей при расщеплении связей Si—Ar
в Me₃SiC₆H₄X под действием Li₂PdCl₄ в ДМФА при 100°
($k'_{\text{отн}}$) и под действием кислот ($k''_{\text{отн}}$)

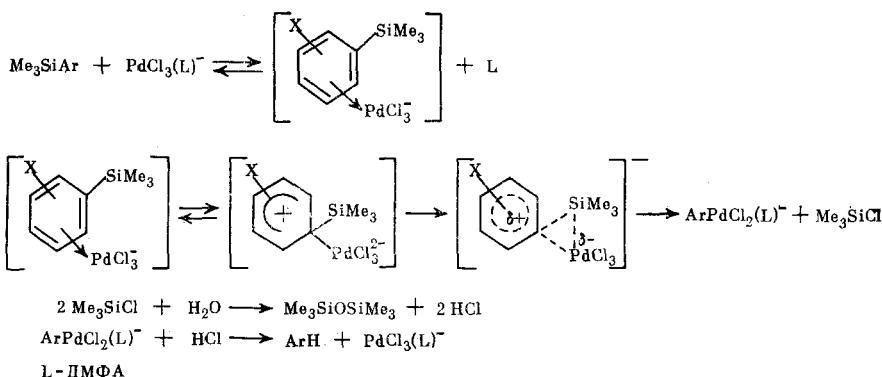
X	$k'_{\text{отн}}$ [69]	$k''_{\text{отн}}$ [70]
<i>m</i> -MeO	0,7	0,01
<i>n</i> -Cl	1,4	0,1
<i>m</i> -Cl	0,7	0,4
H	1	1
<i>m</i> -Me	0,8	2,3 (36,6)*
<i>n</i> -Me	2,6	23 (116,3)*
<i>n</i> -MeO	(1,2) **	1510

* В скобках для реакции с FeCl₃ в MeCN [71].

** Взяты отношения средних скоростей реакций за 2 ч.

трофильных реагентов. Как видно из таблицы, положение и природа заместителей очень слабо влияют на скорость расщепления силанов под действием Li_2PdCl_4 : силаны *мета*-ряда, независимо от природы заместителя (*m*-Me, *m*-Cl, *m*-MeO), реагируют с практически одинаковыми скоростями. Заместители в *пара*-положении, как электронодонорные (*n*-Me), так и электроноакцепторные (*n*-Cl) в небольшой степени ускоряют реакцию по сравнению с незамещенным фенилсиланом. Напротив, скорость кислотного расщепления связи Si—Ar весьма чувствительна к природе заместителя, значения ρ достигают в этом случае —5. Еще большее влияние заместителей наблюдается в реакции trimетиларилсиланов с FeCl_3 .

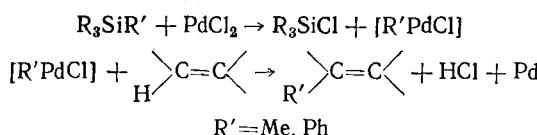
Авторы предполагают следующую схему реакций расщепления связей Si—Ar под действием Li_2PdCl_4 в водном ДМФА [69]:



По этой схеме реакция идет через образование малополярного циклического переходного состояния. С таким предположением согласуются нивелировка влияния заместителей, невысокое значение энталпии активации (20,1 ккал/моль), довольно высокая отрицательная энтропия активации (—27,2 э. е.), а также независимость скорости реакции от ионной силы раствора, наблюдаемые для реакции Me_3SiPh с Li_2PdCl_4 в ДМФА при 80—100°.

Авторы полагают, что специфика действия комплекса Pd (II) на связь Si—Ar обусловлена его бифильностью, т. е. способность не только принимать электроны от атома углерода, но и участвовать в координационном взаимодействии с атомом кремния, в результате чего палладий активирует сразу оба атома связи Si—C. Как показал специальный расчет геометрических моделей соответствующих σ -комплексов, расстояние Pd—Si в них составляет 3,20 Å, что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Pd и Si, равной 4,25 Å. Таким образом, расчет модели не противоречит предположению о координационном взаимодействии Pd—Si [69].

В последующих стадиях реакции возникает арилпалладиевый комплекс, который протолитически распадается с образованием конечных продуктов и регенерацией катализатора. Подтверждением промежуточного образования σ -органического производного палладия является метилирование и фенилирование олефинов кремнийорганическими соединениями [59, 60]. Так, в присутствии PdCl_2 водород при двойной связи в стироле и циклогексене замещается на метильную или фенильную группу кремнийорганического соединения:



Реакции очень медленно идут уже при комнатной температуре, а при 100° и выше выходы продуктов могут быть довольно высокими. Так, стирол можно метилировать тетраорганосиланами (Me_4Si , Me_3SiEt), си-

ТАБЛИЦА 4
Фенилирование олефинов под действием Me_3SiPh^* [60]

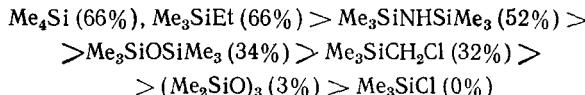
Олефин	Соединение палладия	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	Продукт	Выход, %, в расчете на силан
Стирол	Li_2PdCl_4	ТГФ	20	100	<i>транс</i> -стильбен	20**
Стирол	Li_2PdCl_4	ТГФ	60	6	<i>транс</i> -стильбен	17
Стирол	Li_2PdCl_4	МеOH	60	6	<i>транс</i> -стильбен	20
Стирол	Li_2PdCl_4	ТГФ	120	10	<i>транс</i> -стильбен	94
Стирол	LiPdCl_3	МеCN	120	10	<i>транс</i> -стильбен	65***
Стирол	Li_2PdCl_4	МеOH	120	10	<i>транс</i> -стильбен	47
Циклогексен	Li_2PdCl_4	ТГФ	120	10	фенилциклогексан	35
Циклогексен	LiPdCl_3	МеCN	120	10	1-фенилциклогексен	23
Циклогексен	Li_2PdCl_4	МеOH	120	10	фенилциклогексан дифенил	38 15

* Молярное соотношение $[\text{Me}_3\text{SiPh}]:[\text{олефин}]:[\text{Pd (II)}] = 1:2:1$.

** +5% β -метилстирола.

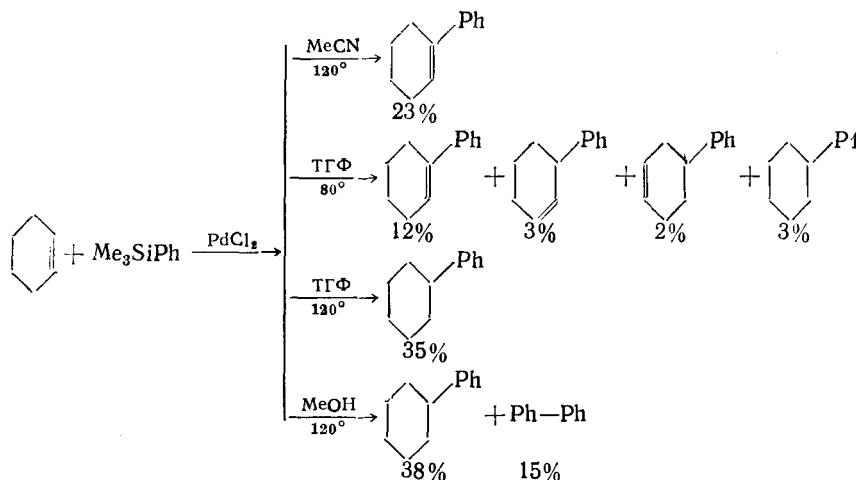
*** +8% β -метилстирола.

лазаном, силоксанами. Метилирующая способность кремнийорганических соединений приблизительно симметрична легкости расщепления связи Si—C электрофильными реагентами:

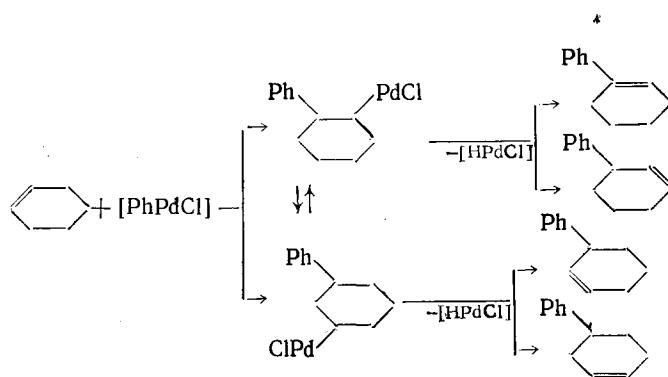


При этом в основном образуется продукт замещения β -водорода стирола. Фенильная группа в Me_3SiPh отрывается легче, чем метильная. Она же легче и переносится на олефин. В табл. 4 представлены реакции фенилирования олефинов под действием Me_3SiPh .

Циклогексен фенилируется труднее, чем стирол. При этом образование 1-фенилциклогексена, «нормального» продукта фенилирования циклогексена, в качестве единственного продукта наблюдалось лишь в ацетонитриле. Реакции в ТГФ и МеOH осложняются побочными процессами — изомеризацией, гидрированием, диспропорционированием:



Так, в реакции Me_3SiPh с циклогексеном в присутствии Li_2PdCl_4 в ТГФ при 80° , кроме главного продукта — 1-фенилциклогексена, образуются 3- и 4-фенилциклогексены и фенилциклогексан. Образование изомерных фенилциклогексенов авторы [60] объясняют изомеризацией промежуточно образующегося фенилциклогексилпалладийхлорида, поскольку 1-фенилциклогексены в условиях реакции не изомеризуются:



При 120° в ТГФ единственным продуктом реакции Me_3SiPh с циклогексеном является фенилциклогексан. В этих же условиях в метаноле образуется смесь фенилциклогексана и дифенила. Образование последних объясняют диспропорционированием в этих условиях 1-фенилциклогексена по типу необратимого катализа Зелинского [60].

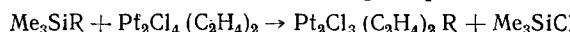
Рассмотренные выше реакции переноса органических групп на олефины в присутствии соединений Pd (II) аналогичны хорошо известным реакциям Хека [41, 72—76]. В реакциях Хека в качестве алкилирующих и арилирующих агентов используются органические производные, Hg, Sn и Pb.

Возможность использования кремнийорганических соединений в таких реакциях представляет препаративный интерес, особенно для метилирования олефинов, так как кремнийорганические соединения нетоксичны и устойчивы к влаге и воздуху.

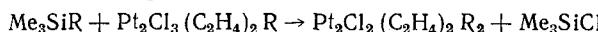
2. Расщепление силанов под действием комплексов Pt(II)

Найдено, что активными в расщеплении тетраалкилсиланов являются олеиновые димерные комплексы Pt (II) [64—66].

Реакции силанов Me_3SiR ($\text{R}=\text{Ph}, \text{Me}$) с комплексами Pt_2Cl_4 (олефин)₂ идут уже при комнатной температуре. В CHCl_3 в отсутствие воды реакция приводит к образованию Me_3SiCl и соответствующего σ -органического производного Pt (II), идентифицированного методом ПМР:



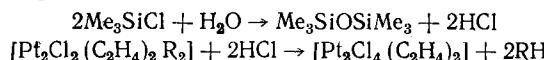
При избытке Me_3SiR реакция может идти дальше:



Скорость отщепления различных групп от атома Si в Me_3SiR под действием $\text{Pt}_2\text{Cl}_4 (\text{C}_2\text{H}_4)_2$ при 20° в CHCl_3 изменяется в следующем ряду:

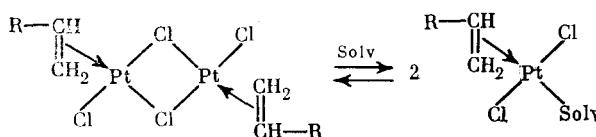


В присутствии воды процесс становится катализитическим по отношению к комплексу Pt (II). Подобно тому, как это наблюдалось в случае реакций, катализируемых комплексами Pd (II) и Pt (IV), регенерация катализатора осуществляется путем протолитического расщепления σ -органического производного металла:



В реакции с Me_3SiPh исследован широкий круг мономерных комплексов Pt (II) *цис*- и *транс*-строения, содержащих в качестве лигандов фосфины, пиридины, диаллил, тиолы и этилен. Все они в изученных условиях (20° , 24 ч) оказались неактивными. Среди димерных комплексов $\text{Pt}_2\text{Cl}_4\text{L}_2$ также инертны коллидиновый и фосфиновые комплексы.

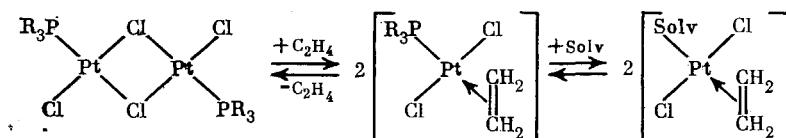
Высокую активность олеиновых димерных комплексов Pt (II) в реакциях с силанами авторы работы [66] объясняют легкостью образования промежуточного координационно-ненасыщенного комплекса Pt (II), получающегося при диссоциации Pt_2Cl_4 (олефин)₂:



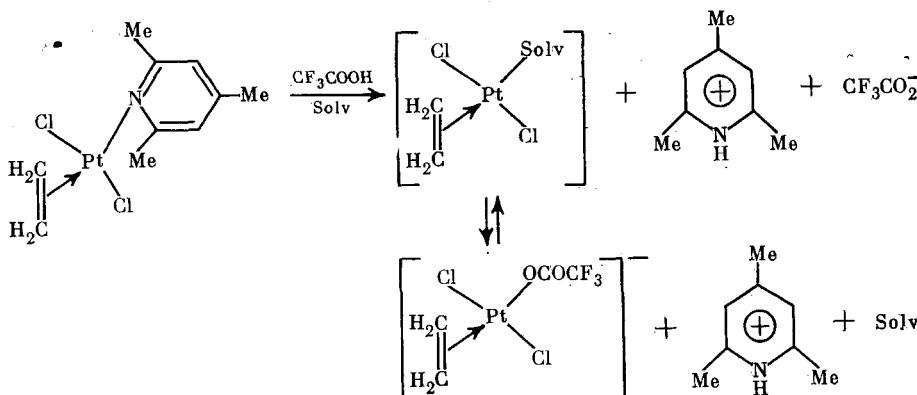
Solv - растворитель

В согласии с этим скорость расщепления силанов под действием комплексов $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ существенно зависит от растворителя. Так, за 20 ч Ph отщепляется от Me_3SiPh на 100% в CHCl_3 , на 60% в бензole, на 10% — в ацетоне и на 2% в MeOH [66]. Таким образом, растворители, образующие прочные сольваты, понижают координационную ненасыщенность промежуточного мономерного комплекса $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ и затрудняют реакцию.

С предположением об активном трехкоординационном комплексе Pt (II) согласуется также тот факт, что фосфиновые комплексы $\text{Pt}_2\text{Cl}_4\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ и $\text{P}(\text{n}-\text{Bu})_3$), инертные в реакциях с силанами, в присутствии этилена реагируют с ними. Замена этилена аргоном останавливает реакцию, новое насыщение этиленом возобновляет ее. Эти факты объясняются обменом лигандов в присутствии этилена



Аналогичным образом этиленовый комплекс Pt (II) с коллидиновым лигандом транс- $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Me}_3\text{C}_5\text{H}_2\text{N})$, неактивный в реакциях с силанами, в присутствии CF_3COOH реагирует с ними при комнатной температуре [64]. Доказано, что в присутствии CF_3COOH происходит протонирование и отщепление коллидинового лиганда с образованием комплекса $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$



Особая активность комплекса $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Solv}]$ объяснена повышенной электрофильностью Pt (II) в присутствии π -акцептора и координационной ненасыщенностью этого комплекса.

Природа этиленового лиганда в димерном комплексе Pt_2Cl_4 (олефин) $_2$ также оказывает влияние на его активность по отношению к связи Si—C. С увеличением размера группы R при координированной кратной связи наблюдается уменьшение скорости расщепления силанов в ряду: этилен > стирол > пропилен > пентен > *трет*-бутилэтилен. Авторы объясняют этот факт уменьшением доступности металла по мере увеличения объема группы R.

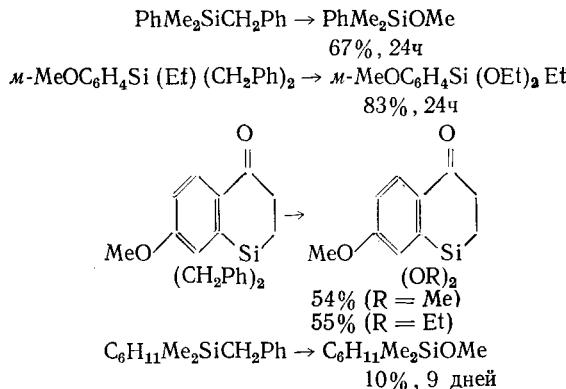
Небольшую активность в реакции с Me_3SiPh проявляет также димерный комплекс $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{S}-\text{Bu}_2-\text{n})_2$, который имеет мостиковые лиган-

ды и способен превращаться в трехкоординационный комплекс $\text{PtCl}_2(\text{S}-\text{Bu}_2-\text{n})$.

По мнению авторов, комплексы Pt (II) могут либо электрофильно расщеплять связь Si—C, либо окислительно присоединять силаны по связи Si—C с последующим восстановительным элиминированием R_3SiCl [65].

3. Расщепление связи Si — C металлическими Pt и Pd

Металлический палладий в присутствии водорода способен расщеплять связь Si—CH₂Ph [77]. Так, некоторые бензил- и дибензилсиланы в присутствии катализитических комплексов Pd/C в спирте в атмосфере водорода превращаются в алcoxисиланы и толуол. Реакции медленно идут при комнатной температуре:

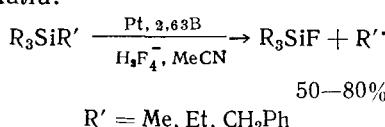


Метод может быть использован для синтеза труднодоступных алcoxисиланов, например, диалcoxисилатетралинов. Электронодонорные группы в бензольном кольце облегчают реакцию, акцепторные (CF₃) затрудняют ее. Это обстоятельство привело авторов к заключению о том, что комплексообразование бензильной π-системы с металлическим Pd является лимитирующей стадией процесса. Далее активированная связь Si—бензил расщепляется спиртом (по механизму $S_N\text{Si}$) с образованием алcoxисилана и бензилпалладийгидрида и затем последний восстанавливается водородом до толуола и Pd (0). Платина в этой реакции неактивна. Показано, однако, что связь Si—Ph в Me₃SiPh очень медленно расщепляется под действием Pt/C в этаноле при 100°. Конверсия силана за 50 ч составляет 32 моля на 1 г-атом платины [62].

Трифенилфосфиновые комплексы L₄Pt и L₄Pd инертны по отношению к силанам при длительном нагревании в бензole при 150° [62]. Это, по-видимому, объясняется тем, что атом металла в таких комплексах полностью экранирован и недоступен для атаки. Диссоциация L₄M приводит к комплексам L₃M и L₂M, в которых металл также достаточно сильно экранирован молекулами L и остается труднодоступным для атаки атомом кремния, который в свою очередь закрыт четырьмя органическими группами [78].

4. Электрохимическое расщепление связи Si—C

Тетраалкил- и триалкиларилсиланы окисляются на Pt-аноде при 2,63 В в присутствии аниона фтора в абсолютном MeCN [79]. Реакция сопровождается образованием фторсиланов и элиминированием наиболее стабильного радикала:



В отсутствие фтор-аниона силаны не окисляются. По мнению авторов, эти реакции протекают по механизму одноэлектронного окисления при

нуклеофильном содействии аниона фтора. Перенос электрона от Si происходит синхронно с атакой F^- по атому Si.

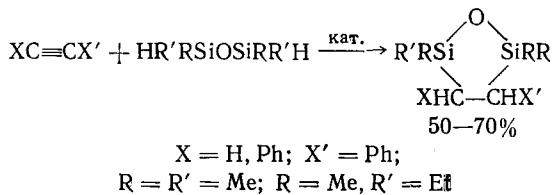
Подтверждением предложенного механизма является селективность расщепления связей Si—C и характер образующихся при этом продуктов. Так, при анодном окислении Me_3SiPh и $Me_3SiC_6H_4F$ элиминируется исключительно метильная группа, а в случае триметилбензил- и триэтилбензилсиланов — только бензильная. Анодное окисление Me_3SiEt сопровождается преимущественным замещением этильной группы. Таким образом, легкость отрыва радикалов падает в последовательности: $PhCH_2 > Et > Me$. Образующийся радикал затем димеризуется, либо захватывает водород от растворителя (Me^\cdot), либо подвергается дальнейшему анодному окислению до катиона (Et^\cdot , $PhCH_2^\cdot$).

Интересно сопоставить селективность расщепления связи Si—C под действием Pd (II) и Pt (IV), с одной стороны, и при электрохимическом расщеплении на платиновом аноде, с другой. В первом случае в триметиларилсиланах отрывается исключительно арильная группа, а в смешанных триметилэтил-, триметилпропил- и триметилбутилсиланах — практически только метильная. В отличие от групп Ph и Me, бензильная группа не отрывается от атома Si под действием комплекса $Pt_2(C_2H_4)_2Cl_4$. Для электрохимического окисления силанов наблюдаются обратные закономерности.

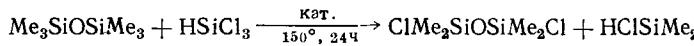
5. Реакции силоксанов с комплексами платины и палладия

Особый интерес представляет расщепление связи кремний — углерод в силоксанах, которое открыло бы возможности для использования доступных силоксанов в органическом синтезе. С другой стороны, селективность замещения органических групп в силоксанах на полярные группировки — путь к направленной модификации силоксанов в отсутствие агрессивных сред.

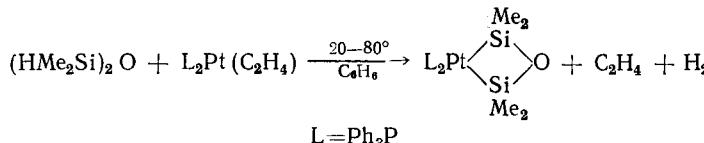
Известно, что силоксановая связь является довольно прочной и расщепляется только сильными кислотными и основными реагентами [80]. В литературе имеется несколько примеров, которые могут свидетельствовать об устойчивости силоксанов к действию комплексов Pt и Pd. Так, при реакции замещенных ацетиленов с дигидродисилоксанами в присутствии катализатора Спайера или Pt/C при 110° в толуоле образуются пятичленные органоциклосилоксаны [81], т. е. реакция протекает без разрыва звена SiOSi:



При длительном нагревании гексаметилдисилоксана с трихлорсиланом при 150° в присутствии $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $PtCl_2$ или $Pt_2Cl_4(C_2H_4)_2$ происходит селективная реакция обмена метильной группы на хлор, силоксановая связь при этом не затрагивается [82]:

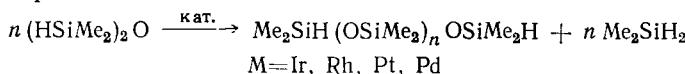


При кипячении 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с $L_2Pt(C_2H_4)$ в бензole получен дисиламеталлоцикл [83]:

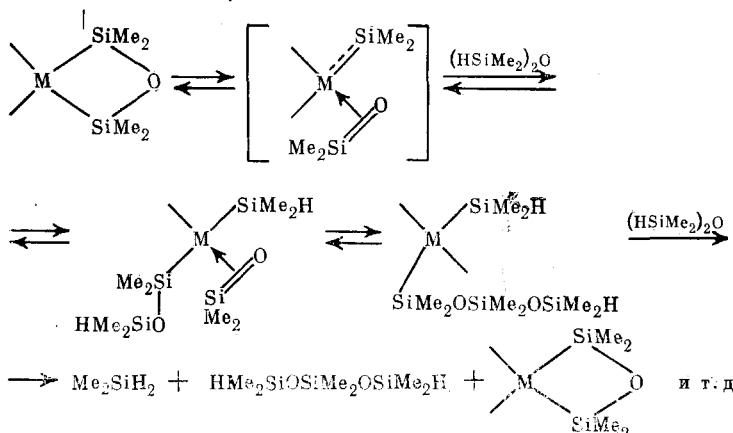


В этом случае наблюдается селективное расщепление связей Si—H, разрыва силоксановой связи также не наблюдается. Впоследствии бы-

ли получены палладиевый, иридиевый и родиевый аналоги этих комплексов [84]. Металлоциклы типа $L_2M(Me_2SiOSiMe_2)$ уже при комнатной температуре катализируют диспропорционирование 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с образованием диметилсилана и высших силоксановых олигомеров:



Платиновый и палладиевый металлоциклы являются плохими катализаторами этих реакций, но иридиевый и родиевый комплексы проявляют высокую активность [84]. Авторы предполагают, что реакция диспропорционирования дисилоксана идет с участием промежуточно образующихся комплексов диметилсилилена и диметилсиланона, координированных с атомом переходного металла:



Как упоминается в работе [64], димерный этиленовый комплекс платины $Pt_2Cl_4(C_2H_4)_2$ в присутствии воды вызывает медленный гидролиз гексаметилдисилоксана при комнатной температуре с образованием полисилоксанов. Состав продуктов не охарактеризован.

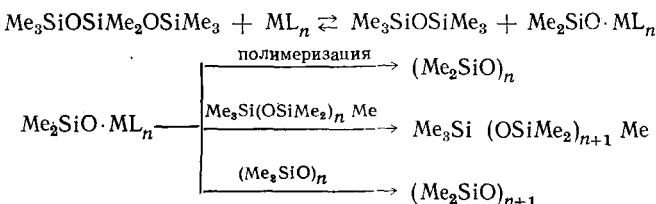
Выше уже отмечалось, что гидросилилирование гексена-2 под действием $(Me_3SiO)_2SiMeH$ при 140° в присутствии H_2PtCl_6 осложняется побочным процессом, который также сопровождается расщеплением силоксановой связи [56]. Оказалось, что соединения платины и палладия $PdCl_2$, $PtCl_4$, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $(Ph_3P)_2PtCl_2$, $(Ph_3P)_4Pt$ и $(Ph_3P)_4Pd$, а также металлические Pt и Pd при $80-100^\circ$ активируют в гексаметилдисилоксане как связь Si—C, так и связь Si—O. При этом образуются линейные и циклические силоксаны. Основным продуктом является октаметилтрисилоксан, выход которого составляет 10 молей на 1 моль катализатора [58, 60, 61]. В реакции гексаметилдисилоксана с $PdCl_2$ (молярное соотношение 2:1, 150° , 10 ч, в отсутствие растворителя) образуются метан, хлористый метил и этан в молярном соотношении 70:10:1, а также хлорпроизводные, высшие линейные и циклические силоксаны [85].

В растворителях (водные ТГФ, MeCN, MeOH) гексаметилдисилоксан реагирует с солями Pd (II) при 120° с образованием октаметилтрисилоксана, декаметилтетрасилоксана и гексаметилциклотрисилоксана. В присутствии $CuCl_2$ эта реакция становится катализитической. Так, 1 моль Li_2PdCl_4 при 120° за 10 ч превращает около 5 молей дисилоксана. Металлические Pt и Pd также активны в расщеплении, реакция с Pt/C идет уже при 80° . При этом образуются метан и $Me_3SiOSiMe_2OSiMe_3$. Степень конверсии дисилоксана за 10 ч составляет 10 молей на г-атом Pt [85].

В отличие от металлических платины и палладия, трифенилфосфитные комплексы этих металлов $(PPh_3)_4Pt$ и $(Ph_3P)_4Pd$ не реагируют с гексаметилдисилоксаном в бензole даже при 150° . Реакцию с этими

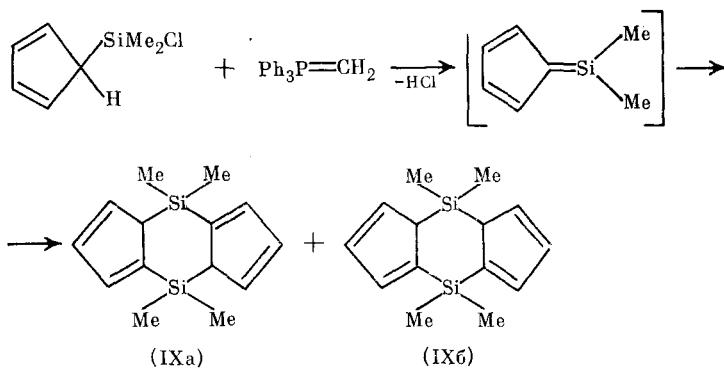
комплексами наблюдали лишь при 200°, т. е. в условиях, когда возможно разложение комплекса до металла [85]. Существенно, что образование циклических силоксанов из гексаметилдисилоксана под действием соединений платины и палладия или самих металлов наблюдается не только в водных растворителях, но и в безводных условиях и на начальных стадиях реакции.

Чтобы объяснить образование циклических диметилсилоксанов в безводных условиях, авторы предположили промежуточное образование силацетона $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$, стабилизированного комплексообразованием с соединением переходного металла. Полимеризация его ведет к циклическим силоксанам, а внедрение по связи $\text{Si}=\text{O}$ в линейные и циклические силоксаны — к высшим линейным и циклическим олигомерам:

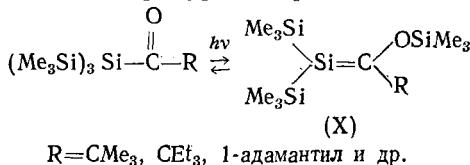


Следует отметить, что до недавнего времени соединения с кратными связями у атома кремния считались несуществующими. Сейчас образование нестабильных кремнийорганических соединений с двойной ($p-p$)_π-связью у атома кремния является хорошо установленным фактом. Так, доказано образование короткоживущих кремниевых аналогов ненасыщенных соединений $R_2Si=CH_2$ [86–90], $R_2Si=O$ [87, 91], $R_2Si=SiR_2$ [92, 93], $R_2Si=NR$ [94] и $R_2Si=S$ [95].

В последнее время несколькими группами исследователей предприняты попытки синтеза устойчивых силаэтиленов. Так, исходя из идеи о стабилизации структур типа $C=\mathcal{E}$ путем делокализации π -связи и увеличения пространственных затруднений при атомах С и Э, авторы работы [96] попытались синтезировать силафульвены, которые, согласно квантовомеханическим расчетам [97], должны быть наиболее устойчивыми системами. Однако при реакции $C_5H_5SiMe_2Cl$ с трифенилметилен-фосфораном вместо ожидаемого силафульвена была получена смесь его димеров (IXa) и (IXb) с sp^3 -гибридизацией атомов кремния. Авторы считают, что промежуточные продукты этой реакции — силафульвены отличаются слишком высокой реакционной способностью и исключительно легко превращаются в термодинамически стабильные димеры:



Фотолизом ацилполисиланов впервые получены относительно устойчивые при комнатной температуре в аргоне силаэтилены (X) [88]:



В случае R=1-адамантил выделено твердое соединение, устойчивое в аргоне, охарактеризованное ИК-спектрами, спектрами КР, ЯМР, (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) и масс-спектрами. Рентгено-структурный анализ подтвердил структуру (X). Попытки же стабилизировать промежуточно образующиеся неустойчивые частицы типа силаэтилена $\text{R}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ [98] и силаалила $\text{R}_2\text{Si}=\text{CH}=\text{CH}_2$ [99—101] путем их координации с комплексами переходных металлов (Fe, Mo, W) оказались пока, к сожалению, неудачными.

Таким образом, в последнее десятилетие возникла и успешно развивается новая область металлокомплексного катализа в кремнийорганической химии.

В этот период найдено, что комплексы платины и палладия являются эффективными катализаторами расщепления связей Si—C в винил-, аллил-, этинилсиланах, напряженных сила- и дисилациклогетунах, силигидридах, алкил- и арилсиланах. Эти исследования ведутся как в направлении изучения механизма активации связей Si—C с комплексами Pt и Pd, так и в плане использования реакций расщепления этих связей в синтезе.

Показано, что отрыву ненасыщенных групп от атома Si предшествует комплексообразование по кратной связи. Движущей силой расщепления связей Si—C в циклосиланах является их напряженность. Для расщепления связей Si—C комплексами Pd существенной является способность атома Pd как акцептировать электронную пару от углерода связи Si—C, так и участвовать в координационном взаимодействии с атомом кремния.

Реакции расщепления связей Si—C открывают новые возможности использования кремнийорганических соединений в синтезе: для винилирования, метилирования, фенилирования и хлорэтилирования олефинов, для полимеризации сила- и дисилациклогетуанов, для получения труднодоступных кремнийорганических соединений путем направленной замены органической группы у Si, для синтеза комплексов платины и палладия, содержащих органические и кремнийорганические группы у металла и т. д. Расщепление связей Si—C в силоксанах открывает новые возможности для модификации и олигомеризации силоксанов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner G. H., Bailey D. L., Pines A. N., Dunham M. L., McIntire D. B. *Ind. Eng. Chem.*, 1953, v. 45, p. 367.
2. Speier G. L., Webster J. A., Barnes G. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, v. 79, p. 974.
3. Лукевич Э. Я. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 507.
4. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Пономаренко В. А., Чернышев Е. А. Синтез кремнийорганических мономеров. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 484.
5. Sommer L. H., Lyons J. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, p. 1521.
6. Barnes G. H., Daughenbaugh N. E. *J. Org. Chem.*, 1966, v. 31, p. 885.
7. Iwakura Y., Uno K., Toda F., Hattori K., Abe M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, v. 44, p. 1400.
8. Selin T. G., West R. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1962, v. 84, p. 1856.
9. Dent S. P., Eaborn C., Pidcock A. *Chem. Commun.*, 1970, p. 1703.
10. Пат. США 3519601 (1970); РЖХим., 1971, 8C371.
11. Citron J. D., Lyons J. E., Sommer L. H. *J. Org. Chem.*, 1969, v. 34, p. 638.
12. Ang H. G., Lau P. T. *Organomet. Chem. Rev.*, A, 1972, v. 8, p. 235.
13. Bellucco U., Deganello G., Pietropaolo R., Uguagliati P. *Inorg. Chim. Acta Revs.*, 1970, v. 4, p. 7.
14. Aylett B. J. *J. Organomet. Chem. Library*, 1980, v. 9, p. 327.
15. Brooks E. H., Cross R. J. *Organomet. Chem. Rev. A*, 1970, v. 6, p. 227.
16. Green M., Spenser J. L., Stone F. G. A., Tsipis C. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, p. 1519.
17. Stille J. K., Lay K. S. Y. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 5841.
18. Chatt J., Eaborn C., Kapoor P. N. *J. Chem. Soc. A*, 1970, p. 881.
19. Schmid G., Balk H.-J. *Chem. Ber.*, 1970, B, 103, S. 2240.
20. Yamamoto K., Okinoshima H., Kumada M. *J. Organomet. Chem.*, 1970, v. 23, p. C7.
21. Sakurai H., Kamiyama Y., Nakadaira Y. *Chem. Letters*, 1975, p. 887.
22. Watanabe H., Kobayashi M., Higuchi K., Nagai Y. *J. Organomet. Chem.* 1980, v. 186, p. 51.
23. Tamao K., Hayashi T., Kumada M. *Ibid.*, 1976, v. 114, p. C19.

24. Watanabe H., Saito M., Sutou N., Kishimoto K., Inose J., Nagai Y. *Ibid.*, 1982, v. 225, p. 343.
25. Watanabe H., Kobayashi M., Saito M., Nagai Y. *Ibid.*, 1981, v. 216, p. 149.
26. Sakurai H., Kamiyama Y., Nakadaira Y. *Ibid.*, 1977, v. 131, p. 147.
27. Matsumoto H., Nagashima S., Yoshihiro K., Nagai Y. *Ibid.*, 1975, v. 85, p. C1.
28. Matsumoto H., Yoshihiro K., Nagashima S., Watanabe H., Nagai Y. *Ibid.*, 1977, v. 128, p. 409.
29. Matsumoto H., Yako T., Nagashima S., Motegi T., Nagai Y. *Ibid.*, 1978, v. 148, p. 97.
30. Curtis M. D., Epstein P. S. In: *Advances in Organometallic Chemistry*, New York, San Francisco, London: Acad. Press, 1981, v. 19, p. 213.
31. Сейферт Д. Металлоорганические соединения с винильной группой. М.: Мир, 1964, с. 10.
32. Jarwie A. W. *P. Organomet. Chem. Revs.*, A, 1970, v. 6, p. 153.
33. Beletskaja I. P., Butin K. P., Reutov O. A. *Ibid.*, 1971, v. 7, p. 51.
34. O'Brien D. H., Hairston T. J. *Ibid.*, 1971, v. 7, p. 95.
35. Chavalovsky V. *Organomet. Reactions*, 1972, v. 3, p. 191.
36. Poist J. E., Kraihanzel C. S. *Chem. Commun.*, 1968, p. 607.
37. Kriegman J. M. *J. Organomet. Chem.*, 1971, v. 29, p. 73.
38. Yamamoto K., Shinohara K., Ohuchi T., Kumada M. *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1153.
39. Weber W. P., Felix R. A., Willard A. K., Koenig K. E. *Ibid.*, 1971, p. 4701.
40. Ciriano M., Howard J. A. K., Spencer J. L., Stone F. G. A., Wadeohl H. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, p. 1749.
41. Heck R. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 5538.
42. Haschke E. M., Fitch J. W. *J. Organomet. Chem.*, 1973, v. 57, p. C93.
43. Christofides A., Ciriano M., Spenser J. L., Stone F. G. A. *Ibid.*, 1979, v. 178, p. 273.
44. Fitch J. W., Chan K. C., Froelich J. A. *Ibid.*, 1978, v. 160, p. 477.
45. Mansuy D., Pusset J., Chottard J. C. *Ibid.*, 1976, v. 110, p. 139.
46. Воронков М. Г., Пухнаревич В. Б., Сущинская С. П., Копылова Л. И., Трофимов Б. А. *Ж. общ. химии*, 1972, т. 42, с. 2687.
47. Struchkov Ju. T., Aleksandrov G. G., Pukhnarevich V. B., Sushchinskaja S. P., Voronkov M. G. *J. Organomet. Chem.*, 1979, v. 172, p. 269.
48. Наметкин Н. С., Вдовин В. М., Гринберг П. Л. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1964, с. 1133.
49. Weyenberg D. R., Nelson L. E. *J. Org. Chem.*, 1965, v. 30, p. 2618.
50. Cundy C. S., Eaborn C., Lappert M. F. *J. Organomet. Chem.*, 1972, v. 44, p. 291.
51. Eaborn C. *Organosilicon Compounds*. London: Butterworths, 1960, p. 10, 115.
52. Sakurai H., Imai T. *Chem. Letters*, 1975, p. 891.
53. Gilman H., Miles D. H. *J. Org. Chem.*, 1958, v. 23, p. 326.
54. Кобраков К. И., Чернышева Т. И., Карташева Л. И., Наметкин Н. С. *Докл. АН СССР*, 1972, т. 202, с. 343.
55. Pitt C. G., Skillern K. P. *J. Organomet. Chem.*, 1967, v. 7, p. 525.
56. Stober M., Musolf M., Speier J. J. *Org. Chem.*, 1965, v. 30, p. 1651.
57. Ebsworth E. A. V. *Volatile Silicone Compounds*. Oxford, etc.: Pergamon Press, 1963, p. 76.
58. Ахрем И. С., Чистовалова Н. М., Мысов Е. И., Вольпин М. Е. *Ж. общ. химии*, 1972, т. 42, с. 1868.
59. Ахрем И. С., Чистовалова Н. М., Вольпин М. Е. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1972, с. 2130.
60. Akhrem I. S., Chistovalova N. M., Mysov E. I., Vol'pin M. E. *J. Organomet. Chem.*, 1974, v. 72, p. 163.
61. Ахрем И. С., Вартанян Р. С., Чистовалова Н. М., Мысов Е. И., Вольпин М. Е. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1976, с. 2069.
62. Ахрем И. С., Чистовалова Н. М., Айрапетян С. М., Мысов Е. И., Вольпин М. Е. *Там же*, 1978, с. 1126.
63. Akhrem I. S., Chistovalova N. M., Safoyan H. N., Vol'pin M. E., Moiseev I. I. *J. Organomet. Chem.*, 1979, v. 178, p. C23.
64. Mansuy D., Bartoli J. F. *Ibid.*, 1974, v. 71, C32.
65. Mansuy D., Chottard J. C. *Ibid.*, 1974, v. 77, C49.
66. Mansuy D., Pusset J., Chottard J. C. *Ibid.*, 1976, v. 105, p. 169.
67. Eaborn C., Odell K. J., Pidcock A. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, p. 134.
68. Shilov A. E. In: *Soviet Scientific Reviews, Chemistry Reviews*, New York: Harwood Academic Publisher, 1982, v. 4, p. 71.
69. Ахрем И. С., Чистовалова Н. М., Малышева А. В., Вольпин М. Е. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, в печати.
70. Реутов О. А., Белецкая И. П., Соколов В. И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. М.: Химия, 1972, с. 123.
71. Вартанян Р. С. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС им. А. Н. Несмиянова АН СССР, 1980.
72. Heck R. F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 5518.
73. Heck R. F. *Ibid.*, 1968, v. 90, p. 5526.
74. Heck R. F. *Ibid.*, 1968, v. 90, p. 5531.
75. Heck R. F. *Ibid.*, 1968, v. 90, p. 5535.
76. Heck R. F. *Ibid.*, 1968, v. 90, p. 5542; 5546.
77. Pitt C. G., Friedman A. E., Rector D. H., Wani M. C. *J. Organomet. Chem.*, 1976, v. 121, p. 37.

78. *Андранинов В. Г., Ахрем И. С., Чистовалова Н. М., Стручков Ю. Т.* Ж. структ. химии, 1976, т. 17, № 1, с. 135.
79. *Рожков И. Н.* Дисс. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС им. А. Н. Несмейнова АН СССР, 1977.
80. *Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А.* Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976, с. 12—25.
81. *Полякова А. М., Сучкова Н. Д., Коршак В. В., Вдовин В. М.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1267.
82. *Beck K. R., Benkeser R. A.* J. Organomet. Chem., 1970, v. 21, p. P35.
83. *Eaborn C., Metham T. N., Pidcock A.* Ibid., 1973, v. 54, p. C3.
84. *Greene J., Curtis M. D.* J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5176.
85. *Ахрем И. С., Чистовалова Н. М., Мысов Е. И., Вольгин М. Е.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1598.
86. *Гусельников Л. Е., Наметкин Н. С., Вдовин В. М.* Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1317.
87. *Armitage D. A.* Organomet. Chem., 1976, v. 6, p. 102.
88. *Brook A. G., Nyburg S. C., Abdesaken F., Gutekunst B., Gutekunst G., Kullury K. M. R., Poon Y. C., Chang Y-M., Wong-Ng W.* J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 5667.
89. *Мальцев А. К., Хабашеску В. Н., Нефедов О. М.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1193.
90. *Мальцев А. К., Хабашеску В. Н., Баскер Э. Г., Нефедов О. М.* Там же, 1980, с. 222.
91. *Golino C. M., Bush R. D., Sommer L. H.* J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 7371.
92. *Sakurai H., Kobayashi T., Nakadaira Y.* J. Organomet. Chem., 1978, v. 162, p. C43.
93. *Roeland F. F., van de Vondel D. F., van der Kelen G. P.* Ibid., 1979, v. 165, p. 151.
94. *Parker D. R., Sommer L. H.* Ibid., 1976, v. 110, p. C1.
95. *Soysa H. S. D., Weber W. P.* Ibid., 1979, v. 165, p. C1.
96. *Ustynguk Yu. A., Zakharov P. I., Azizov A. A., Shchembelov G. A., Gloriozov I. P.* Ibid., 1975, v. 96, p. 195.
97. *Землянский Н. Н., Борисова И. В., Музиков Ю. Н., Устинюк Ю. А., Колосова Н. Д., Белецкая И. П.* Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 1323.
98. *Bulkovsky J. E., Miro N. D., Sepelak N., Van Dyke C. H.* J. Organomet. Chem., 1975, v. 101, p. 267.
99. *Malisch W., Panster P.* Ibid., 1974, v. 64, p. C5.
100. *Sakurai H., Kamiyama Y., Nakadaira Y.* J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7453.
101. *Radnia P., McKennis J. C.* Ibid., 1980, v. 102, p. 6349.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмейнова АН СССР,
Москва