

УДК 547.245 : 547.259.2 : 547.259.8

РАСЩЕПЛЕНИЕ СВЯЗИ КРЕМНИЙ — УГЛЕРОД СОЕДИНЕНИЯМИ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

Ахрем И. С., Чистова 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 неопределенные 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 гидросилилирования платинохлористоводородную кислоту [2]. За 25 лет круг катализаторов значительно расширился, но и до сих пор H_2PtCl_6 наиболее часто употребляется при гидросилилировании олефинов и ацетиленов. Широкое применение нашли также олефиновые комплексы Pt (II), фосфиновые комплексы Pt (0) и Pd (0), комплексы платины с силильными лигандами, с полимерными лигандами и многие другие [3]. В настоящее время реакция гидросилилирования 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 гидросилилирование освоено в промышленности [4].

Кроме присоединения гидридсиланов к неопределенным 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, алкокси- 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 IVб 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 каталитических систем.

Актуальность такой задачи определяется следующими обстоятельствами. Органические производные кремния, в отличие от металлоорганических 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 металлоорганических производных в органическом синтезе или в качестве компонентов каталитических систем является перспективной задачей.

II. РАСЩЕПЛЕНИЕ СВЯЗЕЙ

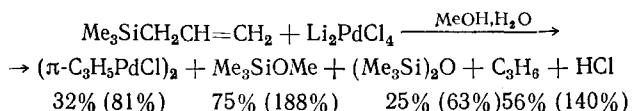
КРЕМНИЙ — УГЛЕРОД В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ, СОДЕРЖАЩИХ АКТИВИРОВАННУЮ СВЯЗЬ Si—C

1. Орыв ненасыщенных групп от атома кремния

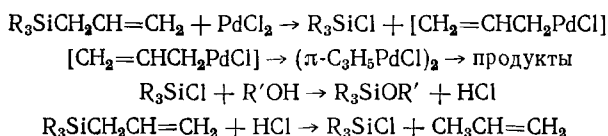
Связи кремния с α , β -непредельными группами являются более реакционноспособными, чем связь кремний — алкил. Это объясняют увеличением полярности связи кремний — углерод при замене алкильного радикала на ненасыщенную группу [31], а также нестойкостью продуктов присоединения электрофильных реагентов к кратным связям вследствие β -распада [32]. Такие связи могут расщепляться протонными и апротонными 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 апротонных 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 -комплексобразование является первой стадией этих реакций, и в ряде случаев соответствующие π -комплексы 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:

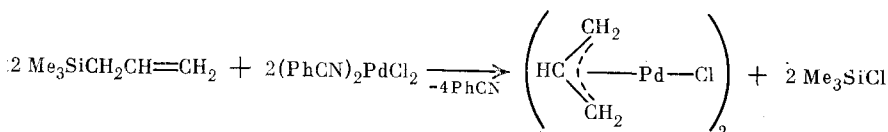


Предлагаемый авторами механизм включает первоначальный обмен групп между атомами Si и Pd с образованием хлорсилана и σ -, а затем π -аллильного комплекса палладия:



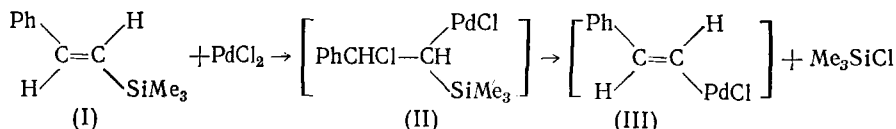
В работе [37] показано, что общая реакция является некаталитической по соли палладия, а формально каталитический выход продуктов расщепления в расчете на Li_2PdCl_4 обусловлен параллельно идущим расщеплением аллилсиланов под действием HCl, который образуется путем алкоголиза или гидролиза хлорсилана.

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

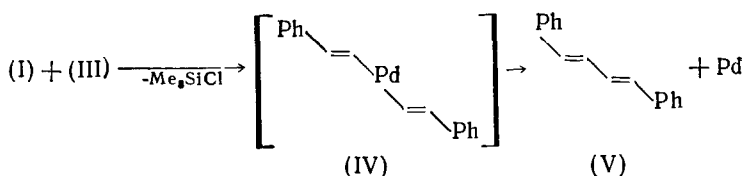


Реакция проходит количественно при 20° за трое суток.

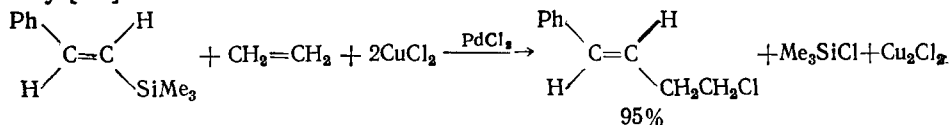
Интересные превращения происходят с винилсиланами под действием хлористого палладия. Найдено [39], что в присутствии хлористого палладия при комнатной температуре происходит окислительное сочетание β -триметилсилилстирола (I) с образованием *транс*, *транс*-1,4-дифенил-1,3-бутадиена (V). В присутствии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



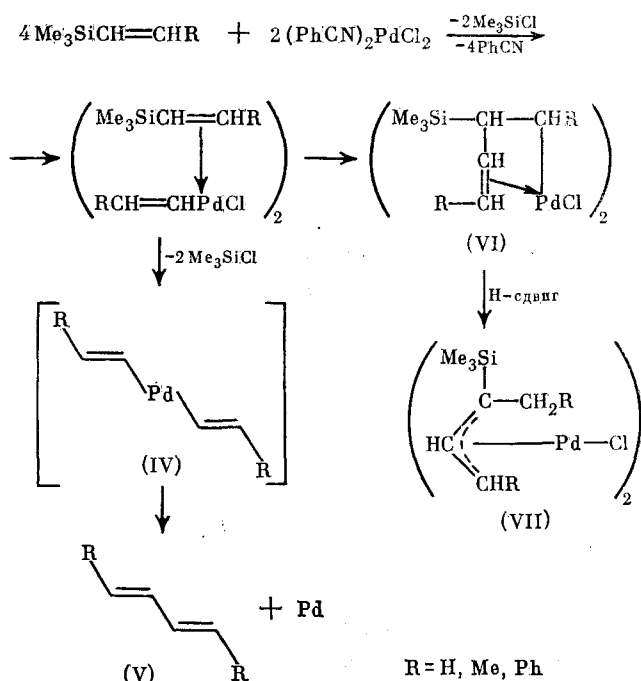
¹ Приведены выходы в расчете на исходный силан, в скобках — на Li_2PdCl_4 .



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

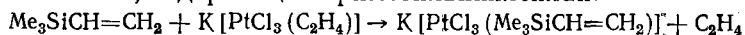


Реакция винилсиланов с бензонитрильным комплексом палладия в бензоле обнаруживает интересную особенность: в ней помимо продуктов окислительного сочетания образуется новый π -аллильный комплекс палладия (VII) с выходом 26% [38]:

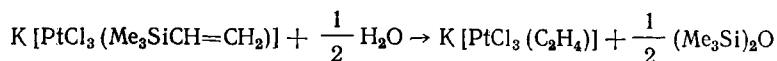


Согласно схеме, предложенной авторами, реакция с образованием дивинилпалладия (IV) конкурирует с внедрением олефина по связи Pd—C, которое приводит к неустойчивому соединению (VI). Конечный π -аллилпалладиевый комплекс (VII) образуется в результате стабилизации соединения (VI) путем водородного сдвига.

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:

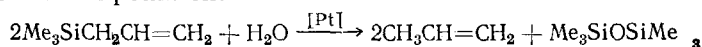


Во влажном ацетоне это соединение претерпевает расщепление связи Si—винил с образованием соли Цейзе и гексаметилдисилоксана:

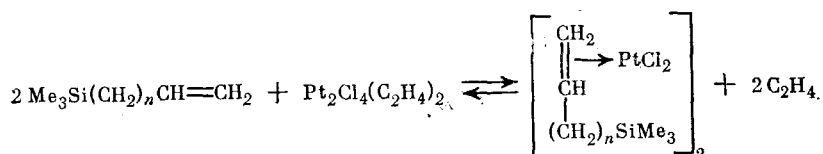


Образование π -комплексов винил- и этинилсиланов наблюдалось также при действии на непредельные силаны других соединений Pt (0) и Pt (II), таких как $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)$ [43], $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ [40, 44], $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Py}$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

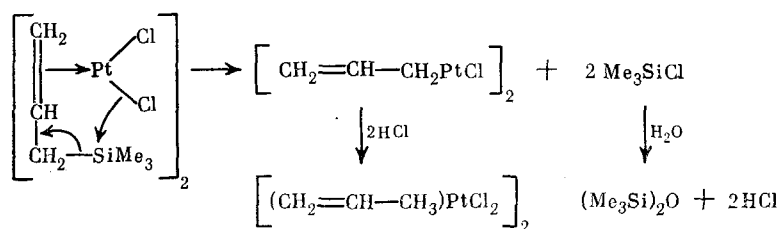
В 1976 г. французские химики [45] подробно исследовали реакции непредельных силанов общей формулы $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ ($n=0, 1, 2$) с димерным комплексом платины $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. Как и для вышеописанных реакций, первой стадией здесь 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:



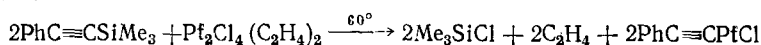
Показано, что реакция аллилсилана с $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ идет каталитически при 20° за 10 дней (молярное соотношение силан:комплекс:вода=20:1:10). Для всех изученных силанов при стехиометрической реакции с димерным комплексом платины первоначально устанавливается быстрое равновесие 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.

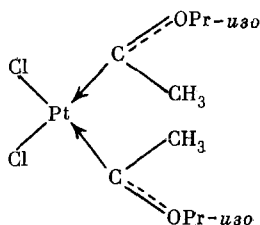


С этой позиции понятна обнаруженная авторами стабильность комплекса с бутенилсиланом $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$, у которого положительный центр создается в γ - и δ -положениях к атому кремния. В предлагаемой схеме Pt (II) играет роль π -кислоты. Интересно, что в расщеплении 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]. Комплексы 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, $\nu=2070-2110\text{ см}^{-1}$:



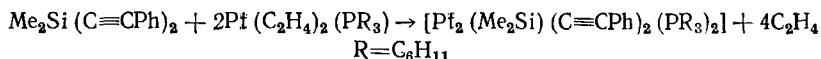
В кипящем спирте этинильная группа отщепляется от атома кремния под действием каталитических количеств комплексов $Pt_2Cl_4(C_2H_4)_2$ или $K[PtCl_3(C_2H_4)]$. Найдено, что в этих условиях аллилсиланы расщепляются еще легче [36].

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

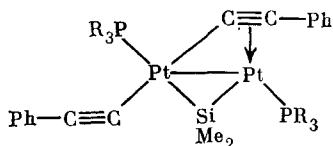


Реакция сопровождается разрывом связи Si—C. Показано, что образующийся комплекс является очень хорошим катализатором гидро-силирования ацетиленовых соединений.

Весьма необычно идет также реакция $Me_2Si(C\equiv CPh)_2$ с нульвалентным комплексом платины — $[Pt(C_2H_4)_2(PR_3)]$ [40]. В этом случае от атома кремния отщепляются обе фенилэтинильные группы с образованием диплатинового комплекса, содержащего все фрагменты кремний-органической молекулы:



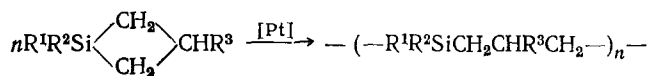
По данным рентгеноструктурного анализа атомы платины в этом комплексе неравноценны: один из них (формально Pt (IV)) связан σ -связями с диметилсилильной и двумя фенилэтинильными группами, другой атом платины (формально Pt (II)) связан σ -связью с диметилсилильной группой и π -связью с одной из фенилэтинильных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



Эта реакция интересна как первый строго доказанный пример окислительного присоединения связи Si—C к атому переходного металла.

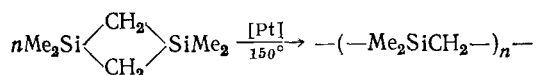
2. Разрыв связей кремний — углерод в напряженных циклических силанах и дисиланах

Платина и ее производные: Pt/C , H_2PtCl_6 , $(C_2H_4)_2Pt_2Cl_4$ катализуют расщепление связи Si—C в напряженных кремнийорганических гетероциклах, таких как силан- и 1,3-дисилациклобутаны с образованием продуктов теломеризации и полимеризации [48—50]. Так, силациклобутаны превращаются в полимеры при нагревании с каталитическими количествами Pt/C или H_2PtCl_6 при $50-100^\circ$ [49]:



Димерный этиленовый комплекс $(C_2H_4PtCl_2)_2$ эффективен в этой реакции уже при комнатной температуре [50]. Дисилациклобутаны в

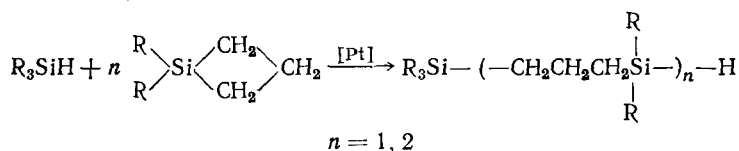
присутствии платиновых катализаторов полимеризуются при 100—150°:



В отсутствие катализаторов при этой температуре полимеризация не идет.

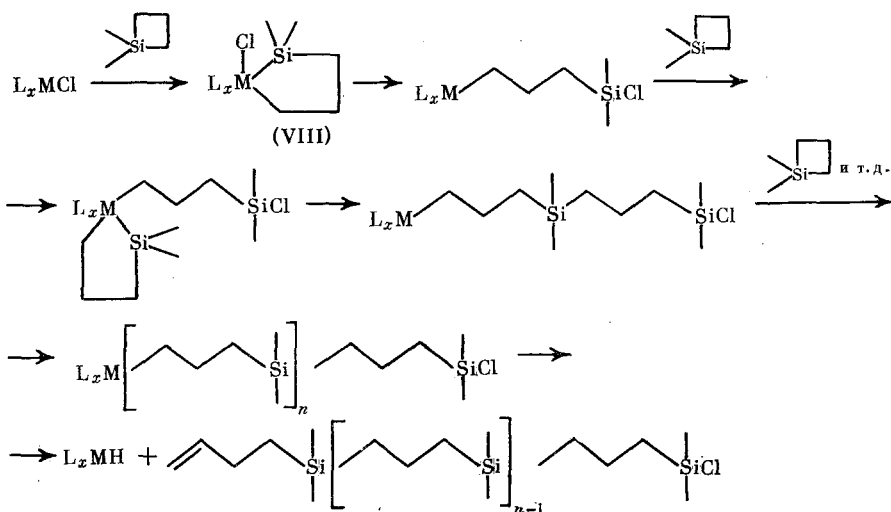
Для 1,1-диметил-1-силациклопентана полимеризация на платине не наблюдается вплоть до 200°, а силациклогексаны $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{SiH}_2$ и $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4-\text{SiMeH}$ не расщепляются под действием платиновых и палладиевых катализаторов при 500° [51]. Эти факты показывают,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

В присутствии платиновых катализаторов силациклобутаны и дисилациклобутаны реагируют с гидридсиланами при 50—100°, давая теломеры:

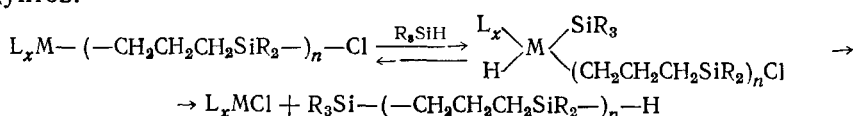


Эту реакцию можно рассматривать как пример алкил-водородного лигандного обмена у атома кремния в сравнительно мягких условиях. Без катализатора она идет при более высокой температуре.

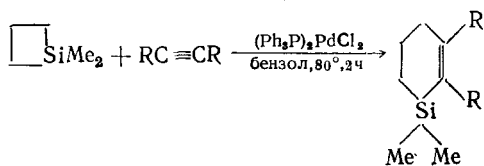
Роль переходного металла в гомогенной каталитической полимеризации напряженных кремнийорганических гетероциклов была исследована в работе [50]. Авторы предложили механизм, включающий следующие последовательные стадии: окислительное присоединение силациклобутана к комплексу переходного металла с образованием металлоцикла (VIII), расщепление связи $\text{M}-\text{Si}$, сопровождающееся миграцией галогена от M к Si и раскрытием цикла, рост цепи полимера за счет внедрения новой молекулы силациклобутана в связь $\text{M}-\text{C}$, 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 силиацклобутанов к ацетиленам в присутствии палладиевых катализаторов [52].

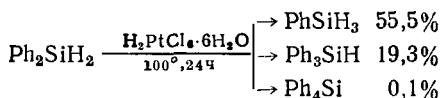


В этих реакциях эффективны комплексы Pd (II) и Pd (0): $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$, L_4Pd , L_2Pd (олефин) и металлический Pd. Авторы предполагают, что движущей силой этих реакций также является напряжение кольца силиацклобутанов, поскольку силиацклопентаны и другие ненапряженные силиацкланы с ацетиленами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

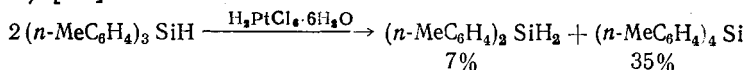
Диспропорционирование дифенилсилана в отсутствие катализаторов наблюдается при 160°. Кислоты Льюиса (AlCl_3 , ZnCl_2) катализируют эти превращения в более мягких условиях [53]. Производные платины также являются катализаторами диспропорционирования гидридсиланов [53]. Так, в присутствии каталитических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



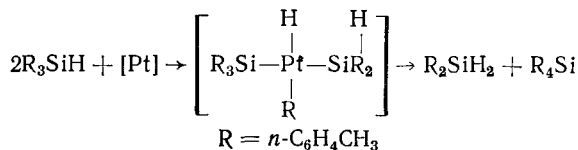
В этой реакции эффективны также PtO_2 и металлическая платина.

PhSiH_2Cl начинает диспропорционировать под действием H_2PtCl_6 уже при комнатной температуре, PhSiHCl_2 — при 50°, а Ph_2SiHCl — при 200° [54]. Каталитическую 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]:

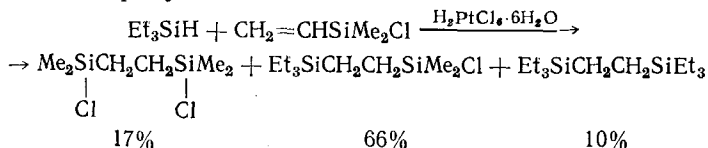


В отсутствие H_2PtCl_6 диспропорционирование в этих условиях не наблюдалось. По мнению авторов, механизм реакции включает разрыв Si—H и Si—толил-связей с удерживанием этих фрагментов в сфере комплекса платины:

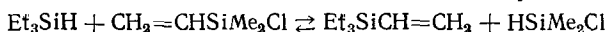


Авторы работ [54, 55] считают, что гидридсилан не только восстанавливает Pt (IV) до Pt (II), но и участвует в формировании активного комплекса. Образование тех или иных продуктов определяется термодинамикой процесса.

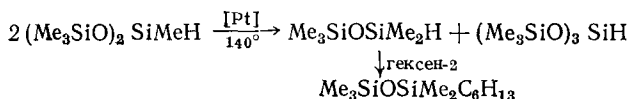
Описано несколько реакций, в которых при гидросилилировании непредельных соединений, наряду с основными, происходят параллельные процессы, сопровождающиеся расщеплением связи Si—C. Так, при взаимодействии Et₃SiH с CH₂=CHSiMe₂Cl в присутствии H₂PtCl₆ [55] получается смесь продуктов:



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



При реакции (Me₃SiO)₂SiMeH с гексен-2 в присутствии H₂PtCl₆ · 6H₂O при 140° наряду с «нормальным» продуктом гидросилилирования (Me₃SiO)₂SiMeC₆H₁₃ были обнаружены побочные продукты: (Me₃SiO)₃SiH, Me₃SiOSiMe₂C₆H₁₃ и Me₃SiOSiMe₂H [56]. Чтобы объяснить образование последних, надо допустить, что происходит межмолекулярный обмен Me₃SiO- 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

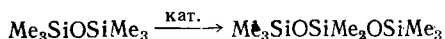
Известно, что связь кремний — углерод, не содержащая активирующих групп, довольно инертна в гомолитических и гетеролитических реакциях. По своей реакционной способности связь кремний — алкил больше всего напоминает связь углерод — углерод в парафинах. В гомолитических реакциях в тетраалкилсиланах, как 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 метилдIBUTИЛСИЛАН — 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—Ar превосходят винильные, аллильные, этинильные и другие активированные связи Si—C, рассмотренные в гл. II. Поэтому проблема металлокомплексной активации связей Si—Alk и Si—Ar 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 октаметилтрисилоксан.

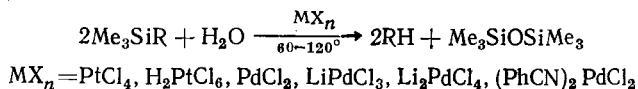


В газовой фракции обнаружен метан.

В тех же условиях в отсутствие катализатора октаметилтрисилоксан 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 октаметилтрисилоксана 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 триметиларилсиланах [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 , $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$, $(\text{Py})_2\text{PtCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$, *транс*- $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{P})_2][\text{ClO}_4]$, $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 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:



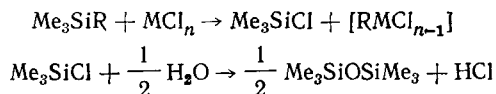
Параллельно с этим, в небольшой степени в ряде случаев образуются органические хлориды и продукты радикального распада.

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 октаметилтрисилоксан.

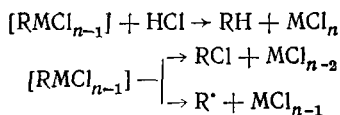
Специально было показано, что HCl не катализирует эти реакции, т. е. здесь осуществляется не кислотная, а металлокомплексная активация связей Si—C. Реакции идут в мягких условиях, конверсия достигает 90%.

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 отщепляется 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.



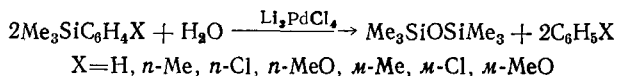
При взаимодействии Me_4Si с PtCl_4 в бензоле или Me_3SiPh с Li_2PdCl_4 в ДМФА в присутствии меченых дейтерием спиртов (ROD) получаются углеводороды MeD и PhD соответственно, содержащие высокий процент дейтерия (до 80% от теоретического выхода). Таким образом, в присутствии источника протонов основным 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 $\text{RPtCl}_3 + \text{PtCl}_2 \rightleftharpoons \text{RPtCl} + \text{PtCl}_4$, хотя оно при повышенной температуре смещено влево [68]

ТАБЛИЦА 1

Каталитические реакции тетраорганосиланов с соединениями платины [62]

Силан	Катализатор	t, °C	τ, ч	α	Растворитель	A
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.: τ — продолжительность реакции, α — молярное соотношение Me₃SiR:кат., A — степень конверсии силана, молей на 1 моль кат.

* [EtOH] = 0,5 моль/л.

ТАБЛИЦА 2

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

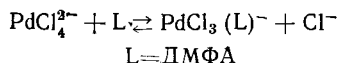
Силан	Каталитическая система	τ, ч	α	Растворитель	A
Me ₄ Si	Li ₂ PdCl ₄	50	200:1	ДМФА *	150
Me ₃ SiPh	Li ₂ PdCl ₄	50	1000:1	ДМФА	200
Me ₃ SiBu	Li ₂ PdCl ₄	10	10:1	EtOH	2
Me ₃ SiBu	Pd (II)—FeCl ₃ —LiCl	10	10:1:10:10	EtOH	2
Me ₃ SiBu	Pd (II)—C ₆ H ₄ O ₂ —LiCl	10	10:1:10:10	EtOH	3,5
Me ₃ SiBu	Pd (II)—CuCl 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:

$$\omega = k [\text{Me}_3\text{SiAr}] [\text{Li}_2\text{PdCl}_4]^{0,5}$$

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 элек-

ТАБЛИЦА 3

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

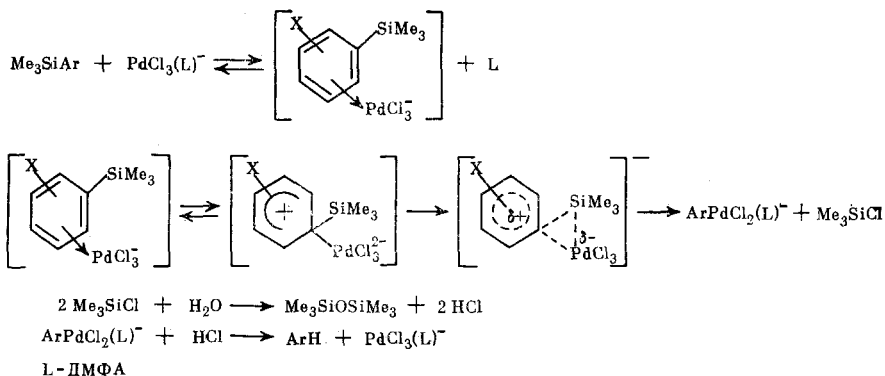
X	k' _{отн} [69]	k'' _{отн} [70]
m-MeO	0,7	0,01
n-Cl	1,4	0,1
m-Cl	0,7	0,4
H	1	1
mMe	0,8	2,3 (36,6) *
n-Me	2,6	23 (116,3) *
n-MeO	(1,2) **	1510

* 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 (*м*-Me, *м*-Cl, *м*-MeO), реагируют с практически одинаковыми скоростями. Заместители в *пара*-положении, как электронодонорные (*п*-Me), так и электроноакцепторные (*п*-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 триметиларилсиланов с FeCl_3 .

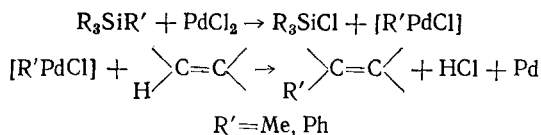
Авторы предполагают следующую схему реакций расщепления связей Si—Ar под действием Li_2PdCl_4 в водном ДМФА [69]:



По этой схеме реакция идет через образование малополярного циклического переходного состояния. С таким предположением согласуются низелировка влияния заместителей, невысокое значение энthalпии 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:



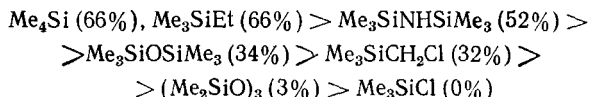
Реакции очень медленно идут уже при комнатной температуре, а при 100° и выше выходы продуктов могут быть довольно высокими. Так, стирол можно метилировать тетраорганосиланами (Me_4Si , Me_3SiEt), си-

Фенилирование олефинов под действием Me_3SiPh * [60]

Олефин	Соединение палладия	Растворитель	t , °C	τ , ч	Продукт	Выход, %, в расчете на силан
Стирол	Li_2PdCl_4	ТГФ	20	100	транс-стильбен	20**
Стирол	Li_2PdCl_4	ТГФ	60	6	транс-стильбен	17
Стирол	Li_2PdCl_4	MeOH	60	6	транс-стильбен	20
Стирол	Li_2PdCl_4	ТГФ	120	10	транс-стильбен	94
Стирол	LiPdCl_3	MeCN	120	10	транс-стильбен	65***
Стирол	Li_2PdCl_4	MeOH	120	10	транс-стильбен	47
Циклогексен	Li_2PdCl_4	ТГФ	120	10	фенилциклогексан	35
Циклогексен	LiPdCl_3	MeCN	120	10	1-фенилциклогексен	23
Циклогексен	Li_2PdCl_4	MeOH	120	10	фенилциклогексан	38
					дифенил	15

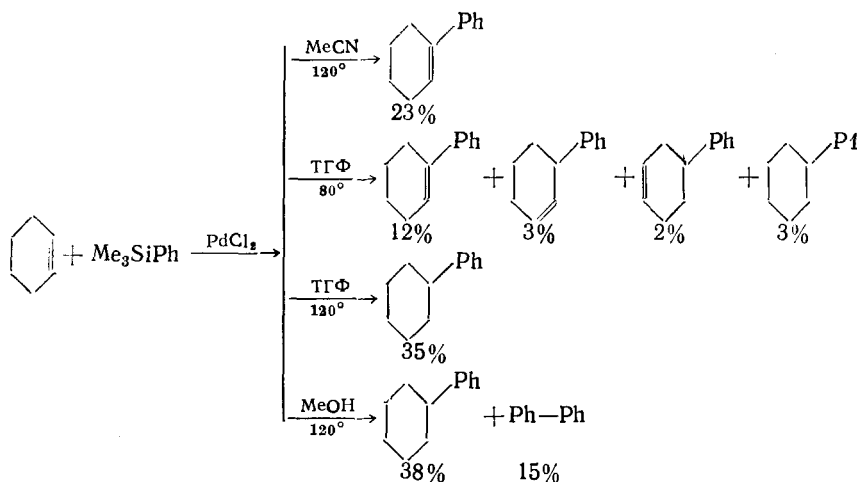
* Молярное соотношение $[\text{Me}_3\text{SiPh}]:[\text{олефин}]:[\text{Pd (II)}] = 1:2:1$.** +5% β -метилстирола.*** +8% β -метилстирола.

лазаном, силоксанами. Метилирующая способность кремнийорганических соединений приблизительно симбатна легкости расщепления связи $\text{Si}-\text{C}$ электрофильными реагентами:

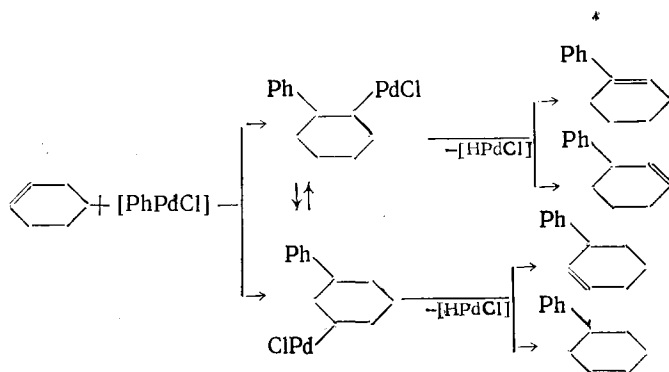


При этом в основном образуется продукт замещения β -водорода стирола. Фенильная группа в Me_3SiPh отрывается легче, чем метильная. Она же легче и переносится на олефин. В табл. 4 представлены реакции фенилирования олефинов под действием Me_3SiPh .

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 MeOH 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].

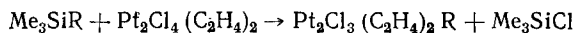
Рассмотренные выше реакции переноса органических групп на олефины в присутствии соединений Pd (II) аналогичны хорошо известным реакциям Хека [41, 72—76]. В реакциях Хека в качестве алкилирующих и арилирующих агентов используются органические производные, Hg, Sn и Pb.

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.

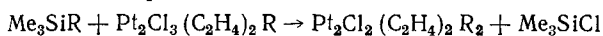
2. Расщепление силанов под действием комплексов Pt(II)

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

Реакции силанов Me_3SiR ($\text{R}=\text{Ph}$, 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:



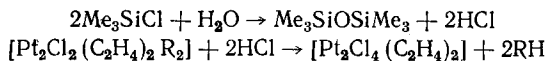
При избытке Me_3SiR реакция может идти дальше:



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:

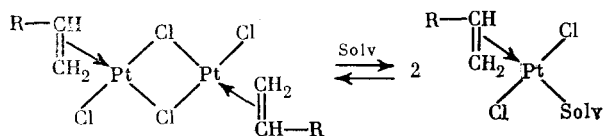


В присутствии воды процесс становится каталитическим по отношению к комплексу Pt (II). Подобно тому, как это наблюдалось в случае реакций, катализируемых комплексами Pd (II) и Pt (IV), регенерация катализатора осуществляется путем протолитического расщепления σ -органического производного металла:



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.

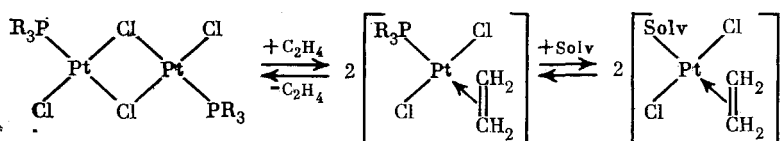
Высокую активность олефиновых димерных комплексов Pt (II) в реакциях с силанами авторы работы [66] объясняют легкостью образования промежуточного координационно-ненасыщенного комплекса Pt (II), получающегося при диссоциации Pt_2Cl_4 (олефин)₂:



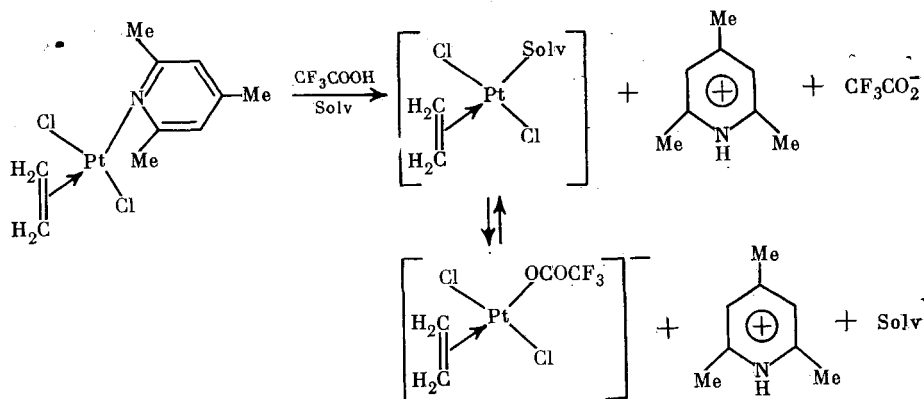
Solv-растворитель

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 бензоле, 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 $\text{P}(n\text{-Bu})_3$), 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 $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{олефин})_2$ 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.

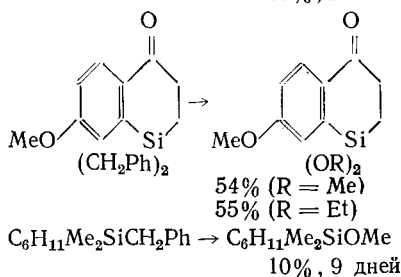
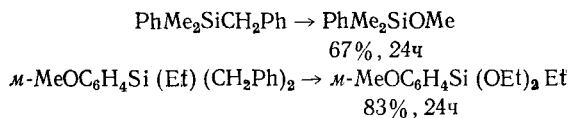
Небольшую активность в реакции с Me_3SiPh проявляет также димерный комплекс $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{S—Bu}_2n)_2$, который имеет мостиковые лиганды

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

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 каталитических комплексов Pd/C в спирте в атмосфере водорода превращаются в алкоксисиланы и толуол. Реакции медленно идут при комнатной температуре:

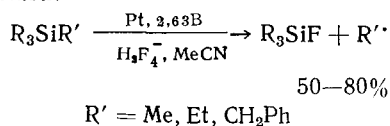


Метод может быть использован для синтеза труднодоступных алкоксисиланов, например, диалкоксисилатетралинов. Электронодонорные группы в бензольном кольце облегчают реакцию, акцепторные (CF_3) затрудняют ее. Это обстоятельство привело авторов к заключению о том, что комплексообразование бензильной π -системы с металлическим Pd является лимитирующей стадией процесса. Далее активированная связь Si—бензил расщепляется спиртом (по механизму $\text{S}_\text{N}\text{Si}$) с образованием алкоксисилана и бензилпалладийгидрида и затем последний восстанавливается водородом до толуола и Pd (0). Платина в этой реакции неактивна. Показано, однако, что связь Si—Ph в Me_3SiPh 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 L_4Pt и L_4Pd инертны по отношению к силанам при длительном нагревании в бензоле при 150° [62]. Это, по-видимому, объясняется тем, что атом металла в таких комплексах полностью экранирован и недоступен для атаки. Диссоциация L_4M приводит к комплексам L_3M и L_2M , 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.

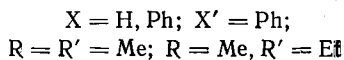
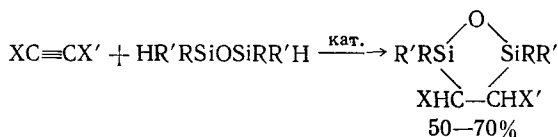
Подтверждением предложенного механизма является селективность расщепления связей Si—C и характер образующихся при этом продуктов. Так, при анодном окислении Me₃SiPh и Me₃SiC₆H₄F элиминируется исключительно метильная группа, а в случае триметилбензил- и триэтилбензилсиланов — только бензильная. Анодное окисление Me₃SiEt сопровождается преимущественным замещением этильной группы. Таким образом, легкость отрыва радикалов падает в последовательности: PhCH₂ > Et > Me. Образующийся радикал затем димеризуется, либо захватывает водород от растворителя (Me[•]), либо подвергается дальнейшему анодному окислению до катиона (Et[•], PhCH₂[•]).

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 Pt₂(C₂H₄)₂Cl₄. Для электрохимического окисления силанов наблюдаются обратные закономерности.

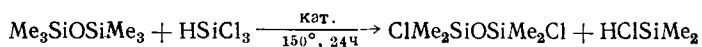
5. Реакции силоксанов с комплексами платины и палладия

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.

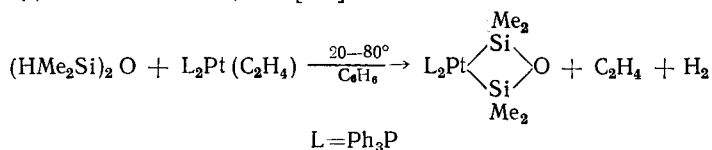
Известно, что силоксановая связь является довольно прочной и расщепляется только сильными кислотными и основными реагентами [80]. В литературе имеется несколько примеров, которые могут свидетельствовать об устойчивости силоксанов к действию комплексов Pt и Pd. Так, при реакции замещенных ацетиленов с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



При длительном нагревании гексаметилдисилоксана с трихлорсиланом при 150° в присутствии H₂PtCl₆·6H₂O, PtCl₂ или Pt₂Cl₄(C₂H₄)₂ происходит селективная реакция обмена метильной группы на хлор, силоксановая связь при этом не затрагивается [82]:

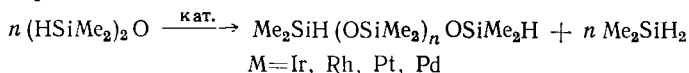


При кипячении 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с L₂Pt(C₂H₄) в бензоле получен дисиламеталлоцикл [83]:

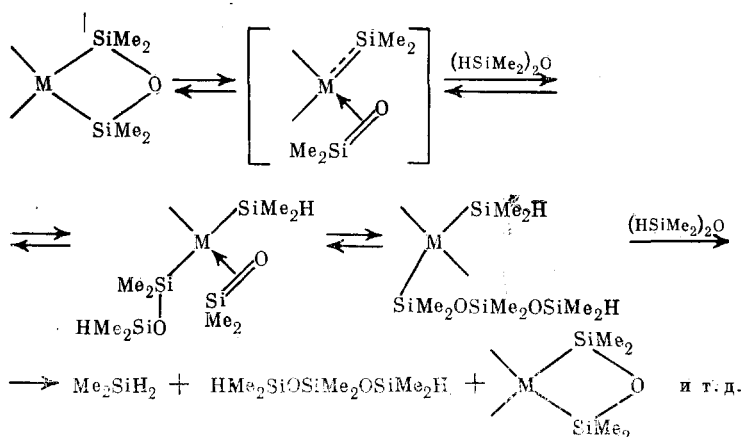


В этом случае наблюдается селективное расщепление связей Si—H, разрыва силоксановой связи также не наблюдается. Впоследствии бы-

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.

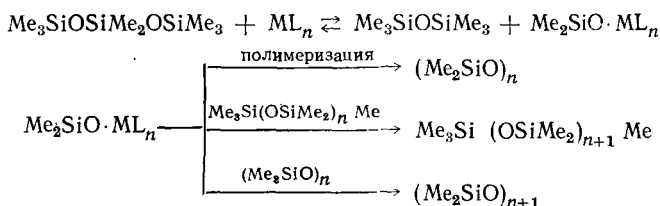
Выше уже отмечалось, что гидросилилирование гексена-2 под действием $(Me_3SiO)_2SiMeH$ при 140° в присутствии H_2PtCl_6 осложняется побочным процессом, который также сопровождается расщеплением силоксановой связи [56]. Оказалось, что соединения платины и палладия $PdCl_2$, $PtCl_4$, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $(Ph_3P)_2PtCl_2$, $(Ph_3P)_4Pt$ и $(Ph_3P)_4Pd$, а также металлические Pt и Pd при $80-100^\circ$ активируют в гексаметилдисилоксанах 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 каталитической. 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, трифенилфосфиновые комплексы этих металлов $(PPh_3)_4Pt$ и $(PPh_3)_4Pd$ не реагируют с гексаметилдисилоксаном в бензоле даже при 150° . Реакцию с этими

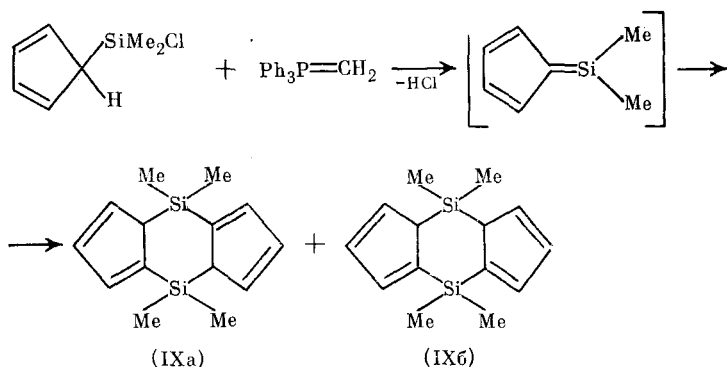
комплексами наблюдали лишь при 200°, т. е. в условиях, когда возможно разложение комплекса до металла [85]. Существенно, что образование циклических силоксанов из гексаметилдисилоксана под действием соединений платины и палладия или самих металлов наблюдается не только в водных растворителях, но и в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

Чтобы объяснить образование циклических диметилсилоксанов в безводных условиях, авторы предположили промежуточное образование силаетона $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$, стабилизированного комплексобразованием 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:

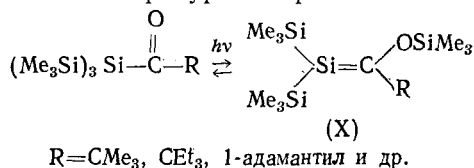


Следует отметить, что до недавнего времени соединения с кратными связями у атома кремния считались несуществующими. Сейчас образование нестабильных кремнийорганических соединений с двойной ($p-p$) π -связью у атома кремния является хорошо установленным фактом. Так, доказано образование короткоживущих кремниевых аналогов ненасыщенных соединений $\text{R}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ [86—90], $\text{R}_2\text{Si}=\text{O}$ [87, 91], $\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$ [92, 93], $\text{R}_2\text{Si}=\text{NR}$ [94] и $\text{R}_2\text{Si}=\text{S}$ [95].

В последнее время несколькими группами исследователей предприняты попытки синтеза устойчивых силаэтиленов. Так, исходя из идеи о стабилизации структур типа $\text{C}=\text{Э}$ путем делокализации π -связи и увеличения пространственных затруднений при атомах С и Э, авторы работы [96] попытались синтезировать силафульлены, которые, согласно квантовомеханическим расчетам [97], должны быть наиболее устойчивыми системами. Однако при реакции $\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_2\text{Cl}$ с трифенилметилефосфораном вместо ожидаемого силафульвена была получена смесь его димеров (IXa) и (IXб) с sp^3 -гибридизацией атомов кремния. Авторы считают, что промежуточные продукты этой реакции — силафульлены 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 силэтилена $R_2Si=CH_2$ [98] и силэалила $R_2Si=CH=CH_2$ [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 дисилациклобутанах, силлигидридах, 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 комплексобразование 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 дисилациклобутанов, 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. Лукевиц 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, 8С371.
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. Belluco 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. Се́йферт 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. Kliegman 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., Wadepohl 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., Пухнарев В. Б., Сушинская 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. Несмеянова 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. Андрианов 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. Несмеянова 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., Вольпин 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. Ustynyuk Yu. A., Zakharov P. I., Azizov A. A., Shchembelov G. A., Glorizov I. P. Ibid., 1975, v. 96, p. 195.
97. Землянский Н. Н., Борисова И. В., Музиков Ю. Н., Устынюк 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. Несмеянова АН СССР,
Москва