

УДК 547.245

РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ СВЯЗИ КРЕМНИЙ — КРЕМНИЙ

Разуваев Г. А., Бревнова Т. Н., Семенов В. В.

Обобщены данные о реакциях окислительного расщепления простой и двойной связи кремний — кремний в неорганических и органических полисиленах линейного и циклического строения. Наибольшее внимание уделено работам, в которых обсуждаются механизмы реакций окисления. Сделан краткий обзор природы связи кремний — кремний в органополисиленах и дисиленах.

Библиография — 248 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1096
II. О природе связи кремний — кремний	1097
III. Окисление неорганических соединений, содержащих связи кремний — кремний	1099
IV. Реакции окислительного расщепления связи кремний — кремний в органополисиленах	1101
V. Окислительное расщепление двойной связи кремний — кремний	1116

I. ВВЕДЕНИЕ

Соединения со связями кремний — кремний пока не нашли столь широкого применения, как, например, органополисилоксаны, однако химия этого класса соединений [1—23] в настоящее время интенсивно развивается. К очень важным успехам последнего времени следует отнести работы по синтезу устойчивых дисиленов — соединений с двойной связью кремний — кремний [24, 25]. Изучаются возможности использования полисиленов для получения кремнийкарбидных материалов [26—30], как компонентов каталитических систем при полимеризации этиленовых углеводородов [31, 32], как стабилизаторов поливинилхлорида [33], силицирующих и восстанавливающих реагентов [34], а также полупроводников [35, 36].

Цель настоящего обзора — показать, как изменяется реакционная способность связи Si—Si по отношению к тому или иному окислению в зависимости от типа полисиленана, заместителей у атома кремния и в органическом радикале, от размеров цикла, длина цепи $—(—\text{Si}—)_n—$ и некоторых других факторов. В связи с этим наибольший интерес представляли для нас работы, в которых обсуждаются механизмы реакций окисления, а также исследования, из которых можно сделать определенные выводы о влиянии структуры полисиленана на его реакционную способность. Материал, касающийся синтетического приложения этого типа реакций, не рассматривался, так как данная проблема подробно освещена в ряде обзоров [1, 2, 7—9, 17, 18]. Фото- и термореакции полисиленов, протекающие через радикальные, силиленовые и силаолефиновые интермедиаты, обсуждаются очень кратко. В обзор не включены реакции, проходящие под действием катализаторов.

К настоящему времени в литературе накоплен обширный материал по изучению свойств связи Si—Si спектральными методами. Привлечение данных спектроскопии представляется весьма плодотворным при рассмотрении реакционной способности полисиленов. В связи с этим мы считаем необходимым в отдельном разделе кратко обсудить свойства связи кремний — кремний, основываясь, главным образом, на данных УФ-спектроскопии.

II. О ПРИРОДЕ СВЯЗИ КРЕМНИЙ — КРЕМНИЙ

В 1962 г. в УФ-спектре гексафенилдисицилана была обнаружена [37] сильная полоса в области 240 нм, неизвестная для тетрафенилдисицилана. Вначале авторы связывали появление этой полосы с наличием интенсивного взаимодействия между фенильными группами, передающегося через 3d-атомные орбитали (АО) двух атомов кремния дисициланового мостика. Однако в последующем было показано [38—40], что поглощение в области 240 нм является характеристикой систем $-(\text{SiR}_2)_n-$ и $\text{Ph}-(\text{SiR}_2)_n-$, т. е. что цепочка из атомов кремния сама проявляет хромофорные свойства, а также вступает в сопряжение с π -электронами ароматического кольца. Удлинение поликремниевой цепи и наличие на ее концах фенильных или винильных заместителей приводит к смещению максимума полосы поглощения в длинноволновую область. Были исследованы УФ-спектры линейных и циклических органополисициланов с различными заместителями у атомов кремния [41—57], а также соединений, содержащих цепочки из других элементов группы IVб (Ge, Sn, Pb) [58, 59]. Методами фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) и электронной спектроскопии поглощения комплексов с переносом заряда (КПЗ) было показано, что электроны связи кремний — кремний имеют относительно низкое значение первого потенциала ионизации (8,69 эВ для гексаметилдисицилана), который снижается с увеличением длины цепи полисицилана. Эти данные говорят о том, что энергетические уровни высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) полисициланов с увеличением числа атомов кремния сближаются. Аналогичное явление, выраженное в более яркой форме, наблюдается, как известно, в сопряженных полиенах. В алканах также имеется незначительное смещение максимума поглощения в область длинных волн. На этом основании был сделан вывод [55, 60], что как в предельных углеводородах, так и в полисициланах имеет место делокализация электронов по $\sigma_{\text{C}-\text{C}}$ или $\sigma_{\text{Si}-\text{Si}}$ -связям, причем в алканах делокализация выражена очень слабо, а в полисициланах — значительно. Следовательно, системы $-(\text{MR}_2)_n-$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) занимают как бы промежуточное положение между предельными углеводородами и полиенами, т. е. в них наблюдаются признаки «двоесвязанности».

Для объяснения делокализации электронов по цепи $-(\text{SiR}_2)_n-$ привлекались вакантные 3d-АО кремния. Например, существование поглощения в области 240 нм объяснялось [39, 41] переходом π - или $\sigma_{\text{Si}-\text{Si}}$ -электронов фрагмента $\text{Ph}-(\text{SiR}_2)_n-$ на несвязывающие молекулярные орбитали, образованные комбинацией вакантных 3d-АО атомов кремния; в работах [4, 5] допускалась возможность частичного перенесения электронной плотности $\sigma_{\text{Si}-\text{Si}}$ -связи на 3d-АО и делокализации по

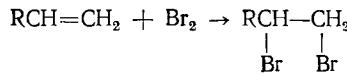
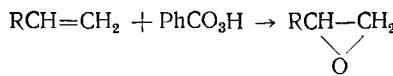
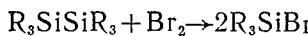
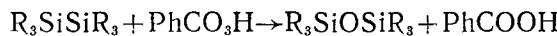
системе d -орбиталей кремния в основном состоянии: $\text{Si}-\text{Si} \longleftrightarrow \text{Si} \cdots \text{Si}$

авторы работ [61—64] предполагали, что π -электроны кратных связей или свободные электронные пары атомов кислорода в аллоксиполисициланах могут частично переноситься не только на первый атом кремния (p_π, d_π -сопряжение), но и на последующие (p_π, d_π, d_π -сопряжение). Однако показано [65], что для объяснения фотоэлектронных спектров первометилполисициланов не требуется привлечения вакантных 3d-АО кремния. Делокализация электронов может осуществляться по системе $\sigma_{\text{Si}-\text{Si}}$ -связей (σ, σ -сопряжение) [20—22]. Например, в октаметилтрисицилане первоначальный уровень $\sigma_{\text{Si}-\text{Si}}$ -электронов ($\alpha_{\text{Si}-\text{Si}}=8,69$ эВ) расщепляется на два σ -орбитальных уровня $\alpha_{\text{Si}-\text{Si}}+\beta$ и $\alpha_{\text{Si}-\text{Si}}-\beta$. Количественным выражением взаимодействия двух $\sigma_{\text{Si}-\text{Si}}$ -связей служит величина резонансного интеграла $\beta_{\text{Si}-\text{Si}}$, который оценен в $-0,5$ эВ [65].

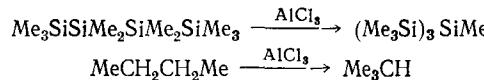
В работах [14, 15, 56, 66—73] показано, что система $\sigma_{\text{Si}-\text{Si}}$ -связей может взаимодействовать с различными π - и n -электронными системами (фенил, нафтил, винил, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$). Анализ данных, полученных

методами ФЭС и электронной спектроскопии поглощения КПЗ, показывает, что существенное взаимодействие $\sigma_{\text{Si-Si}}$ -связи с π - и n -электронными системами осуществляется при разностях уровней ВЗМО (ΔE) взаимодействующих фрагментов до 0,5—0,6 эВ. При этих значениях ΔE взаимодействие $\sigma_{\text{Si-Si}}-\pi$ или $\sigma_{\text{Si-Si}}-n$ составляет 0,25—0,72 эВ. При $\Delta E=1$ эВ и выше взаимодействие $\sigma_{\text{Si-Si}}-\pi$ является незначительным и представляет величину менее 0,1 эВ. При этом в УФ-спектре замещенного дисилана максимум длинноволнового поглощения может испытывать значительный батохромный сдвиг, как, например, в винилпентаметилдисилане и 1,2-дивинилтетраметилдисилане [73]. Смещение максимума поглощения в область длинных волн без существенного изменения первого потенциала ионизации замещенного полисилана объясняется взаимодействием $\sigma_{\text{Si-Si}}^*$ и π^* -молекулярных орбиталей [73].

Высокая поляризуемость связи кремний — кремний проявляется в способности органополисиланов образовывать комплексы с переносом заряда с некоторыми электроноакцепторами, например, тетрацианэтilenом [74, 75], и в их повышенной по сравнению с алифатическими углеводородами реакционной способности. Некоторое сходство в химическом поведении между Si—Si- и C=C-связями можно продемонстрировать на примере реакций с такими электрофильными реагентами, как пероксибензойная кислота и бром. Взаимодействие протекает с расщеплением связей Si—Si или C=C через образование донорно-акцепторных комплексов, в которых электронная плотность переносится от $\sigma_{\text{Si-Si}}^*$ или $\pi_{\text{C-C}}^*$ -связей на молекулярные орбитали электрофила.



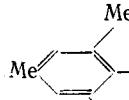
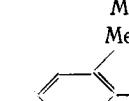
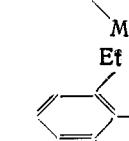
В то же время органополисиланы участвуют и в превращениях, характерных для предельных углеводородов, например, в реакциях изомеризации [11].



В 1981 г. Уэст и соавт. сообщили о синтезе тетрамезитилдисилена — первого устойчивого соединения с двойной связью кремний — кремний [24, 25]. Затем были получены еще несколько представителей этого класса соединений, в том числе и с алкильными заместителями. Главным фактором, способствующим стабилизации связи Si=Si, является большой объем заместителей у кремния. В таблице приведены некоторые физико-химические характеристики ряда дисиленов [76—89]. Длина связи Si=Si приблизительно на 0,18—0,20 Å короче, чем типичная длина простой связи кремний — кремний [78, 84]. Уменьшение длины за счет π -связывания для дисиленов составляет 8—9%, а для этиленов около 12% [78]. Четыре связи Si—C в тетрамезитилдисилене приблизительно копланарны [78, 79]. Из данных по измерению анизотропии химического сдвига ^{29}Si сделан вывод, что электронные структуры связей Si=Si и C=C полностью аналогичны [79]. Вклад π -составляющей представляется весьма значительным.

Все полученные дисилены в виде раствора, или в твердом состоянии имеют ярко-желтую окраску. Максимум УФ-поглощения находится в области 400—430 нм, причем для арилзамещенных он сдвинут в более длинноволновую область за счет возмущения, вызываемого π -системой арильных групп (исключение представляет тетра-*трет*-бутилдисилен, для которого наблюдается необычно большое значение $\lambda_{\text{макс}}=433$ нм [83]). Полоса поглощения в области 400—430 нм, очевидно, обусловлена

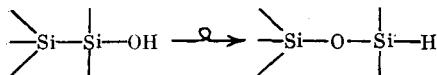
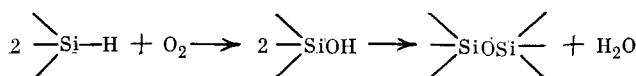
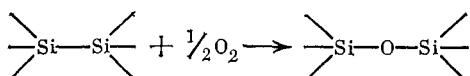
Физико-химические характеристики дисиленов $R_2Si=SiR_2$

R	$r_{Si=Si}$, Å	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	T. пл., °C	Ссылки
	2,16	420	178	[24,25, 76–79]
	—	422	216–217	[80,82]
	2,14	426	201–204	[84]
Me_3CCH_2-	—	400	—	[85]
Me_3C-	—	433	—	[83,87]
Me_2CH-	—	400	—	[86]
Et_2CH	—	390	—	[81]

$\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом, энергия которого в дисиленах значительно меньше, чем в олефинах. Первый потенциал ионизации (I_1^P) тетракис-(2,6-диметилфенил)дисилена (8,40 эВ) [83] находится в области, близкой к известным значениям для фенилзамещенных дисиланов: Me_5Si_2Ph (8,39 эВ), $PhMe_2SiSiMe_2Ph$ (8,23 эВ) [90].

III. ОКИСЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗИ КРЕМНИЙ — КРЕМНИЙ

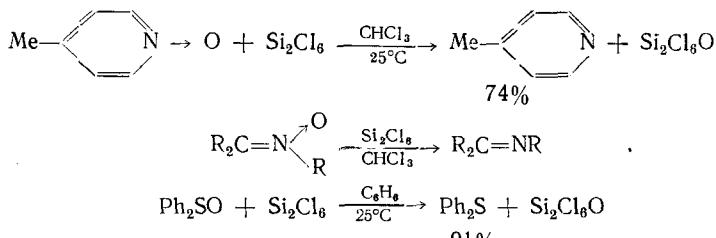
Из неорганических производных кремния наибольшей реакционной способностью по отношению к окисляющим реагентам обладают гидриды линейного, разветвленного Si_nH_{2n+2} ($n=1$ –6) [3–5, 7] и циклического (SiH_2) $_n$ ($n=5,6$) строения [18, 91–93]. Они быстро разлагаются щелочами, взаимодействие с кислородом и хлором протекает с воспламенением или взрывом. Самовоспламеняемость силанов растет в ряду $SiH_4 < Si_2H_6 < Si_3H_8$ [3–5]. Очень чувствительны к кислороду и такие производные дисилана, как дисиланиловый эфир $(Si_2H_5)_2O$, бис(дисиланил)сульфид $(Si_2H_5)_2S$, трис(дисиланил)амин $(Si_2H_5)_3N$ и иоддисилен Si_2H_5I [3]. Полимерные гидриды кремния состава $(SiH_m)_n$ ($m=1$ –2), полученные различными методами [4, 5], также окисляются на воздухе. В зависимости от метода получения и от соотношения Si/H скорость окисления их может меняться в значительных пределах. При взаимодействии аморфного полисилана $(SiH)_n$ с кислородом допускается три типа превращений [4, 5, 94]:



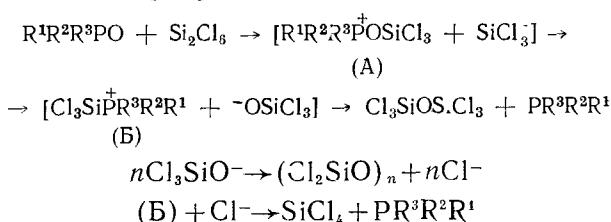
Окислительное расщепление связи Si—Si в результате перегруппировки возможно и для полисиланов с алcoxи- или меркаптогруппами [6, 16, 17, 95]. В некоторых случаях такого рода процессы протекают со взрывом [16, 17]. Необходимым условием осуществления этих перегруппировок является наиболее полное замещение всех остающихся валентностей в цепи $\text{—}(\text{—Si—})_n\text{—}$ на группы OH, OR или SR.

Галогенполисиланы [6, 18, 19, 23, 96—99] значительно более устойчивы по отношению к кислороду, чем соответствующие гидриды кремния. Из них перфторированные окисляются наиболее легко. Декафтортетрасилан и следующие члены ряда, а также высшие фториды кремния $(\text{SiF}_2)_n$ и $(\text{SiF})_n$ самопроизвольно воспламеняются на воздухе [6, 100]. Перхлорполисиланы реагируют с кислородом значительно медленнее. Например, субхлорид $(\text{SiCl}_2)_n$ воспламеняется в атмосфере сухого воздуха лишь при нагревании до 150°C [6]. Взаимодействие субгалогенидов $(\text{SiCl}_2)_n$ и $(\text{SiBr}_2)_n$ с серой [6] протекает при повышенной температуре ($\sim 170^\circ\text{C}$) с расщеплением связей Si—Si и образованием соединений, содержащих фрагменты $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \end{array}$ и $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \end{array}$.

Гексахлордисилан предложено использовать в качестве восстановливающего реагента в синтезах органических производных азота, серы и фосфора [101—104]. Несколько примеров, приведенных ниже, демонстрируют возможности метода.



Продукты получаются с хорошими выходами. Восстановление протекает быстро и в мягких условиях. Последнее обстоятельство представляется особенно важным при получении оптически активных фосфинов из их окисей, поскольку при повышенной температуре происходит рацемизация. Восстановление ациклических окисей фосфинов протекает с обращением конфигурации и высокой стереоспецифичностью. Предлагаемый авторами [102] механизм восстановления включает несколько последовательных стадий. Реакция начинается с нуклеофильной атаки атома кислорода окиси на атом кремния. Образовавшийся при этом трихлорсilyльный анион взаимодействует с интермедиатом (A), давая трихлорсilyлфосфониевый катион (B) и трихлорсилокси-анион (на этой стадии происходит обращение конфигурации у атома фосфора). Анион Cl_3SiO^- на 70% разлагается до перхлорполисилоксана $(\text{Cl}_2\text{SiO})_n$ и Cl^- . Остальные 30% Cl_3SiO^- , а также Cl^- взаимодействуют с трихлорсilyлфосфониевым катионом, давая гексахлордисилоксан, четыреххлористый кремний и оптически чистый фосфин.



Окиси фосфетанов и фосфинсульфида восстанавливаются гексахлордисиланом с полным сохранением конфигурации у атома фосфора [102]. Восстанавливающей способностью обладают также перхлорполисиланы $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ ($n > 2$) и кубовые остатки от прямых синтезов метилхлорсилан-

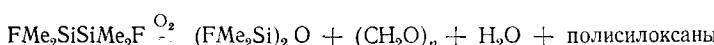
нов [105]. Реакции окислительного расщепления связи Si—Si в хлорполисиланах, содержащихся в остатках от прямых синтезов, обобщены в обзоре [106].

IV. РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ СВЯЗИ КРЕМНИЙ — КРЕМНИЙ В ОРГАНОПОЛИСИЛАНАХ

1. Окисление органополисиланов линейного строения

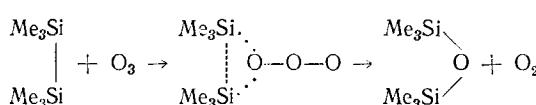
а) Реакции с кислородом и озоном

Пералкированные органополисиланы линейного и разветвленного строения устойчивы по отношению к атмосферному кислороду даже при повышенной температуре. Полисиланы, содержащие у атомов кремния кроме алкильных и арильных групп заместители OR, CH=CH₂, H, Cl, Br, I, также не окисляются при комнатной температуре на воздухе. В реакцию с кислородом при 20°С вступают фторпроизводные общей формулы Si₂F_nMe_{6-n}, содержащие два или более атомов фтора [107]. Взаимодействие 1,2-дифортетраметилдисилана приводит к смеси продуктов:



Изомерный 1,1-дифортетраметилдисилан окисляется значительно медленнее и дает в качестве основного продукта соответствующий дисилоксан. 1,1,2-Трифортриметилдисилан и 1,1,2,2-тетрафортриметилдисилан реагируют с кислородом по свободнорадикальному механизму, который аналогичен предложенному для окисления дистаннанов [108].

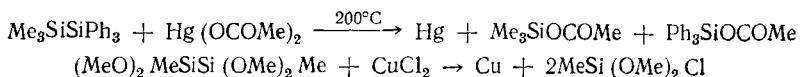
Гексаметилдисилан реагирует экзотермически с озоном, давая гексаметилдисилоксан с выходом 95 %. бис(Триметилсилил)пероксид в продуктах реакции не найден. Связь кремний — кремний расщепляется озоном легче, чем связь Si—C_{алкил}. Значительная разница в скоростях окисления обеспечивает высокий выход гексаметилдисилоксана. Предполагается, что взаимодействие протекает через трехчленный переходный комплекс, озон при этом играет роль электрофильного реагента [109].



В работах [110—115] исследованы продукты и кинетика реакций с озоном ряда органических производных элементов группы IVб R₄Э, R₃ЭХ, R₃ЭЭR₃ (Х=H, Cl, Br, OR; Э=Si, Ge, Sn, Pb) в различных растворителях. Реакции протекают по бимолекулярному гетеролитическому механизму. Установлено, что неспецифическая сольватация элементоорганического соединения и озона повышает их реакционную способность. При этом чувствительность реакции к неспецифической сольватации тем выше, чем выше реакционная способность элементоорганического соединения (ЭОС) к озону. Такой результат согласуется с предположением о большей полярности активированного комплекса «ЭОС — озон» по сравнению с полярностью исходных реагентов и подтверждает гетеролитический механизм озонолиза ЭОС. Показано, что в образовании активированного комплекса озон принимает участие в виде амфионной формы, в которой нуклеофильный центр локализован преимущественно на одном атоме кислорода. Значения констант скоростей реакции Э₂Et₆ (Э=Si, Ge, Sn, Pb) с O₃ удовлетворительно коррелируют с величинами эффективной электроотрицательности гетероатома в этих соединениях, которые возрастают в ряду Pb < Sn < Ge < Si. Реакционная способность соединений уменьшается при переходе от Pb к Si.

б) Реакции с солями и окислами металлов

Органополисиланы восстанавливают соли ртути, никеля, платины, меди до соответствующих металлов [116—118].



Нитрат серебра и пятиокись ванадия окисляют дисиланы до дисилоксанов при повышенной температуре [116, 117]. Очень инертен по отношению к различным окислителям гексафенилдисилан. Взаимодействие его с нитратом серебра или натрия начинается лишь при нагревании до 198 и 360°С соответственно [119].

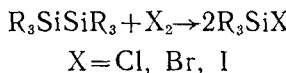
Исследовано окислительное расщепление связи Si—Si в полисиланах под действием хлоридов вольфрама и молибдена [120]. Линейные полисиланы $\text{Si}_n\text{Me}_{2n+2}$ ($n=2, 3, 4, 6$) и разветвленный полисилан $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ экзотермически реагируют с гексахлоридом вольфрама или пентахлоридом молибдена в бензоле, хлорбензоле или CCl_4 с образованием хлорсиланов и WCl_6 или $(\text{MoCl}_5)_x$. В декаметилтетрасилане прежде всего происходит отрыв концевых триметилисильных групп.



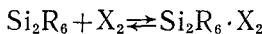
Продукт расщепления октаметилтристрисилана — пентаметилхлордисилан реагирует с WCl_6 в 10 раз медленнее, чем исходный трисилан. Авторами установлено, что существует линейная корреляция между первыми потенциалами ионизации полисилана и логарифмами относительных констант скоростей расщепления связей Si—Si. При снижении I_1^D наблюдается увеличение скорости взаимодействия полисиланов с WCl_6 . Это свидетельствует о том, что на стадии, определяющей скорость реакции, происходит перенос электронов $\sigma_{\text{Si}-\text{Si}}$ -связи на WCl_6 .

в) Реакции с галогенами

Органополисиланы расщепляются галогенами с образованием галогенсиланов [121—129].

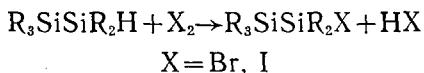


При смешивании растворов Si_2R_6 ($\text{R}=\text{Me, Et}$) и галогенов (Br_2, I_2) в УФ-спектре появляется новая интенсивная полоса переноса заряда донорно-акцепторного комплекса (ДАК) $\text{Si}_2\text{R}_6 \cdot \text{X}_2$, которая отсутствует в спектрах исходных соединений и конечных продуктов реакции [126]. При избытке гексаалкилдисилана скорости расходования ДАК и галогена равны, что свидетельствует о наличии быстро устанавливающегося равновесия:



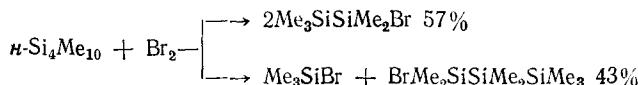
Реакция имеет первый порядок по каждому реагенту и протекает по молекулярному механизму, вероятно, через обнаруженный ДАК, в котором перенос электронной плотности осуществляется от $\sigma_{\text{Si}-\text{Si}}$ -связи на молекулярные орбитали галогена [126, 129]. Энергия и энтропия активации для реакции 1,2-дифенилтетраметилдисилана с бромом в CCl_4 равны соответственно 10,5 ккал/моль и —25,4 э. е. [128].

Реакционная способность связи Si—Si в полисиланах по отношению к галогенам сильно зависит от природы заместителей у кремния. Гексаалкилдисиланы взаимодействуют очень легко [123, 124], гексаарилдисиланы — медленно [123, 130], а гексагалогендисиланы реагируют только при высокой температуре [6, 123]. Относительная реакционная способность галогенов уменьшается в порядке $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 \gg \text{I}_2$ [8]. В гидриддисиланах первоначально идет реакция по связи Si—H [123].



Кинетические исследования [122] показывают, что замена одной метильной группы в гексаметилдисилане на атом хлора уменьшает скорость расщепления иодом приблизительно на порядок. Введение второго атома хлора приводит к дальнейшему замедлению реакции. Связь

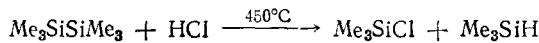
кремний — кремний в $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMe}_2\text{Cl}$ и $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2$ устойчива к действию галогенов [8, 9]. При облучении светом хлорируются метельные группы. Реакции с галогенами ускоряются катализаторами Фриделля — Крафтса [123]. В α,ω -дихлорперметилполисилианах $\text{Cl}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Cl}$ ($n=4-6$) концевая связь Si—Si менее реакционноспособна по отношению к хлору, чем внутренние связи Si—Si, которые и расщепляются при действии галогена. Относительная реакционная способность этих соединений в реакции хлорирования [125] уменьшается с уменьшением n : $6 \geqslant 5 \geqslant 4 > 3 \gg 2$. В n -декаметилтетрасилене, вопреки благоприятствующему статистическому фактору, быстрее расщепляется бромом внутренняя связь Si—Si [123].



Приведенные выше данные согласуются с электрофильной атакой галогена на молекулу полисилана. Наблюдается качественная аналогия с реакциями электрофильного присоединения галогенов к C=C-связи [131]. При этом в реакциях полисиланов нуклеофильным центром является σ_{Si-Si} -связь. Несмотря на это, предложен [127] и противоположный механизм расщепления арилзамещенных дисиланов бромом, где атомы кремния связи Si—Si выступают в роли электрофильного центра.

г) Реакции с кислотами и щелочами

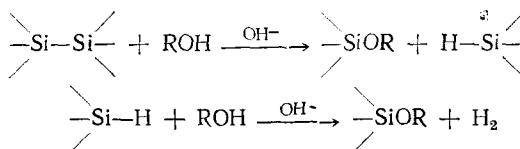
Гексаметилдисилен при реакции с концентрированной серной кислотой отщепляет одну или две метильные группы. Последующая обработка реакционной смеси хлористым аммонием приводит к получению пентаметилхлордисиlena и 1,2-дихлортетраметилдисиlena [132]. В линейных перметилполисиленах $\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Me}$ ($n=2-4$) происходит частичный разрыв Si—Si-связей [8]. Газообразный HCl расщепляет Si—Si-связь в перметилполисиленах [8, 9] лишь при высоких температурах.



Концентрированная азотная кислота реагирует с гексаметилдисиленом по уравнению [8]:



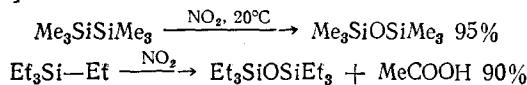
Реакционная способность органополисиланов по отношению к водным и спиртовым растворам щелочей [2, 9, 133] зависит от заместителей у атомов кремния. Электроотрицательные заместители способствуют расщеплению связи Si—Si. Пералкилированные дисиланы не реагируют с водным или спиртовым раствором щелочи, этоксизамещенные $\text{Si}_2\text{Me}_n(\text{OEt})_{6-n}$ реагируют тем быстрее, чем меньше n , а, например, гексаacetоксидисилан [134] бурно выделяет водород при взаимодействии с водным раствором NaOH. Реакция со спиртовыми растворами щелочей протекает по схеме:



Она используется для количественного определения связей Si—Si в некоторых полисиланах. Более сложно реагируют со щелочами дисиланы, содержащие атомы галогена в органическом радикале [135].

д) Реакции с окислами азота

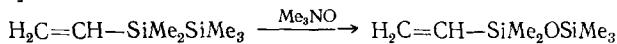
Окислы азота расщепляют в алкилсилианах не только Si—Si-, но и Si—C-связи [136].



Активность окислов в этих реакциях убывает в следующем порядке: $\text{NO}_2 > \text{NO}_3 > \text{NO} > \text{N}_2\text{O}$. Гексафенилдисилен не реагирует с окислами азота в диэтиловом эфире [130].

е) Реакции с N-окисями аминов

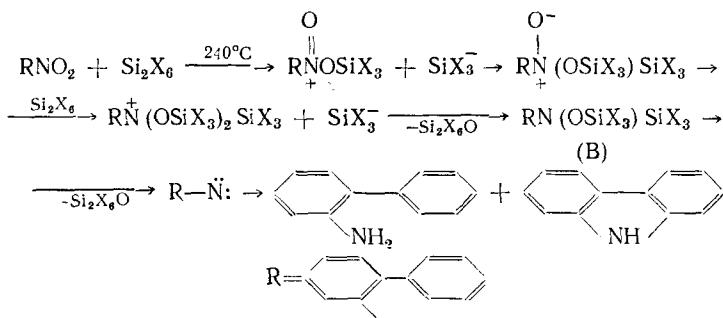
Триметиламиноксид и пиридин-N-оксид выступают по отношению к дисиленам как нуклеофильные реагенты. Исследование окисления ряда *мета*- и *пара*-замещенных феноксипентаметилдисиленов $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{X}$ пиридин-N-оксидом [137] показывает увеличение скорости реакции при введении в фенильное кольцо электроотрицательных заместителей ($\rho = +1,18$). Винилпентаметилдисилен окисляется триметиламиноксидом до винилпентаметилдисилюксана, винильная группа при этом не затрагивается [137].



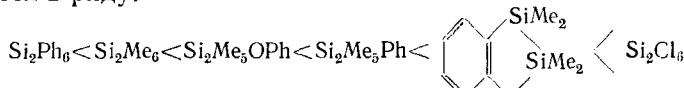
Органодисилены могут быть использованы в качестве восстанавливающих реагентов в синтезах некоторых органических соединений [138, 139]. Их восстановительная способность ниже, чем у перхлорполисиленов. Например, гексаметилдисилен не реагирует при 70°C с окисями фосфинов [102] и с N-окисями аминов [137]. Арилзамещенные дисилены не реагируют с диметилсульфоксидом при длительном нагревании до 100°C [140]. В то же время гексахлордисилен легко восстанавливает эти соединения уже при комнатной температуре [102].

ж) Реакции с ароматическими нитросоединениями

Исследованы восстановительные свойства замещенных дисиленов по отношению к нитропроизводным ароматического ряда [139]. Взаимодействие идет при нагревании раствора реагентов в *o*-дихлорбензоле до 240°C через промежуточное образование нитрена. Предлагаемая авторами схема восстановления достаточно сложна и заключается в нуклеофильной атаке RNO_2 на кремний с последующим гетеролизом связи $\text{Si}-\text{Si}$. Нитриен образуется в результате отщепления дисилюксана от бис(силил)гидроксиламинового интермедиата (B).



Восстановительные свойства дисиленов определяются их структурой и увеличиваются в ряду:



Гексафенилдисилен не проявляет восстановительных свойств, что, вероятно, объясняется влиянием стерических препятствий, создаваемых фенильными группами. В противоположность этому, введение заместителя в молекулу восстанавливаемого соединения в *ортоположение* к нитрогруппе практически не сказывается на скорости реакции с гексаметилдисиленом.

з) Реакции с пероксидом водорода

Связь кремний — кремний в перметилполисиленах не окисляется пероксидами водорода и натрия [8, 9]. Очень инертен по отношению к различным окислителям гексафенилдисилен, который не реагирует с

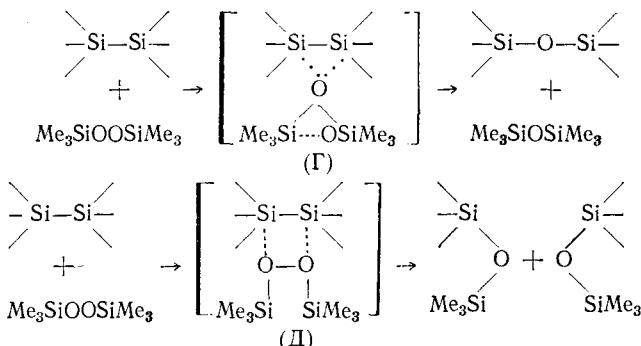
органическими гидропероксидами и 30%-ной H_2O_2 в смешанном растворителе ТГФ— CCl_4 при кипячении в течение 43 ч. [119]. Расщепление наступает при использовании окисляющей смеси, состоящей из H_2O_2 и $NaOH$ в ТГФ. Основными продуктами реакции являются трифенилсиланол и гексафенилдисилоксан.

и) Реакции с бис(триметилсилил)пероксидом (БТМСП)

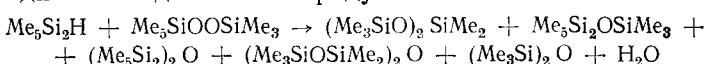
Гексаметилдисилан реагирует с БТМСП при $80^\circ C$ [107].



За 42 ч при избытке пероксида глубина превращения гексаметилдисилана составила 40%. Метилфтордисиланы $Si_2F_nMe_{6-n}$ ($n=1-4$) окисляются БТМСП уже при температурах от -10° ($n=4$) до $+20^\circ C$ ($n=1, 2$) [107]. Соединения с $n=1, 2$ дают в качестве основных продуктов соответствующие дисилоксаны, а при окислении три- и тетрафтордисиланов ($n=3, 4$) кроме того получаются Me_3SiF , $Me_3SiOSiMe_2F$ и $Me_3SiOSiMeF_2$. Окисление 1,2-дифортетраметилдисилана не замедляется при добавлении ингибитора — 2,4,6-три(*трет*-бутил)фенола. Предполагается, что реакции протекают через переходные состояния (Γ) и (Δ). Атомы кислорода БТМСП выступают в качестве нуклеофильных центров.

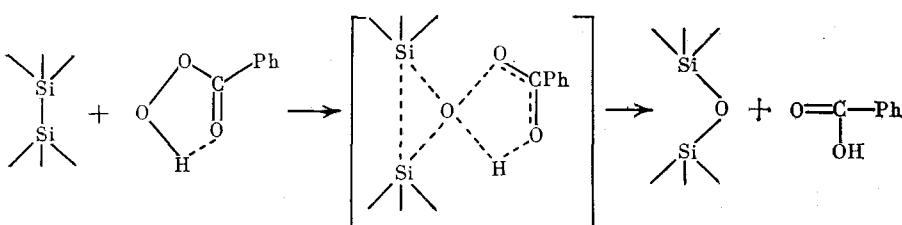


Для три- и тетрафтордисиланов возможен вклад свободнорадикального направления. Пентаметилдисилан окисляется БТМСП быстрее, чем гексаметилдисилан и дает смесь продуктов.

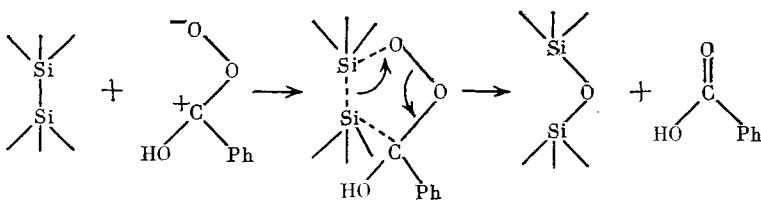


к) Реакции с пероксикислотами

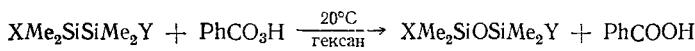
Гексаметилдисилан, 1,2-дифенилтетраметилдисилан и дисиланы $XC_6H_4Si_2Me_5$ ($X=H, Me, MeO, Cl$) окисляются пероксибензойной кислотой в дихлорметане или бензоле до соответствующих силоксанов [141]. Реакции подчиняются кинетическому уравнению второго порядка, первого по каждому реагенту. Удовлетворительная корреляция между $lg k$ и σ^+ дает значение реакционной константы $\rho = -0,29$, что характеризует дисилан и пероксикислоту как соответственно нуклеофильный и электрофильный реагенты. Авторы предлагают механизм, аналогичный механизму эпоксидирования олефинов, который включает электрофильную атаку и внедрение атома кислорода пероксикислоты по связи Si—Si.



Допускается также [9] и механизм биполярного 1,3-присоединения, аналогичный механизму эпоксидирования олефинов в сильно полярных растворителях.

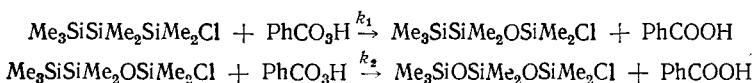


Следовало бы ожидать, что дисиланы, имеющие электроотрицательные заместители (Cl, Br, OR, OCOR) у атомов кремния, будут окисляться пероксибензойной кислотой медленнее, чем пералкилированные. Однако оказалось, что эти соединения реагируют быстрее, чем гексаметилдисилан [142—144]. Реакции имеют первый порядок по каждому реагенту и приводят к получению в качестве единственных продуктов соответствующих дисилоксанов и бензойной кислоты.



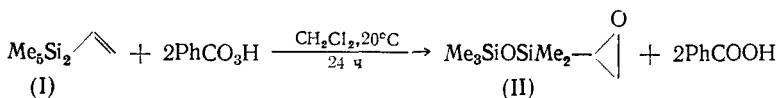
X	Y	k , л/моль·мин	X	Y	k , л/моль·мин
Me	Me	0,008	Me ₃ Si	Cl	0,42
Me	<i>n</i> -Bu	0,006	Me ₃ Si	OSiMe ₂ Cl	0,06
Me	Cl	0,28	Cl	Cl	0,15
<i>n</i> -Bu	Cl	0,15	Me	OCOPh	0,20
Ph	Cl	0,09	Me	OEt	0,06

Причина повышенной реакционной способности, очевидно, заключается в существовании *n,σ*-сопряжения в дисиланах, имеющих *n*-донорные заместители у атомов кремния. Такого рода эффекты, как известно [71], приводят к возрастанию уровня ВЭМО полисилана, что должно выразиться в увеличении его нуклеофильной активности по отношению к мягким электрофилам и в частности по отношению к пероксибензойной кислоте. Совместное влияние Me₃Si-группы и *n*-донорного заместителя в 1-хлоргептаметилтрисилане приводит к тому, что первонациально окисляется только соседняя с атомом хлора связь Si—Si. Расщепление второй связи протекает значительно медленнее ($k_1/k_2=7$) [142].

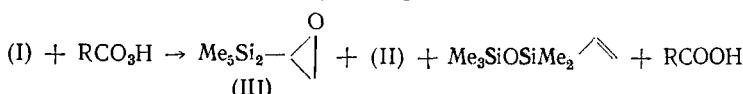


Влияние диэлектрической проницаемости и основности растворителя на скорость окисления пентаметилхлордисилана пероксибензойной кислотой является весьма незначительным [143]. Это находится в согласии с небольшими абсолютными значениями констант реакционных серий Гамметта ($\rho=-0,29$) [141] и Тафта ($\rho=-0,56$) [143], свидетельствующих о слабополярном переходном состоянии системы в процессе окисления.

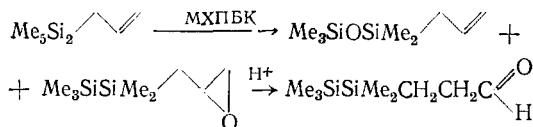
Винилпентаметилдисилан (I) при обработке пероксикислотами может быть количественно превращен в эпоксиддисилоксан (II) [141].



При эквимолярном соотношении реагентов основным продуктом (79%) является дисиланилэпоксид (III) [145].

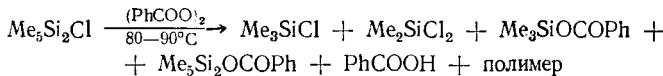


Реакция проходит ступенчато, на первой стадии преимущественно окисляется винильная группа. Относительные скорости окисления связи C=C в $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{Vin}$, Me_3SiVin , $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Vin}$ равны соответственно 1,0, 2,1 и 5,6. Следовательно, Me_5Si_2 -группа проявляет лучшие донорные свойства по сравнению с фрагментами Me_3Si и $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2$. *мета*-Хлорпероксибензойная кислота (МХПБК) реагирует с аллилпентаметилдисиленом [145] по уравнению:



л) Реакции с пероксидами бензоила и ди-*трет*-бутила

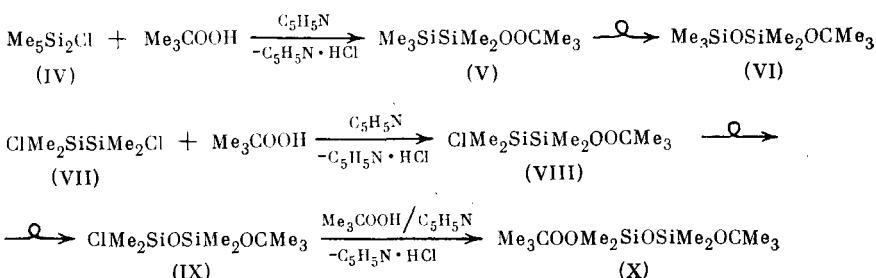
Реакции гексаметилдисиленана [146, 146], гексаэтилдисиленана [148] и пентаметилхлордисиленана [149] с пероксидами ди-*трет*-бутила и бензоила протекают только при температурах распада пероксидов на свободные радикалы. При этом в реакциях гексаметил- и гексаэтилдисиленанов связь Si—Si не расщепляется перекисными соединениями или образующимися при их термораспаде радикалами. Взаимодействие пентаметилхлордисиленана с ди-*трет*-бутилпероксидом сопровождается образованием силоксановых продуктов, однако последние получаются в результате вторичных реакций $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$ с *трет*-бутиловым спиртом, а не с пероксидом и его радикалами. Взаимодействие пентаметилхлордисиленана с пероксидом бензоила приводит к образованию сложной смеси продуктов в результате радикальных и обменных реакций [149].



Свободнорадикальные реакции органополисиленанов с пероксидами обобщены в обзоре [150] и используются в препаративных целях [9, 17].

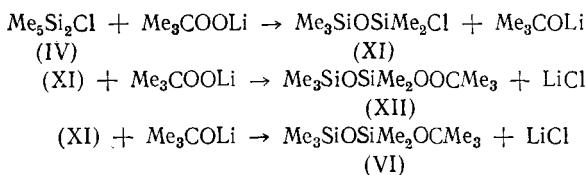
м) Реакции с *трет*-бутилгидропероксидом и его производными

В работе [151] была предпринята попытка получить два пероксида со связью кремний — кремний в молекуле реакцией пентаметилхлордисиленана (IV) и 1,2-дихлортетраметилдисиленана (VII) с *трет*-бутилгидропероксидом (ТБГП) в присутствии пиридиния. Вместо ожидаемых соединений авторы получили *трет*-бутоксипентаметилдисилоксан (VI) и силоксановый пероксид (X), образование которых они объяснили последовательным протеканием реакций замещения и перегруппировки:



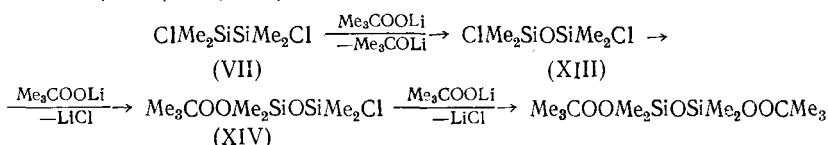
Однако впоследствии было установлено [152], что взаимодействие эквимолярных количеств (IV) и ТБГП дает, наряду с (VI), *трет*-бутилпероксибензойную кислоту (XII) с выходом до 20%, который возрастает до 65% при использовании двукратного избытка ТБГП. Применение вместо ТБГП его литиевой соли повышает выход (XII) до 80%. Реак-

ция начинается не с замещения атома хлора, а с окисления Si—Si-связи в (IV):



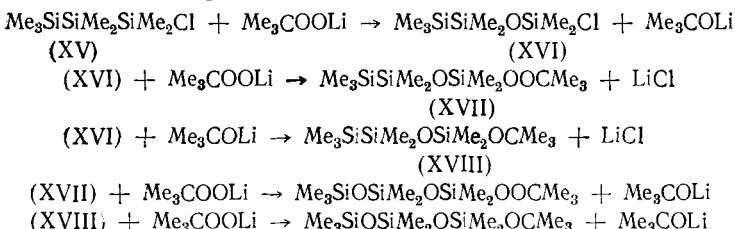
Аналогично реагируют с Me_3COOLi дисиланы $\text{RMe}_2\text{SiSiMeR'Cl}$, где R и $\text{R}'=\text{Me}$, Ph, Bu, Me_3SiO [153, 154]. Пентаметилхлордисилан малоактивен по отношению к нуклеофильным реагентам, поэтому пероксид (V) не образуется [143, 152].

В отличие от пентаметилхлордисилана, 1,2-дихлортетраметилдисилан (VII) обладает повышенной способностью вступать в реакции нуклеофильного замещения [143, 153], поэтому взаимодействие (VII) с ТБГП и его литиевой солью начинается с замещения одного из атомов хлора на группу Me_3COO с последующей перегруппировкой пероксида (VIII) в 1-хлор-3-трит-бутокситетраметилдисилоксан (IX) (см. выше). Взаимодействие осложняется параллельно протекающим окислением связи Si—Si в (VII) и последующими превращениями образующихся силоксанов (XIII) и (XIV):



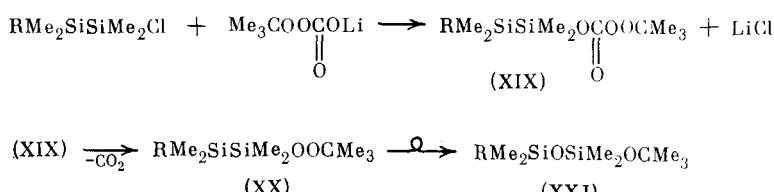
Движущей силой перегруппировки дисиланилпероксида (VIII), очевидно, является превращение неустойчивой структуры Si—Si—O—O в термодинамически более стабильное состояние с тремя прочными связями Si—O. Расчет на основании энергий связей [155] показывает, что выигрыш в энергии при перегруппировке составляет 99 ккал/моль.

Реакции 1- и 2-хлоргептаметилтрисиленов с Me_3COOLi представляют собой многостадийные последовательно-параллельные процессы, начинающиеся с окисления одной связи Si—Si [154]. В 1-хлоргептаметилтрисилене (XV) первоначально окисляется дисилильный фрагмент, связанный с атомом хлора.

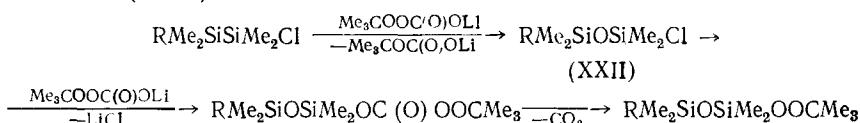


Выход пероксида (XVII), содержащего в молекуле связь Si—Si достигает 75% при проведении реакции с трехкратным избытком Me_3COOLi .

гасят 75% при проведении реакции с трехкратным избытком Me_3COOC . Взаимодействие органохлорполисиланов $\text{RMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$ ($\text{R}=\text{Me}$, $n\text{-Bu}$, Me_3Si) с трет-бутилпероксикарбонатом лития [144] протекает по двум направлениям. Первое включает образование нестабильного пероксикарбоната (XIX), который выделяет CO_2 , давая дисиланилпероксид (XX); последний перегруппировывается в трет-бутилоксисилоксан (XXI):

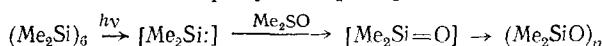


Второе направление заключается в окислении связи Si—Si пероксикарбонатом и последующих превращениях образующегося при этом хлордисилоксана (XXII).

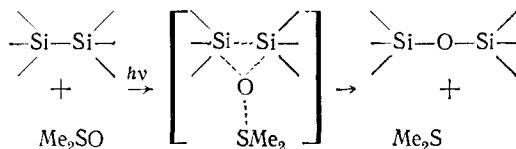


н) Фотолитические реакции органополисиланов в присутствии кислородсодержащих реагентов

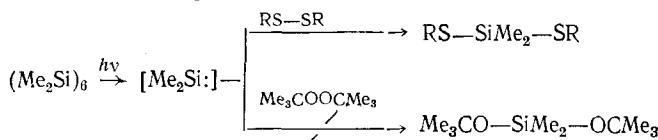
Фотолиз органополисиланов в присутствии спиртов, кетонов и других органических соединений, содержащих в молекуле один или несколько атомов кислорода, приводит к образованию продуктов с фрагментами Si—O—Si и Si—O—C [12, 13, 140, 156—166]. Реакции подобного типа включают несколько стадий и протекают через первоначальное образование силиленов, которые подвергаются последующим превращениям, давая конечные силоксановые продукты. Например, облучение смеси додекаметилциклогексасилана и диметилсульфоксида (ДМСО) приводит к образованию диметилсилилена, который затем окисляется ДМСО до диметилсиланона. Последний в отсутствие улавливающих реагентов олигомеризуется [162].



При фотолизе пентаметилфенилдисилана, 2-фенилгептаметилтрисилана и других арилзамещенных полисиланов в присутствии ДМСО одно из направлений реакции заключается в окислении фотовозбужденной связи Si—Si диметилсульфоксидом с образованием соответствующих силоксанов [140, 161, 163, 164].



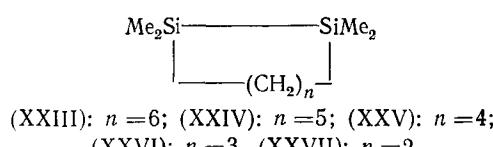
Диметилсилилен внедряется по связи S—S дисульфидов. Аналогичная реакция с ди-*трет*-бутилпероксидом не имеет места [165].



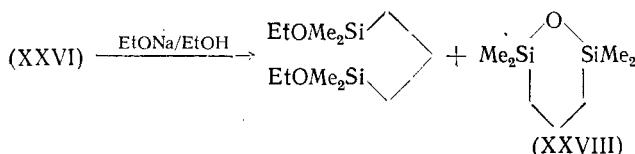
2. Окисление циклических органополисиланов

а) Влияние размеров цикла на реакционную способность

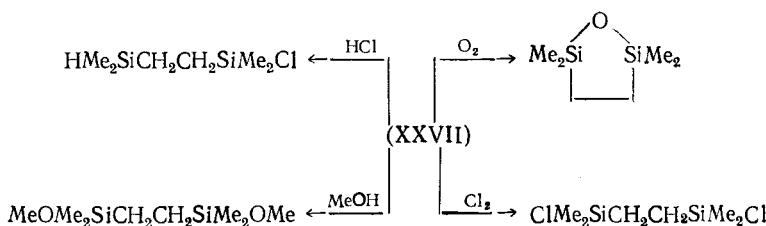
Величина цикла органополисилана является одним из важных факторов, определяющих реакционную способность этих соединений в реакциях окислительного расщепления. Кроме того, на реакционную способность Si—Si-связи сильное влияние оказывают размеры заместителей у атомов кремния и природа гетероатомов, включенных в цикл. Увеличение реакционной способности с уменьшением размеров цикла можно проследить на примере ряда тетраметил-1,2-дисилациклоалканов (XXIII)—(XXVII) [167].



В этих соединениях влияние внутреннего углового напряжения на реакционную способность связи Si—Si начинает проявляться в шестичленном цикле (XXV). Если в дисилациклооктане (ХХІІІ) и дисилациклогептане (ХХІІ), так же как и в гексаметилдисилане, при действии серной кислоты связь Si—Si не расщепляется, а происходит замещение метильной группы, то реакции соединений (ХХV) и (ХХVI) с концентрированной серной кислотой приводят к расщеплению связи Si—Si. Большее угловое напряжение в (ХХVI), по сравнению с (ХХV), проявляется в реакциях с кислородом, бис(trimетилсилил) пероксидом [107] и с этилатом натрия [157]. 1,2-Дисилациклогексан (ХХV) не реагирует с кислородом, в то время как 1,2-дисилацикlopентан (ХХVI) экзотермически поглощает кислород, превращаясь в соответствующее силоксановое производное (ХХVІІ). Реакция (ХХV) с БТМСП протекает лишь при нагревании до 50° С, а (ХХVI) легко реагирует уже при 20° С. Связь кремний — кремний в (ХХV) не расщепляется раствором этилата натрия в этиловом спирте при 90° С, а в (ХХVI) происходит количественное расщепление Si—Si-связи:



При дальнейшем уменьшении размеров цикла наблюдается резкое возрастание реакционной способности дисилациклоалкана. 1,1,2,2-Тетраметил-1,2-дисилациклогубутан (XXVII) оказался чрезвычайно реакционноспособным соединением [168]. Продолжительное время он может сохраняться лишь при температуре жидкого азота. При 20°С образуется полимер $\left(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2-\right)_n$. Реакции (XXVII) с кислородом, хлором, хлористым водородом, метанолом протекают очень энергично.



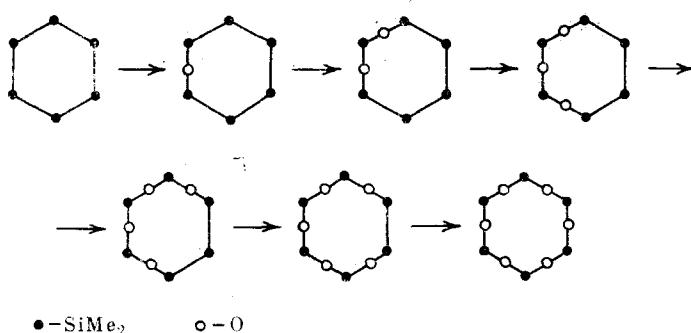
Уменьшение реакционной способности связи Si—Si с увеличением размеров цикла наблюдалось [169] и в реакции 1,2-дисилациклоалканов (XXIV)–(XXVI) с *m*-хлорпероксибензойной кислотой. Авторы проследили соотношение между кинетическими параметрами окисления и энергиями переноса заряда ($E_{\text{пп}}$) в комплексах дисилан—тетрацианэтилен. При переходе от линейного гексаметилдисилана к 1,2-дисилацикlopентану (XXVI) константа скорости реакции возрастает в 2000 раз. Энтропия активации остается при этом практически постоянной, энタルпия активации уменьшается. С уменьшением размеров кольца $E_{\text{пп}}$ систематически снижается, что указывает на повышение уровня ВЗМО дисилациклоалкана, вероятно из-за напряжения в кольце. Обнаруженное линейное соотношение между энталпией активации и энергией переноса заряда позволило утверждать, что в переходном состоянии реакции важную роль играет электронное донорно-акцепторное взаимодействие между дисиланом (донором) и пероксикислотой (акцептором).

Данные по окислительному расщеплению органоциклогексиланов, которые будут приведены ниже, также показывают возрастание реакционной способности этих соединений с уменьшением размеров цикла.

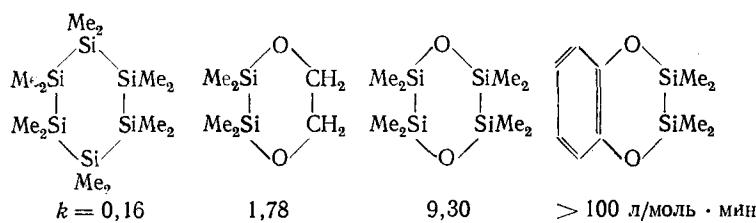
б) Окисление шестичленных циклических соединений, содержащих связи кремний — кремний

К настоящему времени известно достаточно большое количество разнообразных шестичленных циклических соединений, включающих в молекулу от одной до шести связей Si—Si. Кроме дисиланильных фрагментов цикл может содержать $-(CR_2)_n-$, $-CR=CR-$, $>C=PR_3$, $-NH-$, $-NR-$, $>N-NH_2$, $-O-SO_2-O-$ и др. группы, а также элементы, такие как кислород и сера [1, 2, 7, 9, 17, 18, 21, 22]. Эти соединения в большинстве своем при комнатной температуре являются инертными по отношению к атмосферному кислороду. Неустойчивость некоторых из них [52, 170, 171] на воздухе может быть обусловлена наличием в цикле фосфорсодержащего лиганда, такого как $>P-Ph$.

Шестичленный цикл $(Me_2Si)_6$ является наиболее устойчивым термодинамически. Равновесие смеси соединений $(Me_2Si)_n$ ($n=5, 6, 7$) в присутствии сплава Na/K сдвигается в сторону образования додекаметилциклогексасилана [172]. Последний практически не окисляется атмосферным кислородом и 30%-ным раствором пероксида водорода при 80° С. Окись хрома, бихромат калия, перманганат калия окисляют додекаметилциклогексасилан до сложной смеси силоксановых продуктов [173]. МХПБК расщепляет все шесть Si—Si-связей в $(Me_2Si)_6$, причем каждый последующий кислород внедряется в связь, соседнюю с уже окисленной [174].

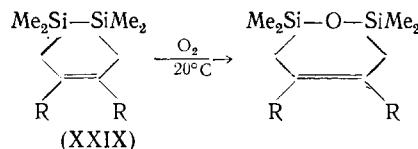


Причина этого заключается в том, что атом кислорода в цепи $-(-Si-)_n-$ активирует соседнюю связь Si—Si к окислению перокси-
кислотами. Первая стадия наиболее медленная, поэтому промежуточно образующиеся кислородсодержащие циклы не накапливаются в реакционной смеси до значительных концентраций. Сравнение констант скорости реакций некоторых шестичленных циклов с пероксибензойной кислотой (бензол, 35° С) [144] показывает, насколько велико активирующее влияние кислорода (особенно в совокупности с π -системой бензольного кольца [159]) на окисляющуюся связь Si—Si.

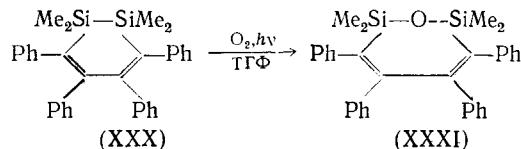


Наличие одной кратной связи в шестичленном кремний — углеродном цикле (XXIX) увеличивает его способность к окислению кислородом по

сравнению с 1,2-дисиалациклогексаном (XXV) [157—177].

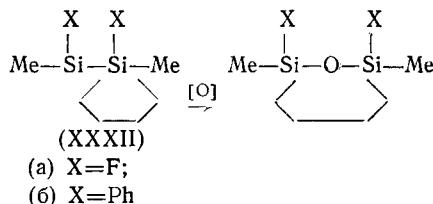


Циклодисиалан (XXX), содержащий диеновую группировку, не окисляется кислородом в ацетоне под действием света и в присутствии сенсибилизатора, но в тетрагидрофуране (ТГФ) реакция протекает легко. МХПБК количественно превращает (XXX) в циклодисиоксан (XXXI) при 20° С.

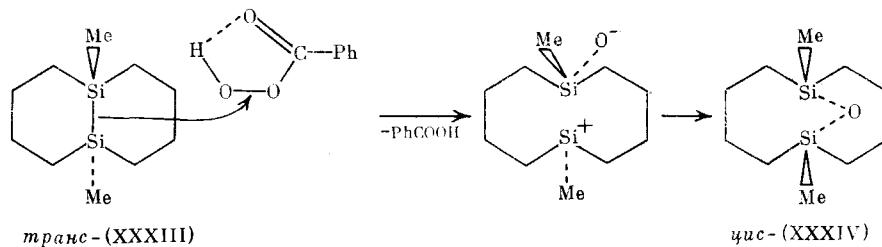


Взаимодействие с ди-*трит*-бутилпероксидом и *трит*-бутилгидропероксидом протекает только при 60—100° С [178].

Реакции стереоизомерных 1,2-дисиалациклоалканов (XXXIIa, б) с пероксибензойной кислотой или *бис*(триметилсилил)пероксидом протекают с сохранением конфигурации, что свидетельствует в пользу молекулярного механизма окисления [179, 180].



При взаимодействии *транс*-9,10-диметил-9,10-дисиаладекалина (XXXIII) с PhCO₃H и Me₃SiOO-SiMe₃ наблюдается обращение конфигурации, вызванное тем, что *транс*-изомерный силоксановый продукт окисления имеет значительные напряжения, а *цис*-изомер (XXXIV) ненапряжен. Обращение происходит, по мнению авторов, в момент электрофильной атаки пероксида на связь Si—Si [181, 182].

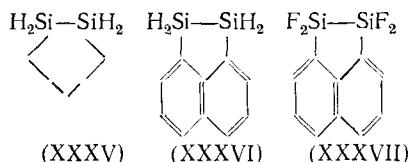


в) Окисление пятичлененных циклических соединений со связями Si—Si

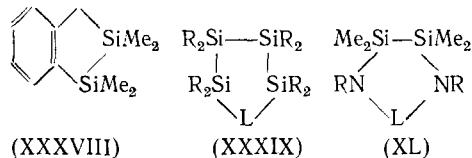
Пятичлененные кремниевые или кремний — углеродные циклы, содержащие связи Si—Si, являются более напряженными по сравнению с шестичленными. Это проявляется и в некотором повышении реакционной способности таких соединений по отношению к кислороду и другим окислителям. Если декаметилциклогексасилен не реагирует с атмосферным кислородом, то декаметилцикlopентасилен на воздухе подвергается медленному окислению [183, 184]. Однако соединения с более объемистыми заместителями у кремния, такие как декафенил и декаэтилцикlopентасилены, не реагируют с кислородом воздуха [1, 185]. Расщепление декаметилцикlopентасиленана хлором протекает значитель-

но быстрее, чем додекаметилциклогексасилен [125]. Внедрение серы или селена в поликремниевый цикл $(Me_2Si)_5$ происходит при $190^\circ C$ [186]. В аналогичных условиях додекаметилциклогексасилен не взаимодействует с серой и селеном.

Чрезвычайно реакционноспособным по отношению к O_2 оказался 1,2-дисилацелопентан (XXXV), что, вероятно, обусловлено не только деформацией связи Si—Si, но также наличием в молекуле склонных к окислению связей Si—H. В отличие от этого, связи Si—Si и Si—H в 1,2-дисилааценафтене (XXXVI) устойчивы по отношению к атмосферному кислороду [187]. Ранее отмечалось, что фтордисилены линейного или циклического строения, содержащие два или более атомов фтора у кремния быстро окисляются на воздухе.



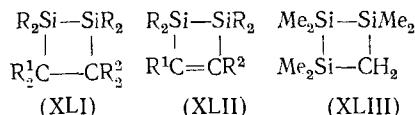
Однако дисилааценафтен (XXXVII), в молекуле которого содержится четыре атома фтора, оказался стабильным по отношению к кислороду [187]. 1,1,2,2-Тетраметил-1,2-дисила-4,5-бензоцикlopентен (XXXVIII) реагирует в мягких условиях с МХПБК и кислородом, образуя соответствующий силоксан. Авторы [188] отмечают большую скорость окисления этого соединения по сравнению с пентаметилфенилдисиленом.



Введение в состав цикла гетероэлемента изменяет чувствительность получающегося соединения к кислороду. Например, соединения общей формулы (XXXIX) при $R=Me, Ph$ и $L=O, NH, NR$ устойчивы на воздухе. Бор- и фосфорсодержащие гетероциклы с $L=BNMe_2, PPh$ [52, 170, 189] оказались очень чувствительными к кислороду и влаге. Во всех известных пятичленных гетероциклах общей формулы (XL) [190, 191] связь Si—Si остается инертной по отношению к O_2 . В фосфорсодержащих гетероциклах окислению подвергается гетероэлемент [190].

г) Окисление четырехчленных циклических соединений

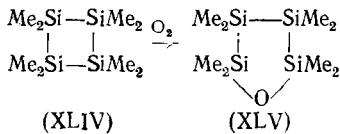
Еще более значительные угловые напряжения связей Si—Si, Si—C и C—C в ди- и трисилацелобутанах (XLI), (XLIII), дисилацелобутенах (XLII) и в циклотетрасиленах $(R_2Si)_4$ обуславливают дальнейшее повышение реакционной способности этих соединений. Тетрафтордисилацелобутены (XLII) ($R=F, R^1$ и $R^2=H, Me, Et, Me_3C$) [192] и 1,1,2,2,3,3-гексаметил-1,2,3-трисилацелобутан (XLIII) [193] неустойчивы термически и быстро окисляются на воздухе.



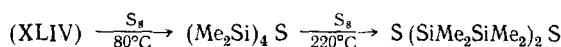
Дисилацелобутаны (XLI) и дисилацелобутены (XLII) с метильными заместителями у атомов кремния [194, 198] представляют собой термически достаточно стабильные, но очень чувствительные к кислороду вещества, окисляющиеся в растворах до соответствующих силоксанов. Арилзамещенные соединения (XLI) ($R=$ фенил, *m*- или *n*-толил) устойчивы к атмосферному кислороду, но превращаются в силоксаны при действии МХПБК [199, 200].

Очень реакционноспособен по отношению к кислороду октаметилциклотетрасилен (XLIV). В небольших количествах образование этого

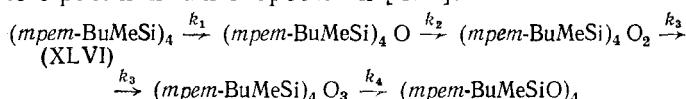
соединения предполагалось в реакции диметилдихлорсилана с натрий-калиевым сплавом в ТГФ [201]. Несмотря на предпринятые предосторожности, авторам не удалось выделить это соединение из реакционной смеси, вследствие быстрого его окисления даже следовыми количествами кислорода. Кумада и соавт. [202, 203] получили (XLIV) фотолизом циклогексанового раствора додекаметилциклогексасилана в атмосфере азота. В ходе реакции и при выделении продукта не удалось избежать частичного окисления (XLIV) до монооксида (XIV).



Также нестабилен на воздухе 1,2,3,4-тетраэтилтетраметилциклотрасилен [204]. Сера или селен внедряются по связям Si—Si октаметилциклотрасиленана, давая пятичленные и симметричные шестичленные циклы [205, 206].

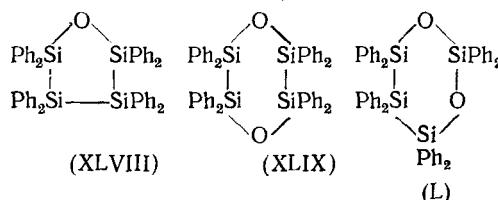


Полученный Уэстом и соавт. [207] 1,2,3,4-тетра-*трет*-бутилтетраметилциклотетрасилен (XLVI) обладал рядом неожиданных свойств: самым низким для всех известных полисиленов первым потенциалом ионизации (7,42 эВ, ФЭС) и максимальным длинноволновым УФ-поглощением (300 нм) [51, 208, 209], что указывает на малую разницу в энергиях основного и первого возбужденного состояний. Длина связи кремний — кремний (2,377 Å) увеличена по сравнению с известными значениями для перметилированных циклополисиленов (2,338 Å для додекаметилциклогексасиленана). Следовало ожидать, что в напряженном четырехчленном цикле соединения (XLVI) сильно деформированная связь кремний — кремний при малом значении первого потенциала ионизации будет легко расщепляться под действием окисляющих реагентов. Однако это соединение оказалось устойчивым по отношению к кислороду и теплой концентрированной серной кислоте. Необычная химическая инертность (XLVI) объясняется стерическими эффектами объемистых *трет*-бутильных групп [210]. Все четыре изомера (*трет*-BuMeSi), окисляются МХПБК, но с различными скоростями [211].



Атом кислорода в цикле активирует соседние связи Si—Si по отношению к окислению, однако преобладающим остается напряжение кольца, поэтому $k_1 > k_2 > k_3$. Наиболее легко окисляется связь Si—Si, находящаяся между *цис*-заместителями. Трижды окисленный продукт (*трет*-BuMeSi)₄O₃ не накапливается в реакционной смеси, а быстро окисляется до тетрасилоксана ($k_4 \gg k_3$).

Перфенилированный циклотетрасилен (Ph_2Si)₄ (XLVII), представляет собой термически стабильное соединение, медленно окисляющееся кислородом воздуха с образованием октафенилоксатетрасиленциклооптана (XLVIII) и силоксанового полимера [1, 2].



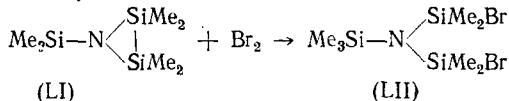
Кислород воздуха в толуоле при 100°С и озон в CCl_4 или сероуглероде окисляют октафенилциклотрасилен. Из продуктов этих реакций выделены соединения (XLVIII) и (XLIX) [1, 2]. Нитробензол реагирует с (XLVII), давая в качестве основного продукта 1,3-диоксид (L). Бенз-

альдегид вызывает быстрое окисление (XLVII), в то время как бензиловый спирт, ацетофенон, паральдегид и амилнитрит реагируют медленно. Продуктами этих реакций являются монооксид (XLVIII), 1,4-диоксид (XLIX) и полимер [1, 2]. Связь кремний — кремний в октафенилциклотрасилене легко расщепляется галогенами, галогеноводородами, галогенидами и ацетатом ртути, четыреххлористым оловом, пятихлористым фосфором, а также некоторыми органическими галогенпроизводными. Декафенилцикlopентасилен более устойчив к действию этих реагентов и для расщепления требует более жестких условий [1, 2, 17, 212, 213].

Таким образом, четырехчленные циклические соединения, содержащие в цикле от одной до четырех связей Si—Si, имеют различную термическую устойчивость, но практически все они достаточно чувствительны к окисляющим реагентам, причем всегда происходит расщепление связей Si—Si, а не Si—C, C—C или C=C. Объемистые заместители оказывают заметное стабилизирующее влияние на молекулу циклосиленана [214, 215].

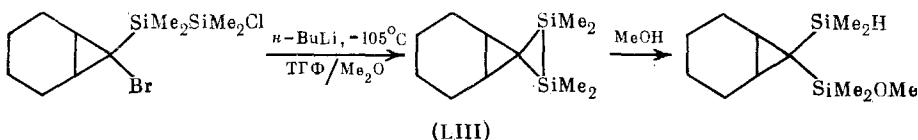
д) Окисление трехчленных циклов

Первый трехчленный цикл с Si—Si-связью в молекуле N- trimетилсилилтетраметилциклодисиленан (LI) — был получен в 1963 г. [216] и оказался термически устойчивым соединением, не окисляющимся на воздухе. Продолжительное кипячение (LI) с раствором щелочи в гексиловом спирте приводит только к частичному расщеплению связи Si—Si. Напротив, реакция с бромом в CCl_4 протекает легко и дает дигалогенпроизводное (LII).

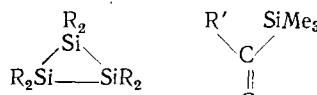


Соединение (LI) медленно гидролизуется водой с образованием аммиака и силоксанов. Его малая реакционная способность может служить указанием на очень незначительную деформацию связи Si—Si или даже на полное ее отсутствие.

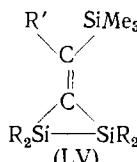
Синтезированный в 1976 г. дисилакциклогептан (LIII) существует лишь при температуре ниже -100°C . Как и ожидалось, в этом соединении наиболее реакционноспособной оказалась не Si—C-, а Si—Si-связь, которая расщепляется метанолом при -105°C [217].



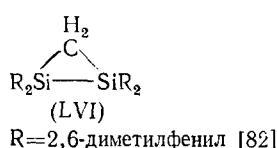
Дальнейшие поиски методов синтеза малых кремниеводородящих циклов [80—86, 218—221] привели к получению ряда ди- и трисилациклогептановых систем (LIV)—(LV), которые оказались термически совершенно стабильными и довольно инертными по отношению к кислороду или влаге.



$\text{R}=2,6$ -диметилфенил (а) [80],
неопентил (б) [85],
трет-бутил (в) [219],
1-этилпропил (г) [81],
изопропил (д) [81, 86]

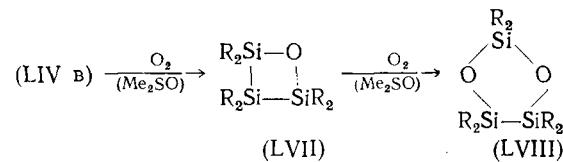


$\text{R}=\text{мезитил, R}'=\text{три-}$
 $\text{метилсилил (а) или фенил (б)}$
[218]

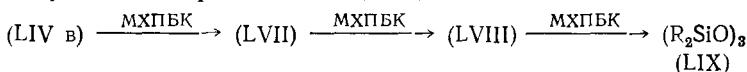


$\text{R}=2,6$ -диметилфенил [82]

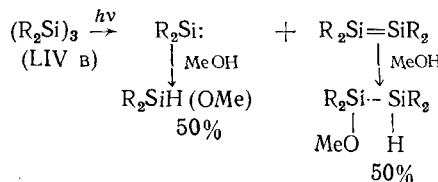
Исключение составляет гексаизопропилциклотрисилен (LIVд), который медленно распадается при хранении и быстро реагирует с кислородом воздуха [81, 86]. Гекса(2,6-диметилфенил)циклотрисилен (LIVа) легко расщепляется хлором [80]. Гекса-*трет*-бутилциклотрисилен (LIVв) очень медленно окисляется в толуоле кислородом воздуха до моно- и диоксапроизводных (LVII), (LVIII). Аналогично протекает реакция с диметилсульфоксидом в кипящем толуоле.



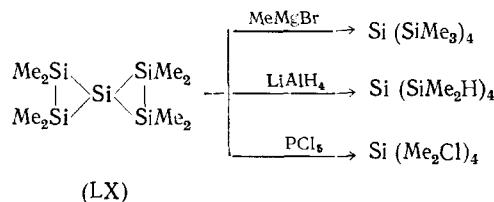
МХПБК последовательно расщепляет все три связи кремний — кремний в (LIVв) при комнатной температуре, конечным продуктом является гекса-*трет*-бутилциклотрисилюксан (LIX).



Сера и селен внедряются по связи Si—Si гекса-*трет*-бутилциклотрисиленана в кипящем толуоле с образованием четырехчленных циклов $(\text{R}_2\text{Si})_3\text{Z}$ ($\text{Z}=\text{S}, \text{Se}$) [220]. Реакция (LIVв) с метанолом при облучении УФ-светом протекает через промежуточное образование ди-*трет*-бутилсилилена и тетра-*трет*-бутилдисиленена [219].

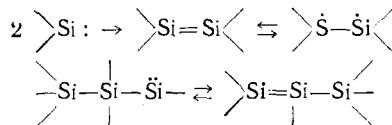


Дисилициклоалканы (LVа, б) не реагируют со спиртами при комнатной температуре [218]. Соединения (LIVг) и (LVI) окисляются до соответствующих монооксапроизводных кислородом воздуха [81] или МХПБК [82]. Высокая термостабильность и малая химическая активность силациклоалканов (LIVа–г), (LV), (LVI) объясняется стерической защитой атомов кремния объемистыми заместителями. По данным [221], неожиданно термостабильным оказался октаметилспиропентасилен (LX), практически не имеющий стабилизирующих объемистых заместителей у атомов кремния. Однако химическая активность его достаточно высока.

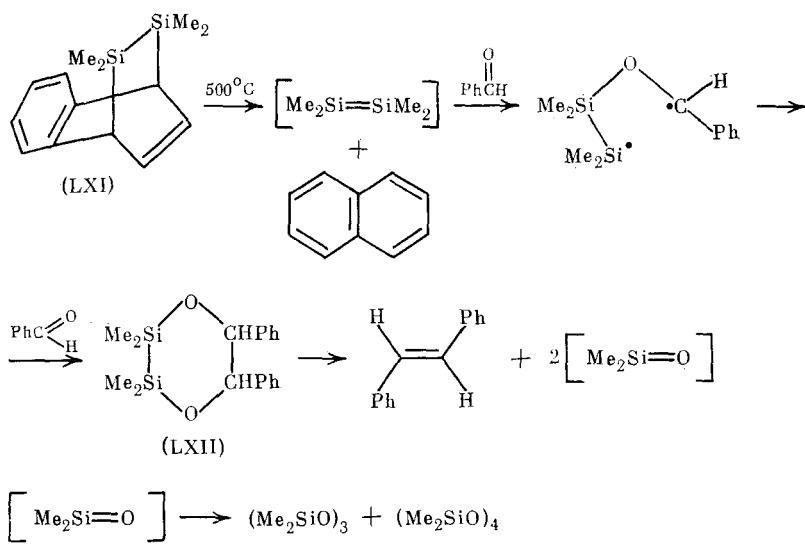


V. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ КРЕМНИЙ — КРЕМНИЙ

Впервые образование дисиленов в качестве короткоживущего промежуточного соединения при термолизе бензо-7,8-дисилабицикло [2,2,2]окта-2,5-диенов, например (LXI), постулировано в 1972 г. [222]. В последующем было показано, что дисиленовые интермедиаты [223] могут получаться при димеризации [224, 225] и перегруппировке [226, 227] силиленов.

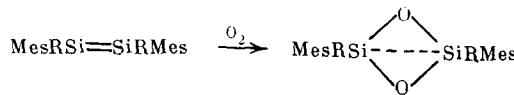


В зависимости от заместителей у кремния, а также от условий проведения реакции эти высокоактивные частицы проявляют себя или как дисилены [228], или как бирадикалы [229—231]. Дисилены вступают в реакции циклоприсоединения с диенами [232, 233], димеризуются до циклотетрасиленов [234, 235], реакции с кислородсодержащими соединениями [233, 236] приводят к продуктам с Si—O-связями. Например, тетраметилдисилен, полученный разложением (LXI), реагирует с бензальдегидом, давая гексаметилциклотрисилоксан, октаметилциклотетрасилоксан и *транс*-стильбен [236]. Предложенная схема включает образование радикального и силанонового интермедиатов.

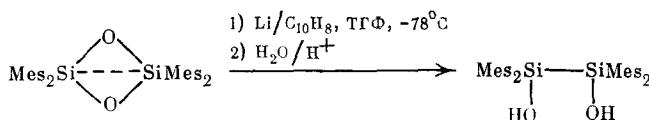


В пользу этой схемы свидетельствует то, что 1,2-дисиала-3,5-диоксациклогексан (LXII), полученный встречным синтезом, разлагается при 500°C с образованием тех же самых продуктов.

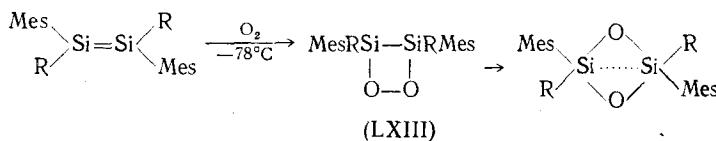
Последние достижения в области синтеза устойчивых дисиленов [24—25, 76—88, 237—248] позволили выяснить их реакционную способность по отношению к различным окисляющим реагентам в обычных условиях, т. е. в виде растворов и при комнатной температуре. Известные к настоящему времени дисилены различаются по термической стабильности и реакционной способности, которые определяются пространственными эффектами заместителей у атомов кремния. Мезитильная [25, 77], 2,6-диметилфенильная [80] и 2,6-диэтилфенильная [84] группы обеспечивают достаточную устойчивость соединений, выдерживающих кратковременное нагревание до температур плавления (таблица). Менее стабильны алкилзамещенные дисилены. Так, период полураспада тетра-*трет*-бутилдисилена при комнатной температуре составляет 4—10 ч [83, 87]; тетраизопропилдисилен еще менее устойчив [86]. Наиболее термостабильные дисилены являются несколько менее активными в реакциях с окисляющими реагентами. В целом по химическим свойствам дисилены подобны этиленам, но значительно превосходят их по своей активности. Характерная для дисиленов желтая окраска быстро исчезает при доступе воздуха. Кислород реагирует с порошкообразными дисиленами $\text{MesRSi}=\text{SiR}\text{Mes}$ [R = Mes (мезитил), Me_3C , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$] при 25°C с образованием соответствующих циклодисилоксанов [237].



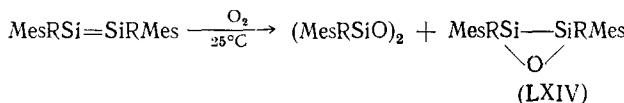
По данным рентгеноструктурного анализа [238] в циклодисилоксанах атомы кремния находятся на расстоянии меньшем, чем длина обычной связи кремний — кремний. Так, в тетрамезитилциклодисилоксане расстояние Si—Si составляет 2,31 Å, а длина связи кремний — кремний в 1,1,2,2-тетрамезитилдисилане — 2,35 Å. Следовательно, между атомами кремния и циклодисилоксанах возможно связывание [238—243]. Подтверждением этого может служить реакция тетрамезитилциклодисилоксана с нафтилин — литием, которая протекает с сохранением связи Si—Si и дает 1,1,2,2-тетрамезитилдисиландиол после гидролиза [238].



При окислении *транс*-димезитил-ди-*трет*-бутилдисилены кислородом в растворах пентана или ТГФ при -78°C образуется дисилоксант (LXIII), который количественно перегруппировывается в *транс*-димезил-ди-*трет*-бутилциклодисилоксан при нагревании раствора до комнатной температуры [237].



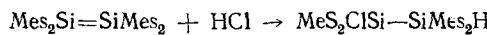
При проведении реакции в пентане при 25°C получены *транс*-димезитил-ди-*трет*-бутилциклодисилоксан и дисиланилэпоксид (LXIV).



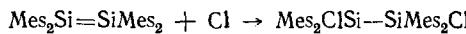
Дисиланилэпоксид (LXIV) устойчив по отношению к кислороду, но может быть превращен в циклодисилоксан действием МХПБК [237].



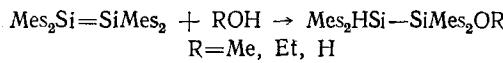
Хлористый водород расщепляет двойную связь кремний — кремний в тетрамезитилдисилене, давая 1-хлор-2-Н-тетрамезитилдисилан [25, 77].



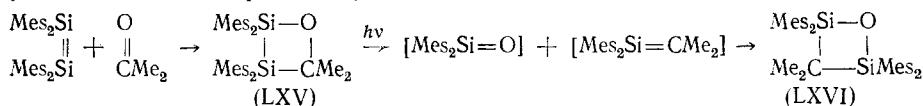
Реакция с хлором в бензоле приводит к 1,2-дихлортетрамезитилдисилену [77].



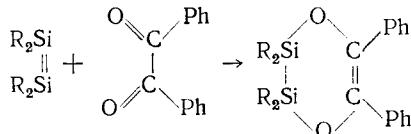
Однако если ее проводить в алканах, то получается 1-хлор-2-Н-тетрамезитилдисилан, что авторы объясняют радикальным механизмом [77]. Тетрамезитилдисилен реагирует со спиртами и водой при 50°C [25, 77], а также с карбонильными соединениями [77].



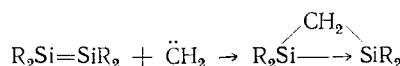
Продукт присоединения ацетона (LXV) перегруппировывается при облучении в 1,3-изомер (LXVI).



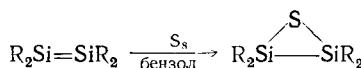
Реакция тетрамезитил- [76] и тетра-*трет*-бутилдисиленов [87] с бензилом идет как [2+4]-циклоприсоединение.



Карбен внедряется по связи кремний — кремний, давая дисилацикло-пропан [82].



Реакция с серой приводит к образованию эписульфида [237, 243].



Взаимодействие тетра-*трет*-бутилдисилена с диенами проходит как [2+2]- или [2+4]-циклоприсоединение [83, 87]. Тетрамезитилдисилен не реагирует с такими традиционно применяющимися ловушками дисиленов, как антрацен, 2,3-диметилбутадиен, 1,4-дифенилбутадиен и фенил(trimетилсилил) ацетилен, но вступает в реакцию циклоприсоединения с фенилацетиленом [77].

* * *

Реакции окислительного расщепления связи кремний — кремний в зависимости от типа полисирана и окислителя могут протекать по свободнорадикальному, молекулярному или гетеролитическому механизмам. Расщепление может быть следствием перегруппировки полисирана, в ходе которой группа R_3Si мигрирует от атома кремния к более электроотрицательному элементу. Связь кремний — кремний играет роль нуклеофильного центра при взаимодействии с такими электрофильными реагентами, как пероксикислоты и галогены. Расщепление нуклеофильными реагентами проходит легче, если атомы кремния окружены электроноакцепторными заместителями. Отчетливо проявляется влияние размеров цикла и величины заместителей на реакционную способность связи Si-Si . Двойная связь кремний — кремний по своей реакционной способности значительно превосходит $\sigma_{\text{Si-Si}}$ - и $\pi_{\text{C-C}}$ -связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gilman H., Schwebke G. L. *Adv. Organometal. Chem.*, 1964, v. 1, 89.
2. Gilman H., Atwell H. W., Cartledge F. K. *Ibid.*, 1966, v. 4, p. 1.
3. Mac Diarmid A. G. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1961, v. 3, p. 207.
4. Schott G. Z. *Chem.*, 1962, B. 2, S. 194.
5. Schott G. *Fortschr. chem. Forsch.*, 1967, B. 9, S. 60.
6. Schmeisser M., Voss P. *Ibid.*, 1967, B. 9, S. 165.
7. Mackay K. M., Watt R. *Organometal. Chem. Rev.*, A, 1969, v. 4, p. 137.
8. Kumada M. *Pure Appl. Chem.*, 1966, v. 13, p. 167.
9. Kumada M., Tamao K. *Adv. Organometal. Chem.*, 1968, v. 6, p. 19.
10. Kumada M., Ishikawa M., Okinoshima H., Yamamoto K. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1974, v. 239, p. 32.
11. Kumada M. *J. Organometal. Chem.*, 1975, v. 100, p. 127.
12. Ishikawa M., Kumada M. *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compounds*, 1979, v. 4, p. 7.
13. Ishikawa M., Kumada M. *Adv. Organometal. Chem.*, 1981, v. 9, p. 51.
14. Sakurai H. J. *Japan Chem.*, 1975, v. 29, p. 36.

15. Sakurai H. J. Organometal. Chem., 1975, v. 200, p. 261.
16. Hengge E. Fortschr. chem. Forsch., 1967, B. 9, S. 145.
17. Hengge E. Top. Curr. Chem., 1974, v. 51, p. 1.
18. Hengge E. J. Organometal. Chem. Libr., 1980, v. 9, p. 261.
19. Hengge E. Rev. Inorg. Chem., 1980, v. 1, p. 139.
20. West R. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1974, v. 239, p. 262.
21. West R., Carberry E. Science, 1975, v. 189, p. 179.
22. West R. Pure Appl. Chem., 1982, v. 54, p. 1041.
23. Urry G. Acc. Chem. Res., 1970, v. 3, p. 306.
24. West R., Fink M. J. VI Intern. Symp. on Organosilicon Chemistry. Abstracts. Budapest, 1981, p. 122.
25. West R., Fink M. J., Michl J. Science, 1981, v. 214, p. 1343.
26. Соединения кремния для получения кремнийкарбидных материалов. М.: НИИТЭХИМ, 1982.
27. Yajima S. Nature, 1976, v. 261, pp. 238, 683; 1978, v. 273, p. 525.
28. Yajima S. J. Mater. Sci., 1978, v. 13, p. 2569.
29. Schilling C. L., Wesson J. P., Williams T. C. J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1983, v. 70, p. 121.
30. Baney R. H., Gaul J. H., Hilty T. K. Organometallics, 1983, v. 2, p. 859.
31. Mazurek M., Chojnowski J. VI Intern. Symp. on Organosilicon Chemistry. Abstracts. Budapest, 1981, p. 148.
32. Колосников С. П., Митенина Т. Л., Штейншнейдер А. Я., Нефедов О. М. Изв. АН ССР. Сер. хим., 1982, с. 942.
33. Троицкая Л. С., Троицкий Б. Б., Яхнов А. С., Новикова М. А. VI Всесоюз. конф. «Старение и стабилизация полимеров». Тез. докл. Уфа, 1983, с. 83.
34. Weber W. P. Silicon Reagent for Organic Synthesis. Berlin — Heidelberg — N. Y.: Springer Verlag, 1983, pp. 35, 326.
35. West R., David L. D., Djurovich P. I., Stearley K. L., Srinivasan K. S. V., Yu H. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 7352.
36. John P., Odeh J. M., Wood J. Chem. Commun., 1983, p. 1496.
37. Hague D. N., Prince R. H. Proc. Chem. Soc., 1962, p. 3862.
38. Hague D. N., Prince R. H. Chem. Ind. (London), 1964, p. 1492.
39. Hague D. N., Prince R. H. J. Chem. Soc., 1965, p. 4690.
40. Gilman H., Atwell W. H., Schwabeke G. L. Chem. Ind. (London), 1964, p. 1063.
41. Gilman H., Atwell W. H., Schwabeke G. L. J. Organometal. Chem., 1964, v. 2, p. 369.
42. Gilman H., Atwell W. H. Ibid., 1965, v. 4, p. 176.
43. Gilman H., Chapman D. R. Ibid., 1966, v. 5, p. 392.
44. Gilman H., Morris P. J. Ibid., 1966, v. 6, p. 102.
45. Sakurai H., Kumada M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, v. 37, p. 1894.
46. Sakurai H., Yamamori H., Kumada M. Ibid., 1965, v. 38, p. 2024.
47. Sakurai H., Yamamori H., Kumada M. Chem. Commun., 1968, p. 198.
48. Sakurai H., Sugiyama H., Kira M., Yamamoto K. J. Organometal. Chem., 1982, v. 225, p. 163.
49. Carberry E., West R., Glass G. E. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5446.
50. West R., Indriksons A. Ibid., 1972, v. 94, p. 6110.
51. Biernbaum M., West R. J. Organometal. Chem., 1977, v. 131, p. 179.
52. Neumann T. H., West R., Oakley R. T. Ibid., 1980, v. 197, p. 159.
53. Pitt C. G., Jones L. L., Ramsey B. G. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 5471.
54. Pitt C. G. Ibid., 1968, v. 91, p. 6613.
55. Шорыгин П. П., Петухов В. А., Нефедов О. М., Колосников С. П., Ширяев В. И. Теоретич. и эксп. химия, 1966, т. 2, с. 190.
56. Петухов В. А., Жунь В. И., Шелудяков В. Д., Миронов В. Ф. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1054.
57. Kelling H. Z. Chem. 1967, B. 7, S. 237.
58. Drent W., Noltes J. G., Bulten E. J., Creemers H. M. J. C. J. Organometal. Chem., 1969, v. 17, p. 173.
59. Castel A., Riviere P., Saint-Roch R., Satge J., Mal J. P. Ibid., 1983, v. 247, p. 149.
60. Соколов Н. Д. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 2195.
61. Brune H. A., Schulte D. Chem. Ber., 1967, B. 100, S. 3438.
62. Hengge E., Grube H. Ibid., 1964, B. 97, S. 1783.
63. Kelling H., Dauber K., Popowski E. Z. Chem., 1975, B. 15, S. 114.
64. Чернышев Е. А., Толстикова Н. Г., Иващенко А. А., Зеленецкая А. А., Лейтес Л. А. Изв. АН ССР. ОХН, 1963, с. 660.
65. Bock H., Ensslin W. Angew. Chem., 1971, B. 83, S. 435.
66. Pitt C. G., Bock H. Chem. Commun., 1972, p. 28.
67. Pitt C. G. In: Homoatomic Rings, Chainn and Macromolecules of Main-group Elements/Ed. by Rheingold A. L. Amsterdam — Oxford — N. Y.: Elsevier, 1977, p. 203.
68. Cowley A. H. Ibid., p. 59.
69. Allred A. L., Ernst G. A., Rathner M. A. Ibid., p. 307.
70. Starzewski K. A. O., Dick H. T., Bock H. J. Organometal. Chem., 1974, v. 65, p. 311.
71. Травень В. Ф., Воронина Л., Герман М. И., Донягина В. Ф., Княжевская В. Б., Костюченко Е. Э., Пяткина Т. В., Редченко В. В., Степанов Б. И., Уэст Р., Эйсмонт М. Ю. Журн. общ. химии, 1973, т. 43, с. 442; 1975, т. 45, с. 824; 1978, т. 48, с. 2232; 1980, т. 50, с. 606, 2007.
72. Егорочкин А. Н. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 772.

73. Khvostenko V. I., Zykov B. G., Yuriev V. P., Mironov V. F., Kovel'zon G. I., Pansenko A. A., Sheludyakov V. D., Gailyunas I. A. J. Organometal. Chem., 1981, v. 218, p. 155.
74. Traven V. F., West R. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 6824.
75. Sakurai H., Kira M., Uchida T. Ibid., 1973, v. 95, p. 6826.
76. Boudjouk P., Han B. H., Anderson K. R. Ibid., 1982, v. 104, p. 4992.
77. Fink M., DeYoung D. J., West R., Michl J. Ibid., 1983, v. 105, p. 1070.
78. Fink M. J., Michalczyk M. J., Haller K. J., West R., Michl J. Chem. Commun., 1983, p. 1010.
79. Zilm K. W., Grant D. M., Michl J., Fink M. J., West R. Organometallics, 1983, v. 2, p. 193.
80. Massamune S., Hanzawa Y., Murakami S., Bally T., Blount J. F. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 1150.
81. Masamune S., Tobita H., Murakami S. Ibid., 1983, v. 105, p. 6524.
82. Masamune S., Murakami S., Tobita H., Williams D. J. Ibid., 1983, v. 105, p. 7776.
83. Masamune S., Murakami S., Tobita H. Organometallics, 1983, v. 2, p. 1464.
84. Masamune S., Murakami S., Snow J. T., Tobita H., Williams D. J. Ibid., 1984, v. 3, p. 333.
85. Watanabe H., Okawa T., Kato M., Nagai Y. Chem. Commun., 1983, p. 781.
86. Watanabe H., Kougo Y., Nagai Y. Ibid., 1984, p. 66.
87. Weidenbruch M., Schafer A., Thom K. L. Z. Naturforsch., 1983, B. 38b, S. 1695.
88. West R., Fink M. J., Michalczyk M. J., DeYoung D. J., Michl J. VII Intern. Symp. on Organosilicon Chemistry. Abstracts Kyoto, 1984, p. 1.
89. Иосиро М. Караю то когё (Chem. and Chem. Ind.), 1982, v. 35, p. 581; РЖХим., 1983, 10Ж396.
90. Травень В. Ф., Эйсмонт М. Ф., Редченко В. В., Степанов Б. И. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 2001.
91. Hengge E., Bauer G. Angew. Chem., 1973, B. 85, S. 304.
92. Hengge E., Bauer G. Monatsh. Chem., 1975, B. 106, S. 503.
93. Hengge E., Kovar D. Z. anorg. allgem. Chem., 1979, B. 459, S. 123.
94. Schott G., Herrmann E. Ibid., 1960, B. 307, S. 97.
95. Weiss A., Beil G., Meyer H. Z. Naturforsch., 1980, B. 35b, S. 25.
96. Hengge E., Kovar D. J. Organometal. Chem., 1977, v. 125, p. C29.
97. Hengge E., Kovar D. Z. anorg. allgem. Chem., 1979, B. 458, S. 163.
98. Hengge E., Kovar D. Angew. Chem., 1981, B. 93, S. 698.
99. Кочубей В. Ф., Гаврилин А. П., Моин Ф. Б., Паздерский Ю. А. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 1320.
100. Timms P. L., Kent R. A., Ehlert T. C., Margrave J. L. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 2824.
101. Naumann K., Zon G., Mislow K. Ibid., 1964, v. 91, p. 2788.
102. Naumann K. et al. Ibid., 1969, v. 91, pp. 7012, 7023, 7027.
103. Hortmann A. G., Koo J. Y., Yu C. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 2289.
104. Myers D. K., Quin L. D. Ibid., 1971, v. 36, p. 1285.
105. Deleris G., Dunogues J., Calas R. Bull. Soc. chim. France, 1974, p. 672.
106. Calas R., Dunogues J., Deleris G., Duffaut N. J. Organometal. Chem. 1982, v. 225, p. 117.
107. Тамао К., Кумада М., Такахаси Т. Ibid., 1975, v. 94, p. 367.
108. Александров Ю. А. Жидкофазное автоокисление элементоорганических соединений. М.: Наука, 1978, с. 115.
109. Spialter L., Austin J. D. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 1975.
110. Aleksandrov Yu. A. Organometal. Chem. Rev., A, 1970, v. 6, p. 209.
111. Александров Ю. А., Тарунин Б. И. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1721.
112. Aleksandrov Yu. A., Tarunin B. I. J. Organometal. Chem., 1982, v. 238, p. 125.
113. Александров Ю. А., Тарунин Б. И. Журн. общ. химии, 1972, т. 42, с. 717.
114. Александров Ю. А., Тарунин Б. И., Переплетчиков М. Л. В сб.: Тр. по химии и хим. технологиям, № 4. Горький: Изд-во Горьковск. ун-та, 1974, с. 85.
115. Тарунин Б. И., Селиверстов Н. Н., Александров Ю. А. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1404.
116. Calas R., Frainnet E., Denton Y. Compt. rend., 1964, v. 259, p. 3777.
117. Calas R., Marchand A., Frainnet E., Gerval P. Bull. Soc. chim. France, 1968, p. 2478.
118. Mazerolles P., Joanny M., Maire J. C., Gassend R. J. Organometal. Chem., 1975, v. 87, p. 269.
119. Tsai T. T., Lehn W. L., Marschall C. J. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 3047.
120. Травень В. Ф., Карельский В. Н., Донягина В. Ф., Бабич Э. Д., Вдовин В. М., Наметкин Н. С., Степанов Б. И. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 837.
121. Kumada M., Shiina K., Yamaguchi M. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1954, v. 57, p. 230; РЖХим., 1957, 61605.
122. Taketa A., Kumada M., Tarama K. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1957, v. 78, p. 999; РЖХим., 1958, 36066.
123. Stolberg U. G. Chem. Ber., 1963, B. 96, S. 2798.
124. Gielen M., Nasielski J., Vandendungen G. Bull. Soc. chim. Belg., 1971, v. 80, p. 165.
125. Wojnowski W., Hurt C. J., West R. J. Organometal. Chem., 1977, v. 124, p. 271.
126. Бундель Ю. Г., Бобровский С. И., Смирнов В. В., Новикова И. А., Сергеев Г. Б., Ряутов О. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2129.
127. Hengge E., Kryst F. J. Monatsh. Chem., 1981, B. 112, S. 731.
128. Zayed M. A., Nosseir M. Chem. and Petro-Chem. J., 1982, v. 13, p. 25.

129. Herman A., Drezewski B., Wojnowski W. J. Organometal. Chem., 1983, v. 251, p. 7.
130. Wu T. C., Gilman H. J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 913.
131. De La Mare P. B. D., Bolton R. Electrophilic Additions to Unsaturated Systems. Amsterdam — Oxford — N. Y.: Elsevier, 1982, Ch. 5.
132. Kumada M., Yamaguchi M., Yamamoto Y., Nakajima J.-I., Shiina K. J. Org. Chem., 1956, v. 21, p. 1264.
133. Schott G., Langecker W. Z. anorg. allgem. Chem., 1968, B. 358, S. 210.
134. Kelling H. Z. Chem., 1968, B. 8, S. 391.
135. Tamao K., Kumada M. J. Organometal. Chem., 1971, v. 30, p. 349.
136. Spitaler L., Austin J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 1828.
137. Sakurai H., Kira M., Kumada M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 1167.
138. Vorbruggen H., Krolkiewicz K. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, p. 5337.
139. Tzui F. P., Vogel T. M., Zon G. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 761.
140. Swain R. E., Weber W. P. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5703.
141. Sakurai H., Imoto T., Hayashi N., Kumada M. Ibid., 1965, v. 87, p. 4001.
142. Разуваев Г. А., Бревнова Т. Н., Семенов В. В. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1806.
143. Семенов В. В., Бревнова Т. Н., Хоршев С. Я. Там же, 1983, т. 53, с. 2085.
144. Razuvayev G. A., Brevnova T. N., Semenov V. V. J. Organometal. Chem., 1984, v. 271, p. 261.
145. Dixon T. A., Steele K. P., Weber W. P. Ibid., 1982, v. 231, p. 299.
146. Sakurai H., Koh R., Hosomi A., Kumada M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, v. 39, p. 2050.
147. Sakurai H., Kishida T., Hosomi A., Kumada M. J. Organometal. Chem., 1967, v. 8, p. 65.
148. Вязанкин Н. С., Разуваев Г. А., Круглая О. А. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, с. 2008.
149. Бревнова Т. Н., Семенов В. В., Разуваев Г. А. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1380.
150. Wilt J. W. In: Reactive Intermediates, v. 3/Ed. by Abramovitch R. A. N. Y.: Plenum Publ. Corp., 1983, p. 113.
151. Kawazumi K., Murai B. Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, v. 39, p. 1951.
152. Разуваев Г. А., Бревнова Т. Н., Семенов В. В. Журн. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2270.
153. Бревнова Т. Н., Семенов В. В., Разуваев Г. А. Там же, 1981, т. 51, с. 2010.
154. Разуваев Г. А., Бревнова Т. Н., Семенов В. В., Севастьянова Е. И., Хоршев С. Я. Там же, 1980, т. 50, с. 2267.
155. Burger H. Fortschr. chem. Forsch., 1967, B. 9, S. 1.
156. Gaspar P. P. In: Reactive Intermediates, v. 1/Ed. by Jones M., Moss R. A. N. Y.: Wiley-Intersci., 1978, p. 229; 1981, v. 2, p. 335.
157. Tang Y. N. In: Reactive Intermediates, v. 2/Ed. by Abramovitch R. A. N. Y.: Plenum Press, 1982, p. 297.
158. Ando W., Ikeno M. Chem. Letters, 1978, p. 609.
159. Ando W., Ikeno M. Chem. Commun., 1979, p. 655.
160. Ando W., Hamada Y., Sekiguchi A. Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 5323.
161. Okinoshima H., Weber W. P. J. Organometal. Chem., 1978, v. 149, p. 279.
162. Soysa H. S. D., Okinoshima H., Weber W. P. Ibid., 1977, v. 133, p. C17.
163. Soysa H. S. D., Weber W. P. Ibid., 1979, v. 173, p. 269.
164. Okinoshima H., Weber W. P. Ibid., 1978, v. 155, p. 165.
165. Chini A., Weber W. P. Ibid., 1981, v. 210, p. 163.
166. Tseng D., Weber W. P. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 1451.
167. Kumada M., Tamao K., Takubo T., Ishikawa M. J. Organometal. Chem., 1967, v. 9, p. 43.
168. Гусельников Л. Е., Поляков Ю. П., Наметкин Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, с. 1133.
169. Sakurai H., Kamiyama Y. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 6192.
170. Oakley R. T., Stanislawski D. A., West R. J. Organometal. Chem., 1978, v. 157, p. 389.
171. Neuman T. H., Calabrese J. C., Oakley R. T., Stanislawski D. A., West R. Ibid., 1982, v. 225, p. 211.
172. Brough L. F., West R. Ibid., 1980, v. 194, p. 139.
173. Sen P. K., Brennan T. B., Gilman H. Indian J. Appl. Chem., 1972, v. 35, p. 121.
174. Alnaimi I. S., Weber W. P. Organometallics, 1983, v. 2, p. 903.
175. Birkofler L., Foremny V., Schmidberg G. J. Organometal. Chem., 1977, v. 142, p. 37.
176. Birkofler L., Weniger W. Chem. Ber., 1973, B. 106, S. 3595.
177. Mazerolles P., Joanny M., Tourrou C. J. Organometal. Chem., 1973, v. 60, p. C3.
178. Nakadaira Y., Sakurai H. Ibid., 1973, v. 47, p. 61.
179. Tamao K., Ishikawa M., Kumada M. Chem. Commun., 1969, p. 73.
180. Tamao K., Kumada M., Ishikawa M. J. Organometal. Chem., 1971, v. 31, p. 17.
181. Tamao K., Kumada M., Sugimoto T. Chem. Commun., 1970, p. 285.
182. Tamao K., Kumada M. J. Organometal. Chem., 1971, v. 31, p. 35.
183. Carberry E., West R. Ibid., 1966, v. 6, p. 582.
184. Hengge E., Schuster H. G., Peter W. Ibid., 1980, v. 186, p. C45.
185. Carlson C. W., Matsumura K., West R. Ibid., 1980, v. 194, p. C5.
186. Wojnowska M., Wojnowski W., West R. Ibid., 1980, v. 194, p. C1.
187. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Клочкова Т. А., Щепинов С. А., Мосин А. М. Журн. общ. химии, 1971, т. 41, с. 122.
188. Tsui F. P., Zon G. J. Organometal. Chem., 1974, v. 71, p. C3.

189. Henggs E., Wolfer D. *Ibid.*, 1974, v. 66, p. 413.
 190. Wannagat U., Schlingmann M., Autzen H. *Z. Naturforsch.*, 1976, B. 31b, S. 621.
 191. Wannagat U., Seiferth R., Schlingman M. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1978, B. 439, S. 83.
 192. Liu C. S., Margrave J. L., Thompson J. C., Timms P. L. *Canad. J. Chem.*, 1972, v. 50, pp. 549, 465.
 193. Fritz G., Grunert B. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1981, B. 473, S. 59.
 194. Atwell W. H., Uhlmann J. G. *J. Organometal. Chem.*, 1973, v. 52, p. C21.
 195. Seyferth D., Vick S. C. *Ibid.*, 1977, v. 125, p. C11.
 196. Seyferth D., Annarelli D. C., Vick S. C. *Ibid.*, 1984, v. 272, p. 123.
 197. Sakurai H., Kobayashi T., Nakadaira Y. *Ibid.*, 1978, v. 162, p. C43.
 198. Ishikawa M., Sugisawa H., Kumada M., Kawakami H., Yamabe T. *Organometallics*, 1983, v. 2, p. 974.
 199. Ishikawa M., Kovar D., Fuchikami T., Nishimura K., Kumada M., Higuchi T., Miyamoto S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 2324.
 200. Ishikawa M., Nishimura K., Ochiai H., Kumada M. *J. Organometal. Chem.*, 1982, v. 236, p. 7.
 201. Carberry E., West R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, v. 91, p. 5440.
 202. Ishikawa M., Kumada M. *Chem. Commun.*, 1970, p. 612.
 203. Ishikawa M., Kumada M. *J. Organometal. Chem.*, 1972, v. 42, p. 325.
 204. Katti A., Carlson C. W., West R. *Ibid.*, 1984, v. 271, p. 353.
 205. Hengge E., Schuster H. G. *Ibid.*, 1982, v. 231, p. C17.
 206. Hengge E., Schuster H. G. *Ibid.*, 1982, v. 240, p. C65.
 207. Biernbaum M., West R. *Ibid.*, 1974, v. 77, p. C13.
 208. Hurt C. J., Calabrese J. C., West R. *Ibid.*, 1975, v. 91, p. 273.
 209. Block T. F., Biernbaum M., West R. *Ibid.*, 1977, v. 131, p. 199.
 210. Biernbaum M., West R. *Ibid.*, 1977, v. 131, p. 189.
 211. Helmer B. J., West R. *Organometallics*, 1982, v. 1, p. 1463.
 212. Hengge E., Reuter H., Petzold R. Z. *Naturforsch.*, 1963, B. 18b, S. 425.
 213. Gilman H., Chapman D. R., Schwebke G. L. *J. Organometal. Chem.*, 1968, v. 14, p. 267.
 214. Watanabe H., Muraoka T., Kageyama M. A., Nagai Y. *Ibid.*, 1981, v. 216, p. C45.
 215. Watanabe H., Inose J., Fukushima K., Kougo Y., Nagai Y. *Chem. Letters*, 1983, p. 1711.
 216. Fink W. *Helv. Chim. Acta*, 1963, B. 46, S. 720.
 217. Seyferth D., Duncan D. P. *J. Organometal. Chem.*, 1976, v. 111, p. C21.
 218. Ishikawa M., Sugisawa H., Kumada M., Higuchi T., Matsui K., Hirotsu K., Iyoda J. *Organometallics*, 1983, v. 2, p. 174.
 219. Schafer A., Weidenbruch M., Peters K., Schnering H. G. *Angew. Chem.*, 1984, B. 96, S. 311.
 220. Weidenbruch M., Schafer A. *J. Organometal. Chem.*, 1984, v. 269, p. 231.
 221. Boudjouk P., Sooriyakumaran R. *Chem. Commun.*, 1984, p. 777.
 222. Roark D. N., Peddle G. J. D. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 5837.
 223. Guselnikov L. E., Namekin N. S. *Chem. Rev.*, 1979, v. 79, p. 529.
 224. Conlin R. T., Gaspar P. P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 868.
 225. Nakadaira Y., Kobayashi T., Otsuka T., Sakurai H. *Ibid.*, 1979, v. 101, p. 486.
 226. Sakurai H., Sakaba H., Nakadaira Y. *Ibid.*, 1982, v. 104, p. 6156.
 227. Sakurai H., Nakadaira Y., Sakabe H. *Organometallics*, 1983, v. 2, p. 1484.
 228. Sakurai H., Nakadaira Y., Kobayashi T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 487.
 229. Margrave J. L., Perry K. L. *Inorg. Chem.*, 1977, v. 16, p. 1820.
 230. Reynolds W. F., Thompson J. C., Wright A. P. G. *Canad. J. Chem.*, 1980, v. 58, p. 419.
 231. Pai Y.-M., Chen C.-K., Liu C.-S. *J. Organometal. Chem.*, 1982, v. 226, p. 21.
 232. Nakadaira Y., Otsuka T., Sakurai H. *Tetrahedron Letters*, 1981, v. 22, p. 2417.
 233. Marchand A., Gerval P., Daboudin F., Gaufryan M.-H., Joanny M., Mazerolles P. *J. Organometal. Chem.*, 1984, v. 267, p. 93.
 234. Chen Y. S., Gaspar P. P. *Organometallics*, 1982, v. 1, p. 1410.
 235. Matsumoto H., Arai T., Watanabe H., Nagai Y. *Chem. Commun.*, 1984, p. 724.
 236. Barton T. J., Kilgour J. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 7231.
 237. Michalczyk M. J., West R., Michl J. *Chem. Commun.*, 1984, p. 1525.
 238. Michalczyk M. J., West R., Michl J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, v. 106, p. 821.
 239. Fink M. J., Haller K. J., West R., Michl J. *Ibid.*, 1984, v. 106, p. 822.
 240. Fink M. J., Michalczyk M. J., Haller K. J., West R., Michl J. *Organometallics*, 1984, v. 3, p. 793.
 241. West R. *Pure Appl. Chem.*, 1984, v. 56, pp. 1, 163.
 242. West R. *Science*, 1984, v. 225, p. 1109.
 243. West R., Fink M. J., Michalczyk M. J., De Young D. J., Michl J. In: *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry: Structure, Bonding, Reactivity and Synthetic Application*/Ed. by Sakurai H. N. Y.: Wiley, 1985, p. 3.
 244. Murakami S., Collins S., Masamune S. *Tetrahedron Letters*, 1984, v. 25, p. 2131.
 245. Weidenbruch M., Kramer K., Schafer A., Blum J. K. *Chem. Ber.*, 1985, B. 118, S. 107.
 246. Schafer A., Weidenbruch M., Pohl S. *J. Organometal. Chem.*, 1985, v. 282, p. 305.
 247. Weidenbruch M., Kramer K., Peters K., Schnering H. G. *Z. Naturforsch.*, 1985, B. 40b, S. 601.
 248. Cowley A. H. *Polyhedron*, 1984, v. 3, p. 389.