

УДК 547.1'128 : 547.245'8

ТЕРМИЧЕСКИЙ ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОДНИМ ИЛИ НЕСКОЛЬКИМИ АТОМАМИ КРЕМНИЯ В КОЛЬЦЕ

Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г.

Обобщены результаты исследований по синтезу кремний-органических гетероциклических соединений под действием высоких температур в проточной системе при атмосферном давлении и в глубоком вакууме. Рассмотрены препаративные возможности газофазного термического метода для получения новых или малодоступных ранее моно-, би- и полициклических соединений с одним или несколькими атомами кремния в кольце. Выявлены основные направления процессов термической гетероциклизации.

Особое внимание уделено синтезу гетероциклов с функциональными заместителями у атома кремния, а также высокотемпературным реакциям с участием нестабильных интермедиатов: силиленов, силаолефинов, силадие-нов.

Библиография — 130 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	951
II. Моноциклические соединения	952
III. Бициклические соединения	965
IV. Три- и полициклические соединения	969

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия гетероциклических соединений кремния представляет в настоящее время самостоятельную область кремнийорганики. Число публикаций, посвященных методам синтеза, изучению строения и свойств кремний-органических гетероциклических соединений постоянно увеличивается. Интерес к ним связан как с практическим применением таких соединений (биологическая активность, термостойкость и т. д.), так и с теоретическими аспектами, вызванными появлением новых свойств соединений при введении атома кремния в углеродный цикл и отличием поведения их в химических реакциях по сравнению с ациклическими кремний-органическими соединениями.

Одним из наиболее простых и эффективных способов получения многих недоступных ранее классов Si-органических гетероциклических систем является газофазный термический метод, который заключается во взаимодействии различных Si-содержащих и органических соединений при температурах 300—700°С в проточной системе (реактор — полая кварцевая или металлическая трубка). Он прост в аппаратном оформлении и в большинстве случаев отличается высокой селективностью.

Предлагаемый обзор посвящен обсуждению синтетических возможностей рассматриваемого метода и включает работы, опубликованные до середины 1987 г.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, который позволяет выявить основные принципиальные направления высокотемпературного синтеза Si-гетероциклов. Это прежде всего внутримолекулярная термическая циклизация Si-органических соединений, содержащих необходимые для циклизации структурные фрагменты при наличии термически лабильных связей, а также связей, обладающих повышенной реакционной способностью вследствие пространственного взаимодействия с объемистыми заместителями в α -положении нафталина и *о*-положении бензола или бифенила. Другим интенсивно

развивающимся в последнее время направлением является термический синтез кремниевых гетероциклов с участием нестабильных частиц и соединений: силиленов, силаолефинов, силадиенов. Найдены источники генерирования этих высокореакционных интермедиатов в газовой фазе, а также акцепторы — системы, способные к их улавливанию с образованием термически прочных соединений. Применение гексахлордисилана и высших перхлорполисиланов в качестве источников дихлорсилилена позволило значительно расширить препаративные возможности метода пиролитической циклизации. Высокая реакционная способность термически генерируемого дихлорсилилена и значительная селективность его взаимодействия с определенными химическими связями позволили целенаправленно синтезировать различные классы гетероциклов с одним или несколькими атомами кремния в кольце, получение которых другими методами было затруднено или невозможно.

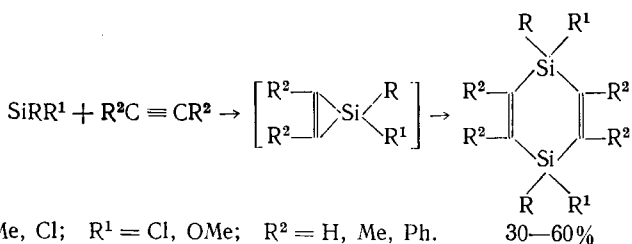
Сравнительно недавно появились интересные сообщения о термическом методе генерирования нестабильных кремниевых интермедиатов в чрезвычайно короткие промежутки времени (вакуумный флеш-пиролиз). Последний обзор этих работ вышел в 1985 г. [1]. Фиксация этих частиц, изучение их свойств в основном представляют теоретический интерес. Тем не менее, несмотря на усложнение аппаратной схемы их получения, в ряде случаев высокотемпературные реакции этих интермедиатов можно рассматривать и в препаративном плане — для синтеза Si-содержащих гетероциклических систем.

II. МОНОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Синтез с участием силиленов

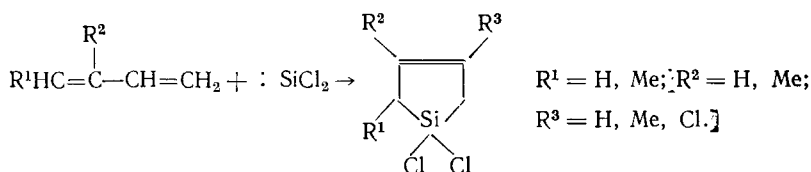
а) Присоединение силиленов по кратным связям

К числу наиболее характерных реакций силиленов следует отнести взаимодействие их с непредельными соединениями. Такие реакции представляют значительный препаративный интерес для синтеза Si-содержащих гетероциклических систем. Самыми активными «перехватчиками» силиленов являются алкины и сопряженные диены. Наиболее удобный и достаточно общий способ получения силиленов — термолиз различных дисиланов. Так, реакция в газовой фазе диметилтетрахлор-, диметилтетраметокси-, гексахлордисиланов с ацетиленом и его производными широко используется для получения дисилациклогекса-2,5-диенов с функциональными заместителями у атома кремния [2—8]

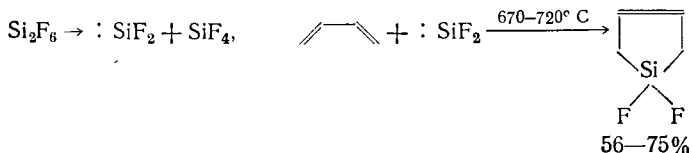


В 1985 г. появилось сообщение о синтезе 1,1,4,4-тетраметокси-1,4-дисилациклогекса-2,5-диена при сопиролизе гексаметоксидисилана с ацетиленом (температура 370°С, выход гетероцикла 56%) [9]. В этой работе предложен прекрасный источник генерирования диметоксисилилена — гексаметоксидисилан. Очевидно, первичным актом термического взаимодействия является присоединение соответствующего силилена к тройной связи алкина с образованием производного силациклопропена, с последующим его превращением [2, 3, 8, 10, 11].

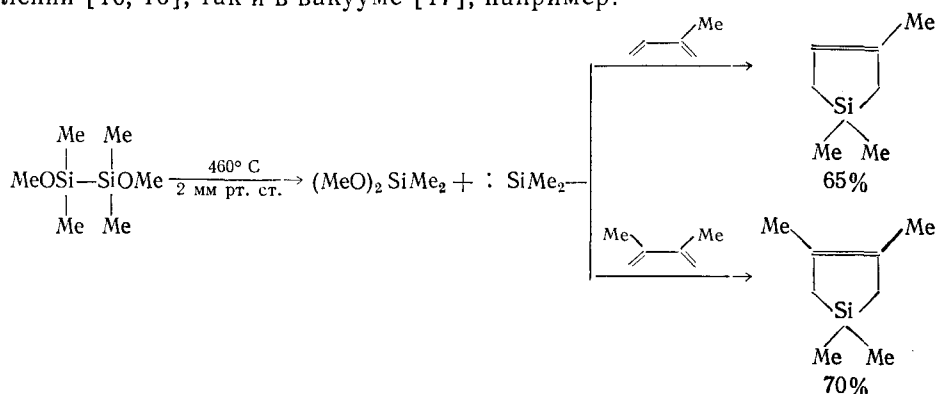
Термическое генерирование :SiCl₂ из гексахлордисилана открыло эффективные пути синтеза простейших непредельных Si-органических гетероциклов — производных силацикло-3-пентена на основе сопряженных диенов [2, 3, 7, 8, 12—14]:



Выходы гетероциклов почти количественные (90—95%). Недавно появилось сообщение [15] о синтезе 1,1-дифтор-1-силацикло-3-пентена газовой фазой пиролизом гексафтордисилана в избытке 1,3-бутадиена:



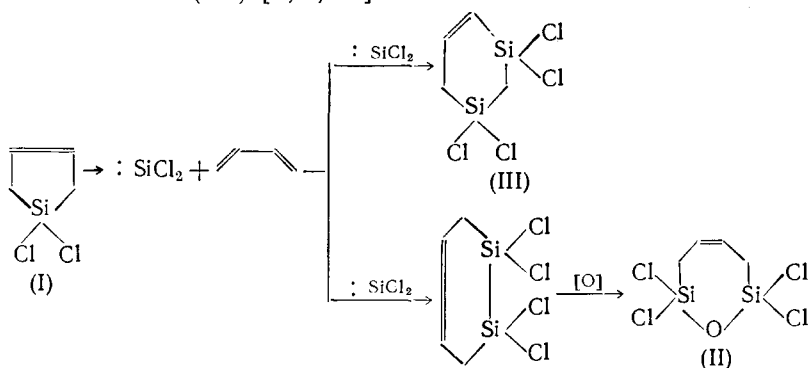
Проведение процесса в проточной системе при времени контакта реагентов 0,01—0,02 с позволило осуществить перехват высокореакционного мономерного $:SiF_2$. Легко протекают в газовой фазе и реакции присоединения диметилсилана, генерируемого термически из 1,2-диметокситетраметилдисилана, к ациклическим 1,3-диенам как при атмосферном давлении [10, 16], так и в вакууме [17], например:



Авторы [17] предполагают согласованное 1,2-присоединение диметилсилана к замещенным 1,3-бутадиенам с последующим раскрытием винилсилациклопропанового кольца.

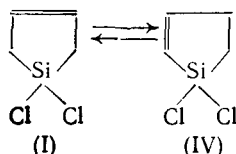
Напротив, полученные доказательства [2, 8, 18—20] ретродиенового термического распада 1,1-дихлор-1-силацикло-3-пентена дают основание полагать, что газозафазное взаимодействие $:SiCl_2$ с 1,3-бутадиенами формально соответствует реакции Дильса — Альдера и, следовательно, протекает по механизму согласованного 1,4-циклоприсоединения.

Способность 1,1-дихлор-1-силацикло-3-пентена (I) генерировать $:SiCl_2$ использована для препаративного высокотемпературного синтеза новых гетероциклов с двумя атомами кремния в кольце: 1,1,3,3-тетрахлор-1,3-дисила-2-оксацикло-5-гептена (II) и 1,1,3,3-тетрахлор-1,3-дисилацикло-4-гексена (III) [2, 8, 21]:



При пиролизе гетероцикла (I) (680°C) выходы (II) и (III) составляют 25 и 45% соответственно. При понижении температуры выходы соединений уменьшаются и при температуре 500°C составляют всего 7 и 3%. Гетероцикл со связью Si—Si, очевидно, неустойчив и в условиях пиролиза превращается в (II).

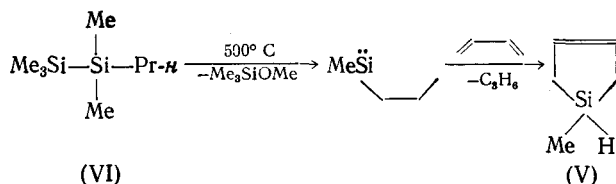
Подробное исследование термических превращений гетероцикла (I) показало, что он способен и к изомеризации в 1,1-дихлор-1-сила-цикло-2-пентен (IV), причем эта реакция является обратимой [12, 22, 23]:



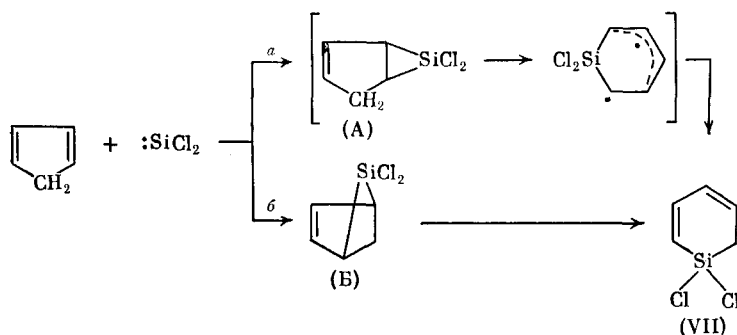
Предложен метод синтеза (IV) путем многократного (5—6 раз) пропускания более доступного его изомера (I) через кварцевый проточный реактор при 540°C [22].

В работах [24, 25] сообщается о генерировании диметилсилилена при вакуумном флеш-пиролизе (750°C , 1 мм рт. ст.) 1,1-диметил-1-сила-цикло-3-пентена.

В этих условиях образуется также изомерный 1-силацикло-2-пентен. Этими же авторами предложен новый источник $:\text{SiMe}_2$ в пиролитических реакциях циклизации — винилдиметил-(*цис*-проп-1-енил)силан [25]. Заслуживает особого внимания синтез гидридпроизводного 1-силацикло-3-пентена (V) через метилпропилсилилен, генерируемый из дисилана (VI) [26]:



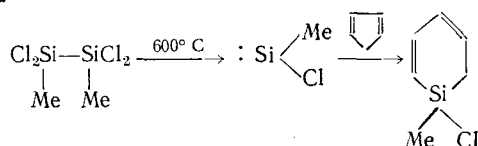
Новым направлением в химии силиленов является исследование реакций их присоединения к циклическим сопряженным системам с выходом к недоступным ранее моноциклическим соединениям кремния. Впервые такая реакция была проведена на примере термического взаимодействия гексахлордисилана с циклопентадиеном [2, 3, 7, 13, 14, 27]. Сопиролиз гексахлордисилана с циклопентадиеном или его димером при температуре 500°C привел к образованию в качестве основного продукта 1,1-дихлор-1-силацикло-2,4-гексадиена (выход до 50%) :



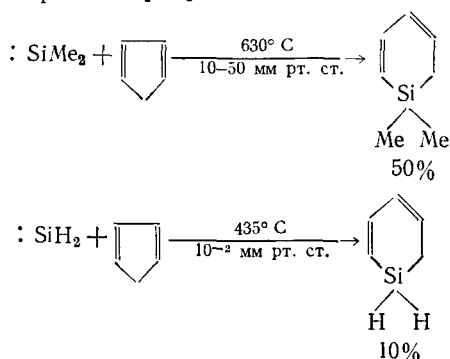
Следует отметить, что получение этого соединения другими методами затруднено, так как это многостадийные синтезы, приводящие к низким выходам (VII) с примесью трудноразделимых изомеров [28]. Можно предположить две альтернативные схемы расширения кольца 5-членного циклического диена: присоединением к нему дихлорсилилена в 1,2- (путь а) или 1,4-положение (путь б). Первый вариант предусматривает образование силациклопропанового интермедиата (A), который

затем перегруппировывается в конечный продукт реакции через бирадикал. Подобный бирадикальный механизм предложен при термической перегруппировке углеводородного аналога [29], а также при изучении газофазного взаимодействия диметилсилилена с цикlopentadiеном [30]. Однако нельзя исключить и возможность 1,4-циклоприсоединения $:\text{SiCl}_2$ к цикlopentadiену, имеющему писоидную закрепленную конформацию. В промежуточном бициклическом соединении (Б) создается достаточно большое напряжение в четырехчленном кольце, в результате чего он может перегруппироваться в конечный продукт — 1,1-дихлорсилацикло-2,4-гексадиен. Возможность термического генерирования дихлорсилилена при пиролизе (VII), доказанная методом «химических ловушек» [31], а также масс-спектрометрическое исследование путей распада этого соединения [32] в некоторой степени подтверждают путь б.

Методика, изложенная в работах [2, 3, 7, 13, 14, 27], неоднократно воспроизводилась [30, 33]. Значительно расширились препаративные возможности предложенного метода, при использовании как ряда иных источников силиленов, так и некоторых других органических циклов с диеновой группировкой. Так, синтезирован 1-метил-1-хлор-1-силацикло-2,4-гексадиен [34]:

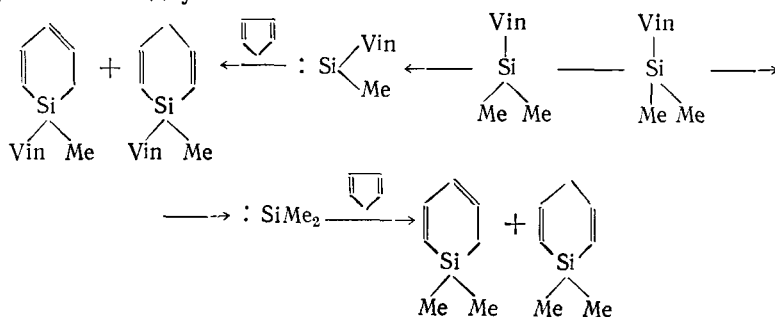


Подобная реакция проведена и в вакууме (650°C , 10^{-2} мм рт. ст.) [35]. Взаимодействие диметилсилилена и незамещенного силилена, генерируемых из соответствующих дисиланов, с цикlopentadiеном привело к образованию силациклогексадиенов с метильными или гидридными заместителями у атома кремния [30]:

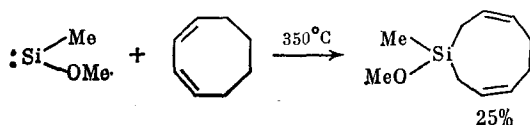


Во всех случаях, кроме последнего, отмечается образование в небольших количествах соответствующих производных силацикло-2,5-гексадиена.

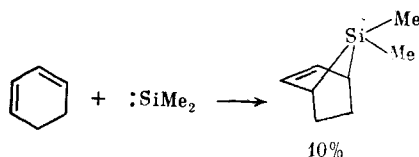
В работе [35] изучен сопирилиз 1,2-дивинил-1,1,2,2-тетраметилдисилана $(\text{VinMe}_2\text{Si})_2$ с цикlopentadiеном (650°C , 10^{-2} мм рт. ст.). В продуктах реакции обнаружены четыре циклических соединения в примерно равных количествах; предполагается неселективный распад органического дисилана по двум схемам:



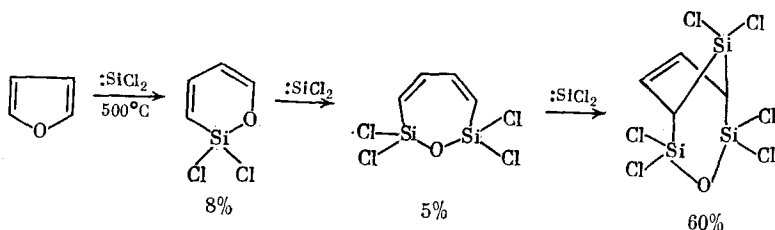
Метилметоксисилилен присоединяется к 1,3-циклооктадиену с образованием несопряженного циклического диена [36]:



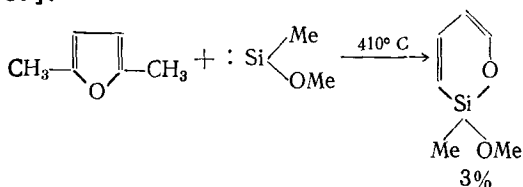
При взаимодействии диметилсилилена с 1,3-циклогексадиеном, напротив, расширения кольца органического диена не наблюдается; с небольшим выходом образуется лишь бициклическое соединение [30]:



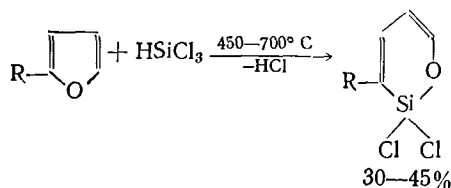
Сложнее протекает взаимодействие дихлорсилилена с фураном. Кислородсодержащий аналог силиациклогекса-2,4-диена — 1,1-дихлор-2-окса-1-силацкло-3,5-гексадиен выделен из реакционной смеси с незначительным выходом [2, 3, 7, 13, 14]. Основным продуктом этой реакции является бициклическое соединение с тремя дихлорсилиленовыми фрагментами:



Пиролитическое взаимодействие метилметоксисилилена с 2,5-диметилфураном также не приводит к направленному образованию шестичленной диеновой системы с фрагментом Si—O. Выход гетероцикла не превышает 3% [37]:



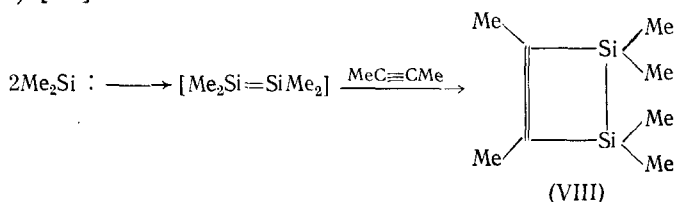
Гетероциклы подобного типа образуются со значительно более высокими выходами при пиролитическом взаимодействии фурана и его α -замещенных с трихлорсиланом. Предложенный способ позволяет получать производные 1-сила-2-оксацкло-3,5-гексадиенов с функциональными заместителями у атома кремния на основе доступных реагентов [8, 38—40]:



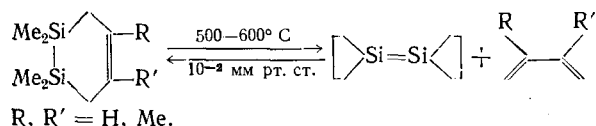
б) Дисилены. Изомеризация дисиленов в силилсилилены

В 1973 г. при изучении газофазной реакции диметилсилилена, генерируемого из диметокситетраметилдисилана, с диметилацетиленом было выделено новое гетероциклическое соединение — перметилдисилацкло-

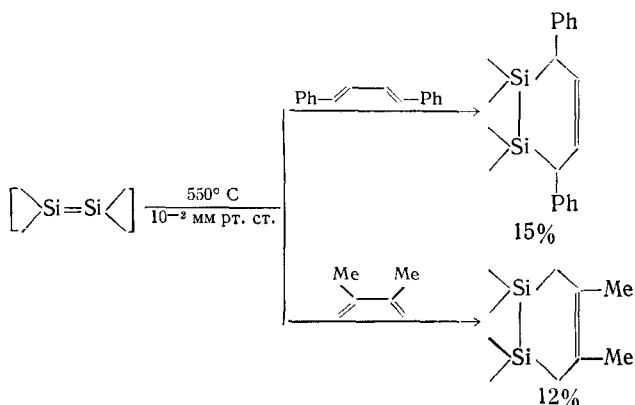
бутен (VIII) [41]:



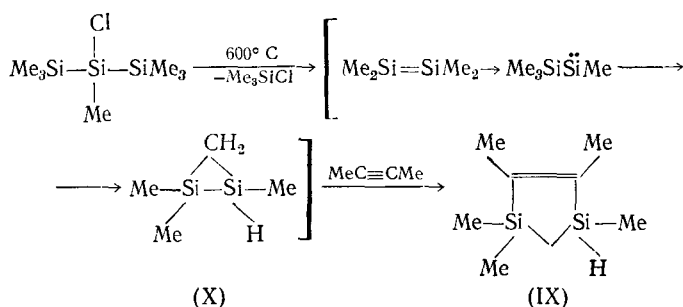
Предложено несколько схем образования (VIII); одна из них включает стадию димеризации $:\text{SiMe}_2$ в дисилен — нестабильный интермедиат с π -связанными атомами кремния [10, 11]. Недавно [42] предложена реакция циклоэлиминирования $[6 \rightarrow 4 + 2]$ тетраметилдисилена при газо-фазном глубоком вакуум-пиролизе 1,2-дисилацикло-4-гексена:



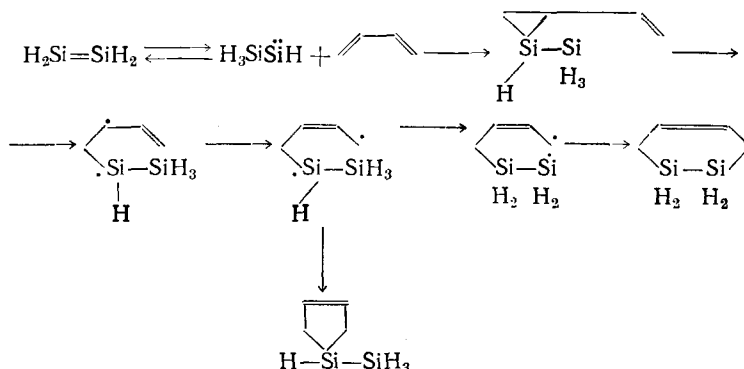
Пиролиз этого соединения в присутствии «перехватчиков» позволил расширить набор гетероциклов вышеуказанной структуры:



Оригинальный путь синтеза непредельных гетероциклических систем с одним или двумя атомами кремния в кольце с участием дисиленов описан в работах [10, 11, 43, 44]. Предложенные схемы получения этих гетероциклов отображают специфическое свойство дисиленов — способность их к изомеризации в силсилсилены в процессе пиролиза. Так, 1,1,2,3,4-пентаметил-1,3-дисилациклопентен (IX) синтезирован сотермоллизом различных источников тетраметилдисилена (1-фенил-2,3-бензо-7,7,8,8-тетраметил-7,8-дисилабицикло[2,2,2]окта-2,5-диена [10, 11], 2-хлоргептаметилтрисилана [43]) в присутствии диметилацетилена с выходом 25—28%. Авторы рассматривают гетероцикл (IX) как формальный продукт внедрения алкина по связи $\text{Si}-\text{Si}$ промежуточно образующегося дисилациклопропана (X). При этом постулируется изомеризация тетраметилдисилена в метилтриметилсилилсиленил [43]:

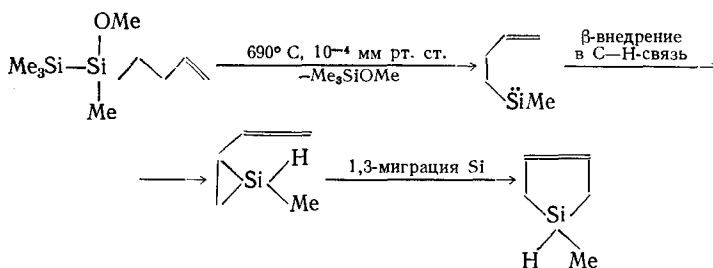


Гетероциклические соединения с эндо- и экзоциклической связью Si—Si в соотношении 1:1 получены термическим взаимодействием бутадиена с трисиланом, который способен, по-видимому, при пиролизе генерировать не только :SiH₃, но и продукт его рекомбинации с дальнейшей изомеризацией в силилсилилен [44]:

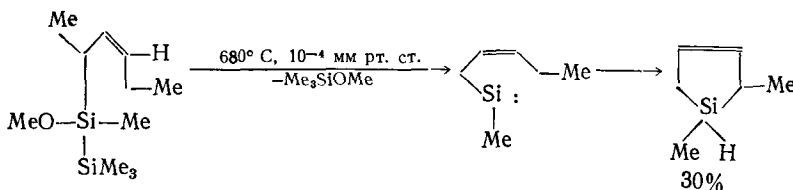


в) Внутримолекулярные реакции силilenов

В последние несколько лет начало развиваться новое направление в высокотемпературной химии органических силilenов, связанное с исследованием их внутримолекулярных превращений. Предложен метод внутримолекулярного перехвата силilenов, идея которого состоит в том, что роль химической ловушки выполняет сам источник генерирования. В целях ограничения вклада межмолекулярных реакций и вторичных процессов при генерировании таких силilenов их изучение проводят в высоком вакууме. Некоторые из подобных реакций можно рассматривать как методы синтеза непредельных Si-содержащих гетероциклических структур. Так, установлено [45], что 3-бутенилметилсилilen, термически генерируемый из 1-(3-бутенил)-1-метокситетраметилдисилана, циклизуется в 1-метил-1-силацикло-3-пентен с выходом 56%:

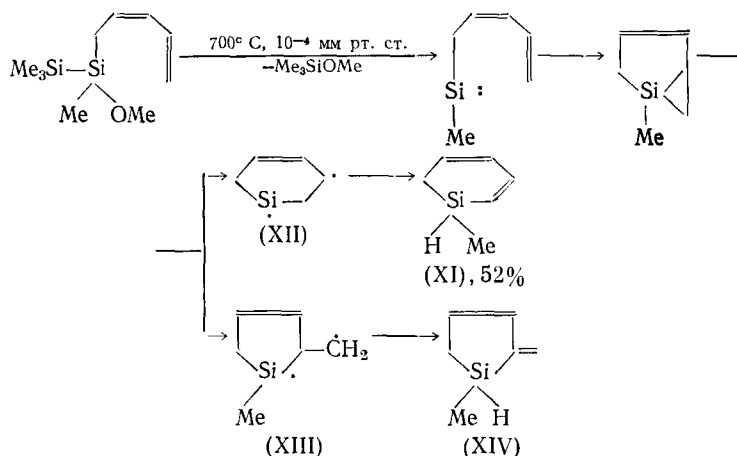


Этот же гетероцикл с хорошим выходом был получен и из другого источника 3-бутенилметилсилilена — бутенилметилдихлорсилана при его взаимодействии с атомами щелочных металлов (K/Na) в газовой фазе (проточная система, температура $300\text{--}340^\circ\text{C}$, давление 10^{-4} мм рт. ст. соотношение K/Na=7/1) [46]. При внутримолекулярной реакции другого алкенилсилана, метил-4-(2-пентенил)силilена, образуется 1,2-диметил-1-силацикло-3-пентен [45]:

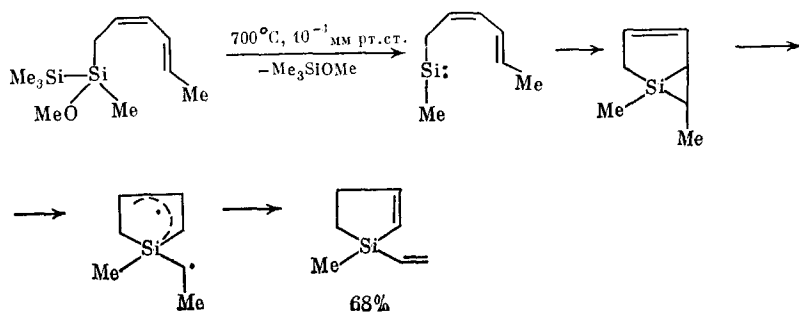


Шестичленный гетероцикл с диеновой группировкой — 1-метил-1-силацикло-2,4-гексадиен (XI) является основным продуктом внутримолеку-

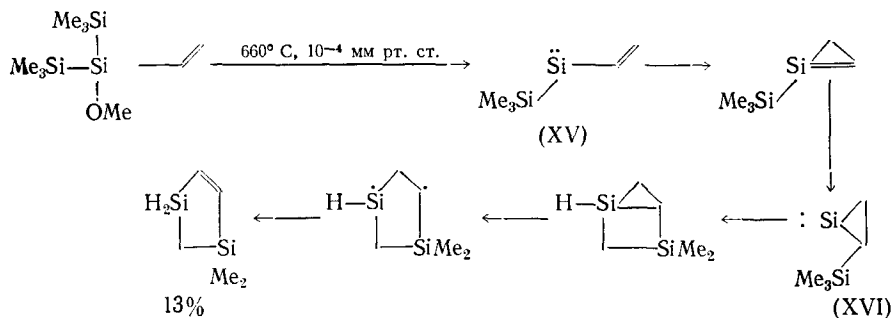
лярных превращений метил-5-(1,3-пентадиенил)силилена [45]. Последний претерпевает внутримолекулярное π -присоединение к концевой двойной связи с последующим образованием бирадикалов (XII) и (XIII), дальнейшие превращения которых приводят к конечным продуктам реакции (XI) и (XIV). 2-Метилен-1-метилсилациклопентен (XIV) выделен с выходом 13%:



Пиролиз метилзамещенного гексадиенилдисилана можно рассматривать как термический метод получения 1-метил-1-винил-1-силацикло-2-пентена [45]:

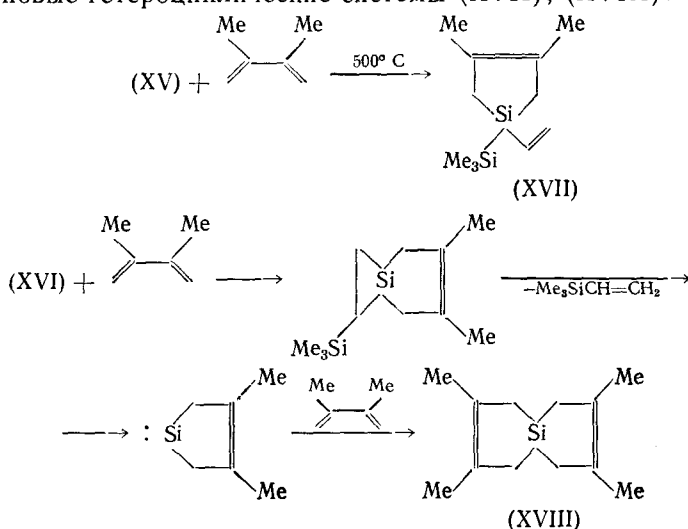


Очень интересная винилсилиленовая внутримолекулярная перегруппировка была обнаружена при вакуумном пиролизе 2-метокси-2-винилгексаметилтрисилана [47]. Впервые высказаны предположения о возможности существования силациклопропанилидена как интермедиата и с его участием предложена схема получения 1,1-диметил-1,3-дсилацикло-4-пентена:



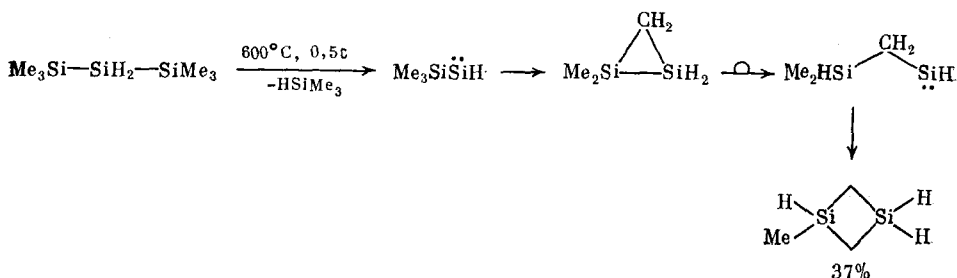
Существование промежуточных интермедиатов (XV), (XVI) подтверждено реакцией исходного трисилана с диметилбутadiеном, при этом по-

лучены и новые гетероциклические системы (XVII), (XVIII):



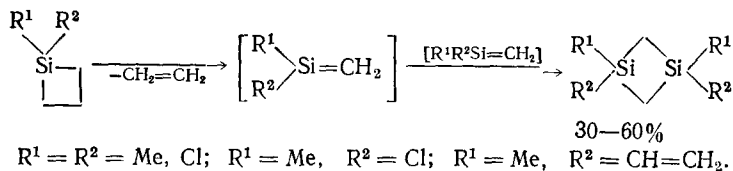
При увеличении избытка диметилбутадиена выход спиропродукта (XVIII) увеличивается. При соотношении диен-трисилан 3:1 он составляет 20%, при соотношении 8:1 — 44%. Выход гетероцикла (XVII) в обоих случаях не превышает 8%.

Обнаруженную недавно интересную новую внутримолекулярную термическую перегруппировку α -силилсилиленов [48] при пиролизе 1,1,1,3,3,3-гексаметилтрисилана можно рассматривать как метод синтеза 1-метил-1,3-дисиалациклобутана:



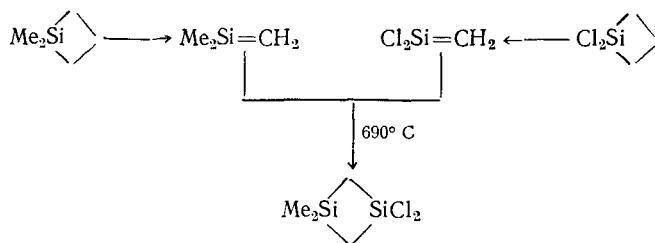
2. Синтез с участием силаалкенов

Систематическое исследование процессов пиролиза моносилациклобутанов с различными заместителями у атома кремния привело к открытию интересной высокоселективной реакции [4→2+2] термоциклоэлиминирования, протекающей с образованием дисилациклобутанов [49—51]. Установлен мономолекулярный механизм распада исходных силациклических соединений на этилен и нестабильный интермедиат с ненасыщенной связью у атома кремния — силаалкен (силен), стабилизация которого циклодимеризацией приводит к образованию дисилациклобутанов [51—53]:

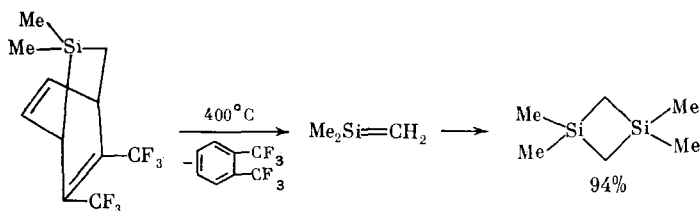


Реакция проходит в атмосфере инертного газа или при пониженном давлении в проточных (полая или наполненная теплоносителем трубка) или статических (кварцевая ампула) реакторах. В общем случае пиролиз моносилациклобутанов является относительно простым и удобным спо-

способом синтеза 1,3-дисициклобутанов, в особенности таких, получение которых другими методами затруднено. В химии Si-органических соединений метод неоднократно использовался с препаративной целью, например, для синтеза труднодоступных тетрахлор-1,3-дисициклобутанов [50—51], а также его производных со смешанными заместителями у атомов кремния [54]:

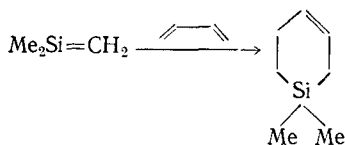


Предложен [55] и другой высокоселективный метод получения тетраметил-1,3-дисициклобутана при генерировании диметилсилена пиролизом 2,3-бис-(трифторметил)-7,7-диметил-7-силабицикло-[2,2,2]окта-2,5-диена:

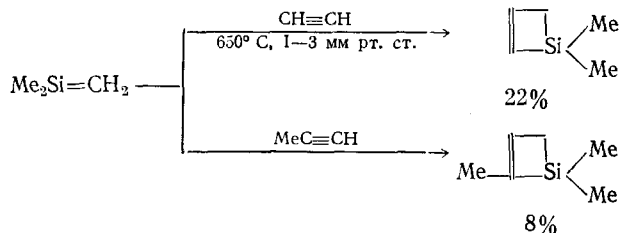


Получить высокий выход целевого продукта удалось лишь при термолизе исходного соединения в токе циклогексана. В отсутствие газа-носителя выход гетероцикла составил лишь 4%.

Применение метода химических ловушек позволило использовать свойства силанолефинов как прекрасных диенофилов для синтеза Si-содержащих непредельных гетероциклов. При пиролизе диметилсилациклобутана в присутствии трехкратного избытка бутадиена был получен 1,1-диметил-1-силацикло-3-гексен с выходом 65%. В этих условиях реакции образование тетраметилдисициклобутана полностью подавлялось [51]:

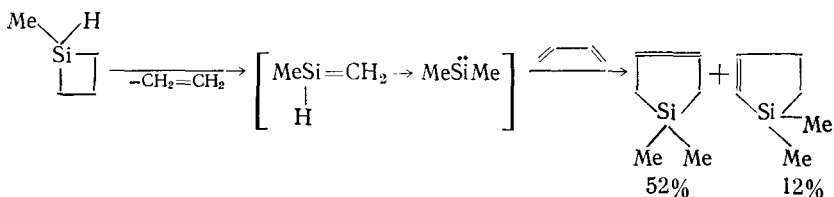


При использовании того же источника генерирования диметилсилаолефина в реакции с алкинами были выделены производные силациклобутена [56]:

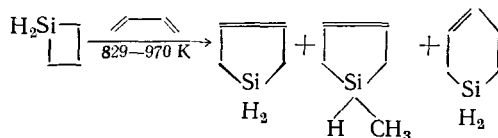


Весьма полезной в синтетическом плане оказалась еще одна реакция силанолефинов — их термически индуцированная изомеризация в силилены. Так, при исследовании сопирилиза 1-метил-1-силациклобутана с бутадиеном было установлено, что основным продуктом реакции является 1,1-диметилсилациклопентен (смесь изомеров), что позволило авторам

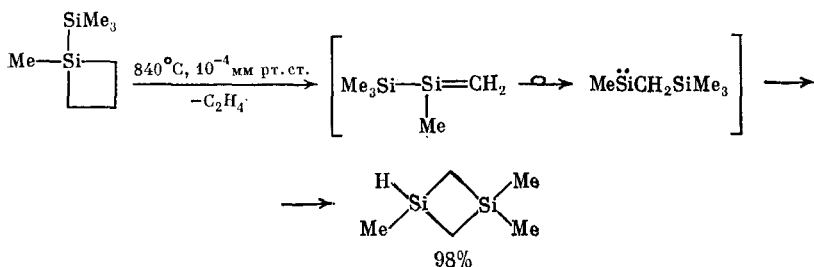
предложить схему их образования через изомеризацию интермедиатов [57, 58]:



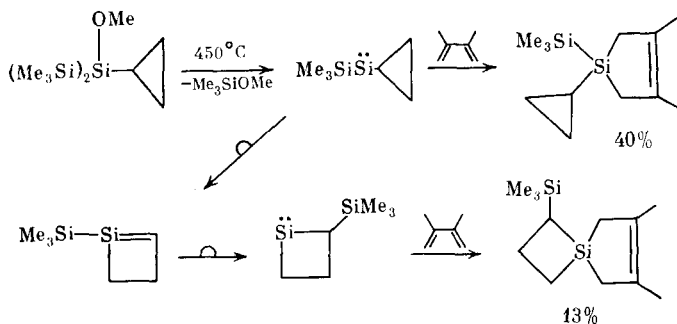
При изучении пиролиза силациклобутана в присутствии химического «перехватчика» интермедиатов в высоковакуумной проточной системе были идентифицированы три гетероциклических соединения — продукты реакции силена, метилсилена и силолефина с бутадиеном [59]:



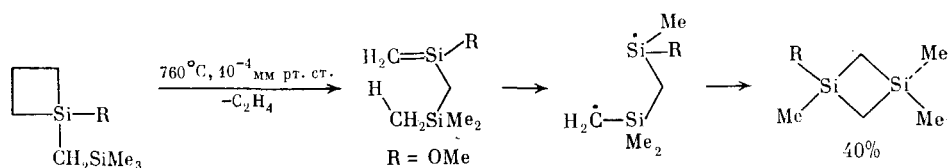
Образование с количественным выходом 1,1,3-триметил-1,3-дисиляциклобутана из 1-метил-1-(триметилсиллил)-1-силациклобутана в условиях вакуумного импульсного пиролиза также можно рассматривать через силен-силиленовую перегруппировку [60]:



Характерно, что сопирилиз 2-циклопропил-2-метоксигексаметилтрисилана в присутствии 6-кратного избытка 2,3-диметилбутадиена привел к главному продукту реакции по обычной «силиленовой» схеме — замещенному силациклопентену. Образование же спиропродукта авторы связывают со сложной силлен-силен-силиленовой перегруппировкой, представленной на схеме [61]:

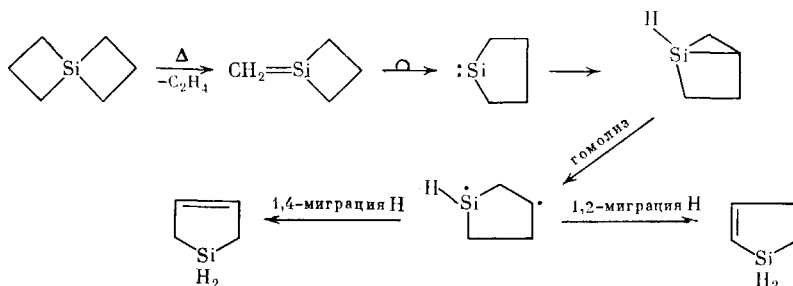


На примере термических превращений некоторых силлилпроизводных силациклобутана недавно предложена [62] еще одна новая перегруппировка силена, на основе которой получены метилзамещенные 1,3-дисиляциклобутаны с метоксигруппой у кремния:



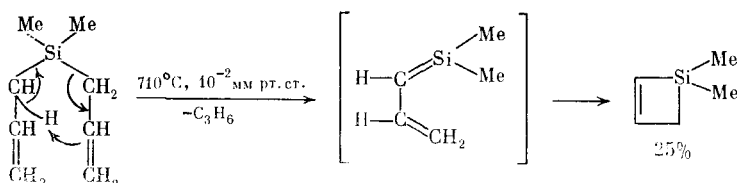
Процесс заключается в выбросе этилена из исходного соединения с образованием промежуточного силена, последующим 1,5-сдвигом в нем водорода и дальнейшей рекомбинацией 1,4-радикала.

Теоретический интерес представляет и термический распад в вакууме силаспиро[3,3]гептана [62, 63]. Основными продуктами этой реакции являются 1-силациклопентены. Возможно, что первичной стадией этого процесса является образование силациклического силена с его последующей перегруппировкой в силилен, дальнейшие превращения которого приведены на схеме:

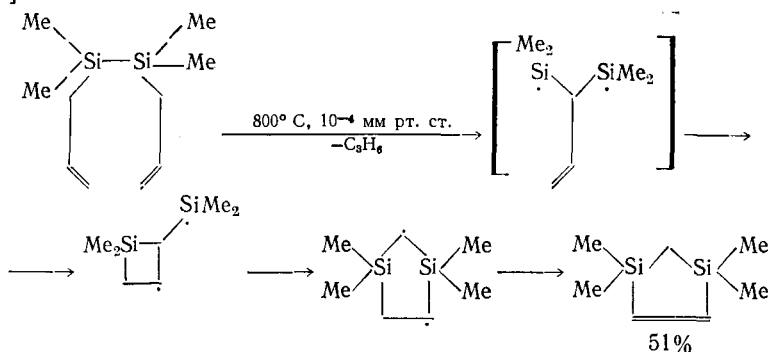


3. Синтез с участием силадиенов

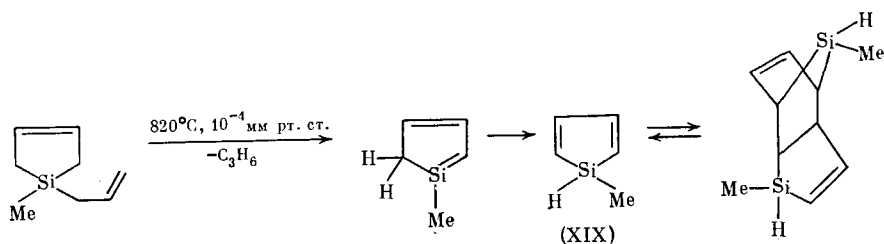
В 1978 г. [64] был предложен простой одностадийный метод синтеза 1,1-диметил-1-силациклобутена в условиях вакуумного пиролиза диметилдиаллилсилана. Авторы предположили оригинальную схему образования гетероцикла, включающую генерирование нестабильного соединения с ненасыщенной связью у атома кремния и диеновой группировкой (1-сила-1,3-бутадиена) при ретроеновом элиминировании пропилена из исходного соединения с последующей циклизацией интермедиата:



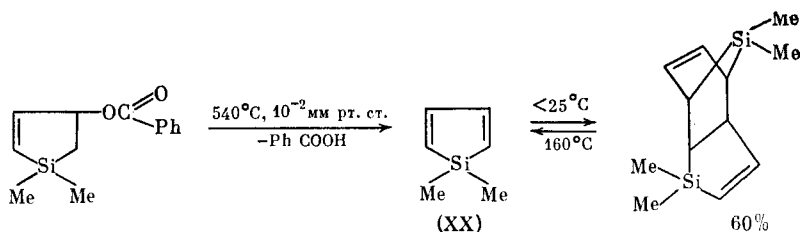
В дальнейшем подобная схема была широко использована [65—69] для оригинальных синтезов Si-содержащих гетероциклов, в том числе и моноциклических [65—67]. Так, при пиролизе 1,2-диаллил-1,1,2,2-тетраметил-1,2-дисилана был получен 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисиладипентен [65]:



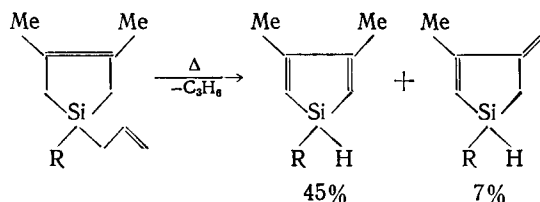
Предложен путь к синтезу метилзамещенного 1-силациклопента-2,4-диена (XIX) при вакуумном пиролизе 1-аллил-1-метил-1-силацикло-3-пентена [66,67]:



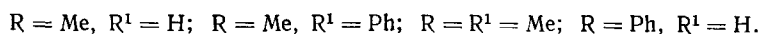
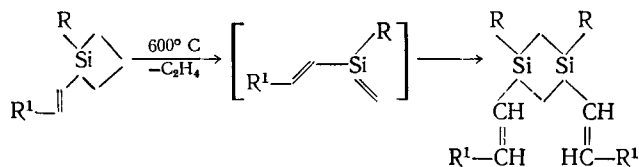
Гетероцикл (XIX) не выделен в чистом виде, но его димер получен с выходом 74%. Термолиз димера при 150°С приводит к образованию (XIX), который дает аддукт с маленовым ангидридом. 1,1-диметил-1-силациклопентадиен (XX) синтезирован вакуумным пиролизом 4-бензосилокси-1,1-диметил-1-силацикло-2-пентена [70]:



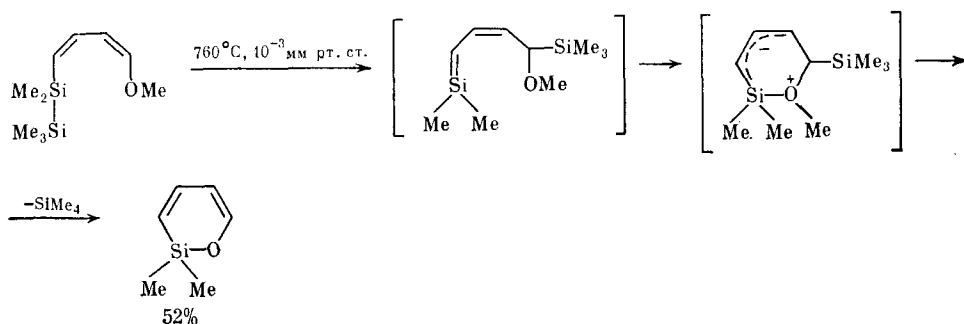
В отсутствие перехватчика (XX) димеризуется при комнатной температуре, но может быть регенерирован при термолизе димера. В 1986 г. группе французских исследователей [71] удалось получить первый стабильный C-метилзамещенный 1-силациклопентадиен, содержащий Si—H-связь:



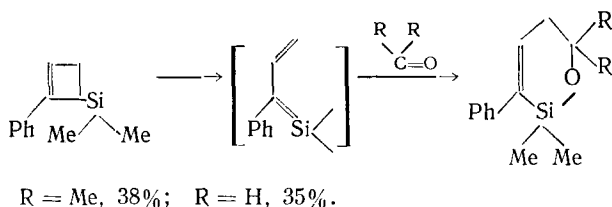
Известны также примеры термических превращений некоторых винилзамещенных у кремния силациклобутанов, протекающих через гетеродиен-1,3 с выходом к дивинилпроизводным дисилациклобутана [72]:



С участием силациенов оказался возможным и термический синтез некоторых кислородсодержащих гетероциклов кремния. Интересный вариант синтеза 2,2-диметил-1-окса-2-силациклогексадиена описан в работе [73]. Схема вакуумного пиролиза пентаметилдисиланового производного бутадиена-1,3 включает генерирование силациенового интермедиата с последующим элиминированием тетраметилсилана:



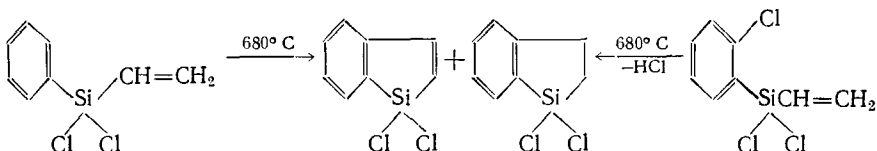
Сопиролиз 1,1-диметил-2-фенил-1-сила-2-циклобутена с ацетоном или формальдегидом в газовой фазе также приводит к образованию гетероциклов с фрагментом Si—O [74]. Авторы предлагают промежуточное образование силадиенового интермедиата (XXI):



III. БИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

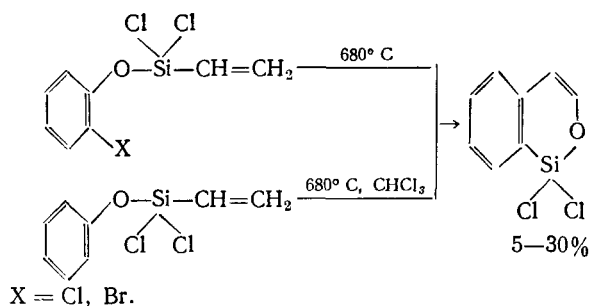
1. Бициклы с одним атомом кремния в кольце

Термический метод оказался весьма плодотворным для получения бициклических гетероциклических систем с атомами кремния в кольце. Впервые 1,1-дихлор-1-силаинден одновременно с 1,1-дихлор-1-силаинданом был синтезирован с небольшим выходом внутримолекулярной термической циклизацией винилфенилдихлорсилана [8, 14, 75]:

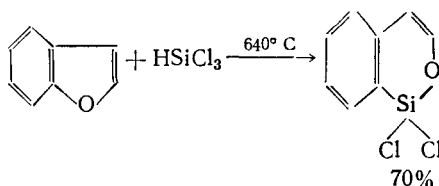


Образование гетероциклов можно объяснить протеканием последовательно двух реакций: внутримолекулярного термического алкилирования исходного соединения в предельный гетероцикл — 1,1-дихлор-1-силаиндан и его последующего термического дегидрирования. Подобным образом протекает и внутримолекулярное дигидрохлорирование *о*-хлорфенилвинилдихлорсилана [8, 75]. Пиролиз винилфенилдихлорсилана в присутствии галогензамещенных углеводородов (хлороформа, хлористого метилена, хлорпроизводных этилена и гексахлорэтана) привел к увеличению выхода 1,1-дихлор-1-силаиндена до 30%, причем значительно возросла селективность процесса — предельный аналог не обнаружен, к тому же температура реакционной зоны была снижена до 520—550° [8, 76]. К такому же положительному результату привел и сопиролиз *о*-хлорфенилвинилдихлорсилана в присутствии другого инициатора — гексахлордисилана [8]. Используя тот же принцип пиролитического синтеза, что и при получении 1,1-дихлор-1-силаиндена, можно циклизовать

и ряд кремнийорганических соединений, в которых имеется фрагмент Si—O:

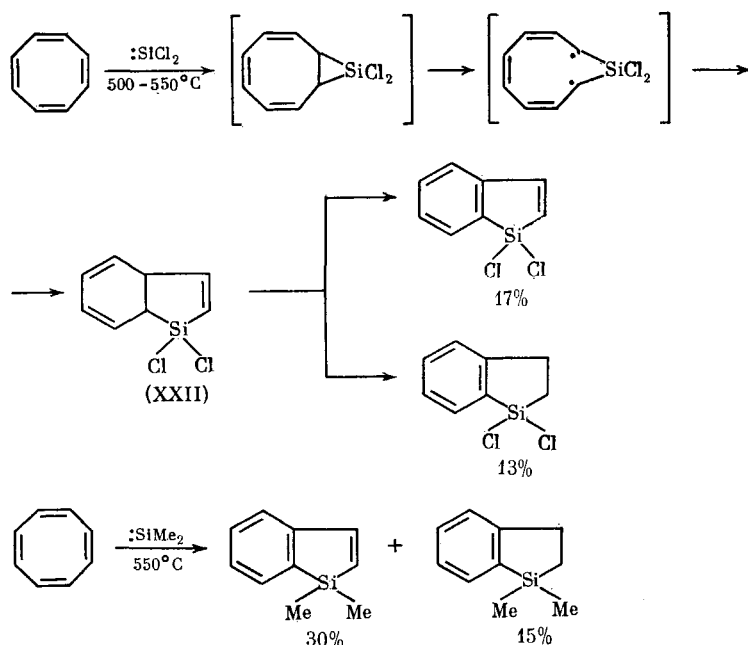


1,1-Дихлор-2-окса-1-сила-1,2-дигидронафталин может быть получен и при термическом расширении кольца бензофурана в присутствии трихлорсилана [8, 38—40]:



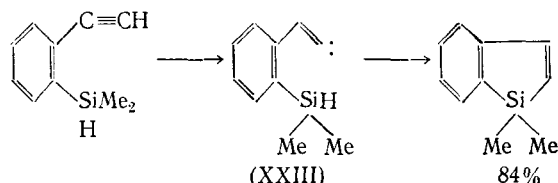
Высокий выход целевого соединения, доступность сырья позволяют рассматривать эту реакцию как препаративный метод синтеза оксasilaдигидронафталина.

Другой метод синтеза гетероциклических структур 1-силаиндена и 1-силаиндана — пиролитическое взаимодействие циклооктатетраена с гексахлордисуланом [2, 8, 14, 78] и 1,2-диметокси-1,1,2,2-тетраметилдисуланом [79], которые являются источниками дихлор- и диметилсилилена в газовой фазе. Предположительно, продукт 1,2-присоединения изомеризуется в гетероцикл (XXII), который при высоких температурах подвергается ароматизации:

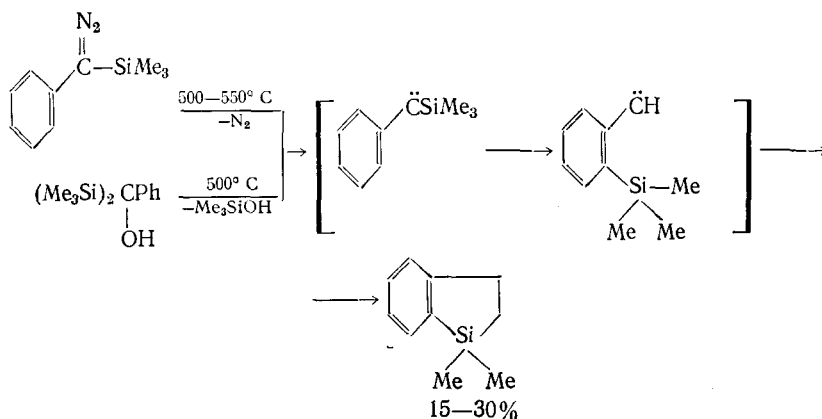


Наконец, в работах [80—83] для синтеза 1,1-диметилпроизводных силаиндена и силаиндана использованы и специфические свойства некоторых

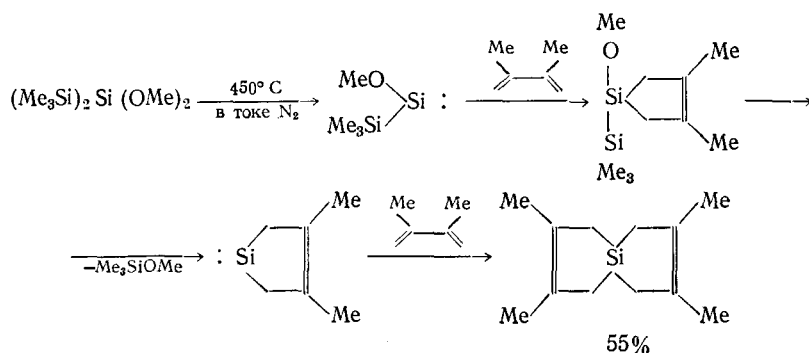
фенилсилилкарбенов, образующихся в процессе пиролиза из ряда фенилзамещенных Si-органических соединений. В этом плане оригинальна недавняя работа [80] по исследованию вакуумного пиролиза *o*-диметил-силилфенилацетилена. Предложенная авторами схема получения 1,1-диметил-1-силаиндена в этой реакции включает термически индуцированную ацетиленвинилиденовую перегруппировку исходного соединения в карбен (XXIII) с последующим внедрением образующегося интермедиата и связь Si—H. Заслуживает особого внимания высокий выход гетероцикла:



В ряде работ [81—83] приведены аргументированные доказательства образования 1,1-диметил-1-силаиндена через внутримолекулярные превращения фенилтриметилсилилкарбена. Источниками генерирования этого α -силилкарбена являются фенилтриметилсилилдиазометан [81, 82] и 1,1-бис-(триметилсилил)фенилметанол [83]:

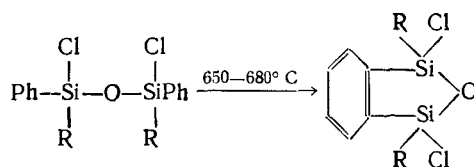


Препаративным методом получения 5-силаспиро[4,4]нона-2,7-диена может служить сопирилиз 2,2-диметоксигексаметилтрисилана в присутствии избытка диметил-1,3-бутадиена по схеме [84]:



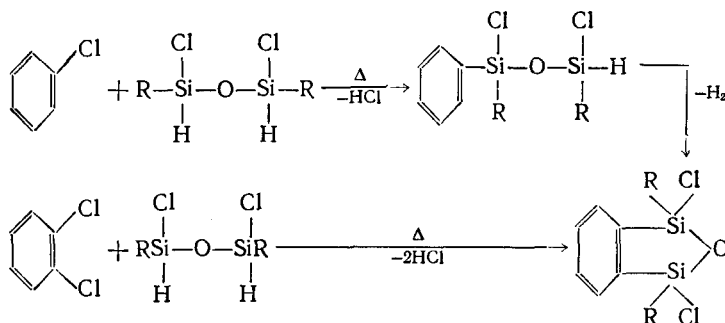
2. Бициклы с двумя атомами кремния в кольце

Изучение пиролитических превращений различных Si-замещенных 1,3-дифенилдиоксанов привело к открытию новой реакции внутримолекулярной циклизации с элиминированием молекулы бензола [85—87]:



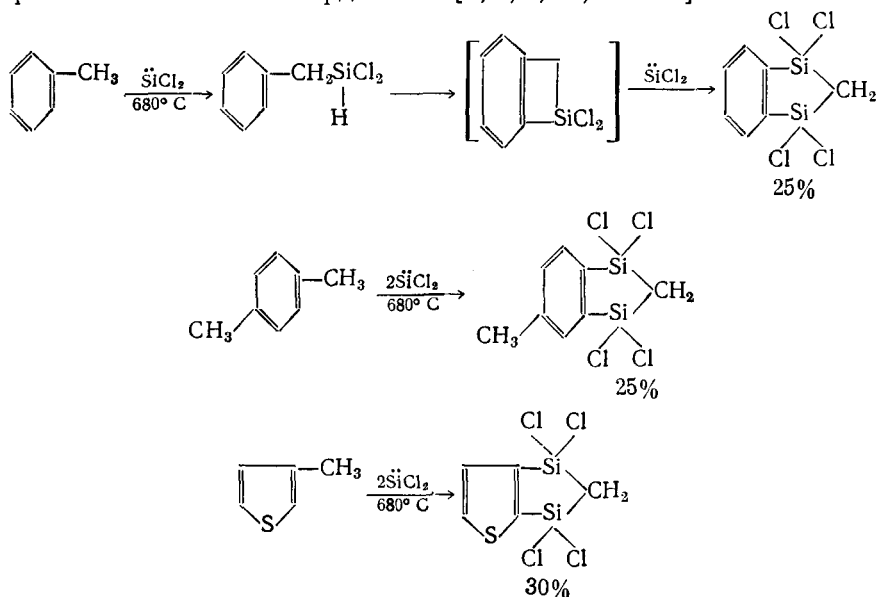
R = Me, Ph, H.

Представители нового класса кремниевых гетероциклов — производные 2-окса-1,3-дисилайндана получены в этой реакции с выходом 20%. Возврат исходных дисилоксанов составляет 50%. Подобного рода гетероциклы образуются и по двухступенчатой схеме — газофазной соконденсацией хлорбензола или *o*-дихлорбензола с органоидигидродисилоксанами и последующей внутримолекулярной циклизацией образующегося гидриддисилоксана [87, 88]:



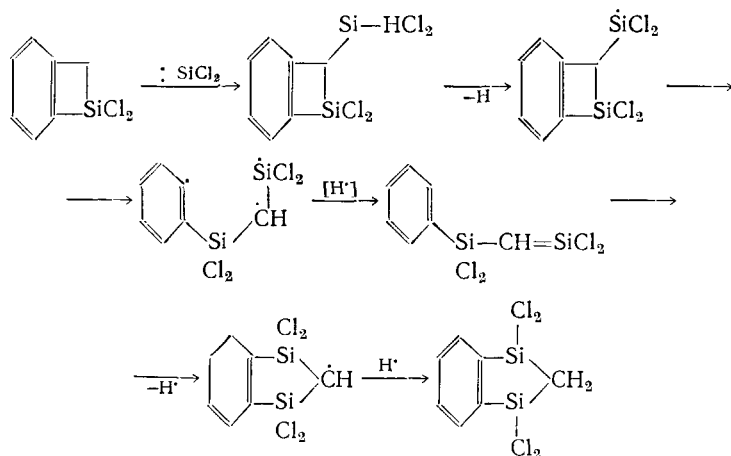
R — алкил, арил, Cl.

Образование гетероциклических структур с дисилметиленовой группировкой оказалось возможным при термическом взаимодействии ряда метилзамещенных ароматических углеводородов с таким источником дихлорсилена как гексахлордисилан [2, 3, 8, 14, 89—91]:



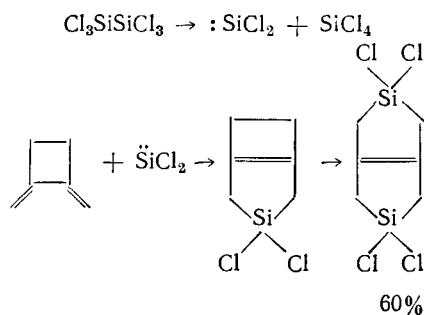
Соединения со связью Si—Si не обнаружены. Возможно, что в этой реакции в первую очередь реализуются условия для циклизации первичного продукта внедрения :SiCl₂ в бензосилациклобутен. Следующая стадия формально представляет собой внедрение :SiCl₂ в связь C_{ар}—C_{алк} напряженного четырехчленного кольца. Учитывая известные в литературе данные о внедрении карбенов по бензильной связи углерод—водород [92], можно предположить, что и здесь имеет место такое же вне-

дрение аналога карбена с последующим отщеплением силильного атома водорода. В дальнейшем ослабленная связь $C_{ар}-C_{алк}$ в молекуле напряженного силиациклобутена разрывается, а возникающая структура претерпевает внутримолекулярное присоединение по двойной связи:



Образование 1,1,3,3-тетрахлор-1,3-дисилайндана при взаимодействии бензильдихлорсилана с гексахлордисиланом в изученных условиях подтверждено экспериментально [91].

Описан еще один путь к образованию гетероциклических структур с двумя атомами кремния [93, 94]. Использование 1,2-диметиленциклобутана в качестве акцептора дихлорсилилена позволило синтезировать новый неопределенный гетероцикл — 3,3,7,7-тетрахлор-3,7-дисилабицикло-[3,3,0]окт-1(5)-ен:



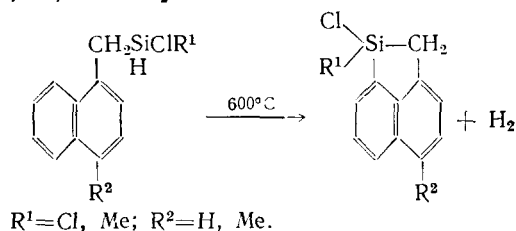
Высокая селективность реакции позволяет допустить, что первичный продукт присоединения $:SiCl_2$ к сопряженной системе двойных связей исходного соединения сразу же претерпевает внедрение еще одной карбеноидной частицы по связи $C_{алк}-C_{алк}$ напряженного циклобутенового кольца промежуточного гетероцикла.

IV. ТРИ- И ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ

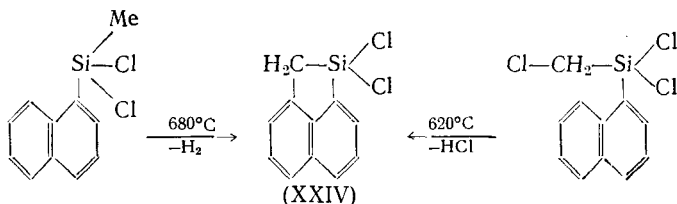
1. Реакции гомолитической *пери*-циклизации производных нафталина

Повышенная реакционная способность *пери*-атома водорода в α -замещенных нафталина, имеющих необходимый для циклизации структурный фрагмент, вызванная его пространственным взаимодействием с объемистыми заместителями в α -положении, позволила осуществить целенаправленный синтез многих новых классов кремнийфункциональных три- и полициклических систем с одним или двумя атомами кремния в кольце. Впервые этот принцип был применен для получения новой трициклической структуры — 1,1-дихлор-1-силааценафтена (XXIV) и его

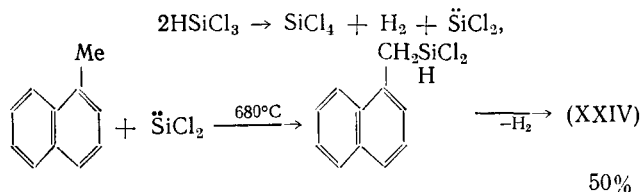
производных [8, 14, 95—99]:



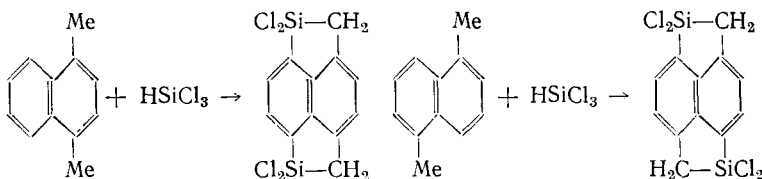
В ряде работ [8, 14, 97] было установлено, что внутримолекулярная циклизация с образованием 1,1-дихлор-1-силааценафта может проходить не только по связи Si—H, но и по связям C—H и C—Cl, но с меньшим выходом гетероциклического соединения:



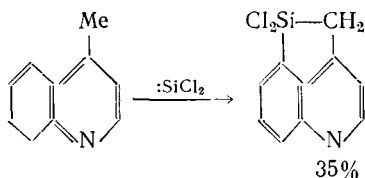
В 1963 году была открыта [100] необычная реакция термической циклизации при взаимодействии α -метилнафталина с трихлорсиланом, которая также привела к синтезу 1,1-дихлор-1-силааценафта (XXIV). Было установлено, что эта реакция протекает через внедрение $:\text{SiCl}_2$, образующегося при пиролизе трихлорсилана [2, 101], в связь C—H метильного заместителя с последующей внутримолекулярной дегидроциклизацией α -дихлорсилилметилзамещенного нафталина [2, 8, 96, 101]:



Значительная селективность этого взаимодействия, высокий выход (XXIV) и доступность исходных реагентов стимулировали развитие метода высокотемпературной *пери*-циклизации производных нафталина в присутствии трихлорсилана. Распространение указанной реакции на 1,4- и 1,5-диметилнафталины позволило синтезировать тетрациклические соединения с двумя мостиками, содержащими кремний — соответствующие тетрахлордисилапирацены [14, 96, 98]:

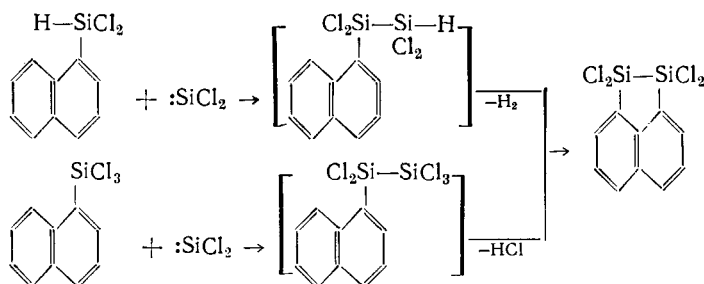


Термическое взаимодействие 4-метилхинолина с трихлорсиланом привело к синтезу гетероцикла, содержащего в циклической системе атомы кремния и азота — 1,1-дихлор-1-сила-5-азааценафта [102, 103]:

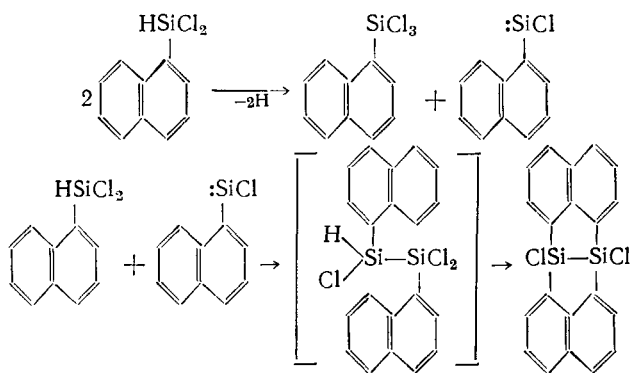


Чрезвычайно интересным в синтетическом плане представляется полу-

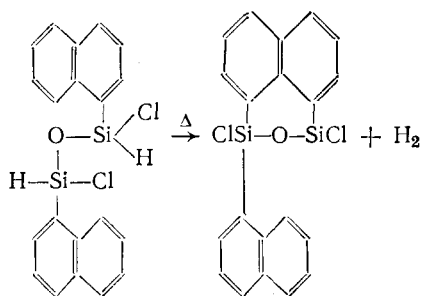
чение трициклической системы 1,1,2,2-тетрахлор-1,2-дисилааценафтена с весьма устойчивой внутрициклической связью Si—Si. Это соединение было синтезировано при газофазном сопиролизе α -нафтилдихлорсилана или α -нафтилтрихлорсилана в смеси с трихлорсиланом [9, 14, 95, 101]. Реакция в этом случае протекает через внедрение дихлорсилилена в связь Si—H и даже Si—Cl соответствующих α -нафтилхлорсиланов:



Газофазный пиролиз α -нафтилдихлорсилана в отсутствие трихлорсилана привел к образованию еще одной гетероциклической системы с внутрициклической связью Si—Si, не имеющей углеводородных аналогов — бис-(1,8-нафтилен)дихлордисилана [2, 14, 104, 105]. Наиболее вероятной представляется «силиленовая» схема образования этого гетероцикла, предполагающая внедрение промежуточно образующегося α -нафтилхлорсилилена в связь Si—H исходного соединения:

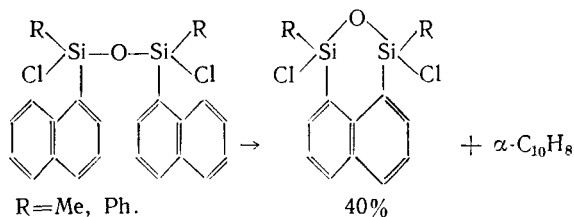


Возможность *пери*-циклизации промежуточного продукта внедрения подтверждена синтезом бис-(1,8-нафтилен)-1,3-дихлордисилоксана внутримолекулярным дегидрированием соответствующего симметричного дисилоксана [2, 14, 87, 106]:

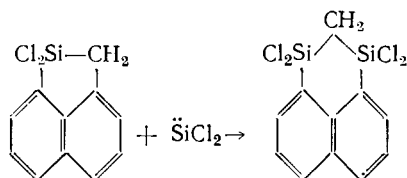


Препаративный интерес вызывают и другие термические превращения симметричных дисилоксанов с α -нафтильными радикалами. При пиролизе в газовой фазе этих соединений элиминируется нафталин и образуются представители нового класса гетероциклов кремния — органо-

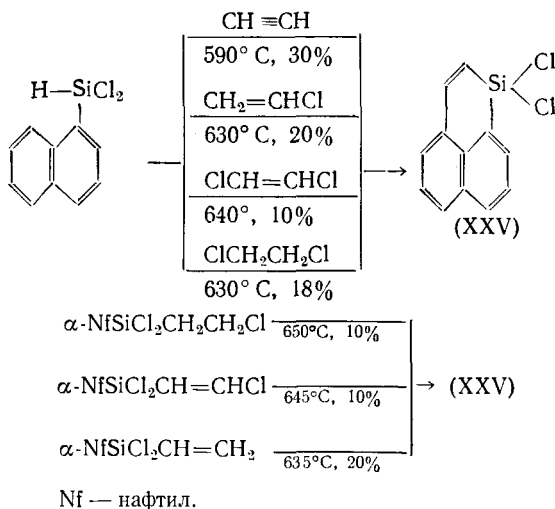
хлорпроизводные 1,3-дисила-2-оксафеналана [2, 14, 87, 107]:



Подобные дисилафеналановые структуры, где атомы кремния соединены в шестичленный гетероцикл через метиленовый мостик получены при термическом взаимодействии 1,1-дихлор-1-силааценафтена с трихлорсиланом. Формально образование 1,1,3,3-тетрахлор-1,3-дисилафеналана может быть представлено как внедрение $:\text{SiCl}_2$ в связь $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$ [2, 14, 101]:

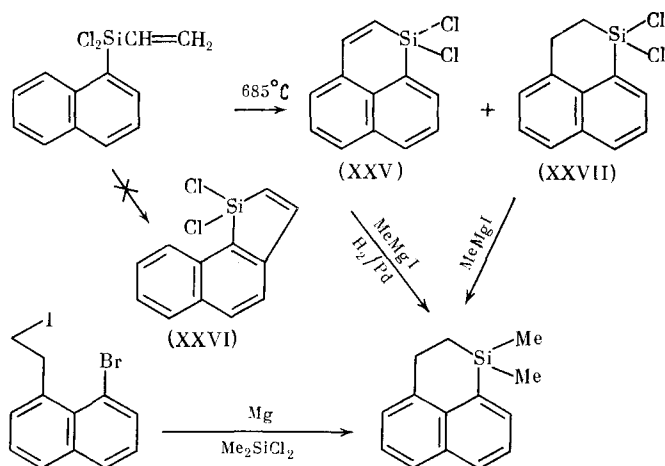


Подвижность атома водорода в *пери*-положении α -замещенных нафталина позволила осуществить и ряд других термических реакций, направленных на получение новой трициклической системы 1,1-дихлор-1-силафеналена (XXV), где атом кремния включен в неопределенный шестичленный цикл [95, 108, 109]. Общими для этих реакций является наличие в исходных реагентах, с одной стороны, α -нафтилдихлорсилильной группировки и, с другой, фрагмента из двух углеродных атомов, необходимого для создания мостика между атомом кремния и углеродом C(8) нафталина:

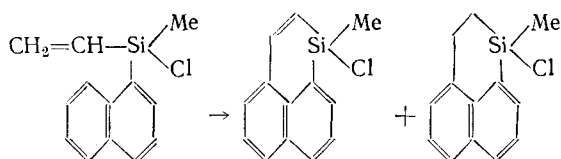


Несколько позже было предпринято детальное исследование продуктов пиролиза винил(α -нафтил)дихлорсилана [110]. Авторы сомневались в правильности предположения о структуре соединения (XXV) как продукта *пери*-циклизации. На основании литературных и собственных данных о невозможности получения стабильного углеводородного аналога — α -галогенпроизводного феналена было высказано предположение о термической нестабильности 1,1-дихлор-1-силафеналена и, следовательно, об образовании в исследуемой пиролитической реакции его структурного изомера — гетероцикла (XXVI). Однако при пиролизе ви-

нил(α -нафтил)дихлорсилана было выделено два гетероцикла (XXV) и (XXVII). Их структуры подтверждены встречным синтезом 1,1-диметил-1-силафеналана:

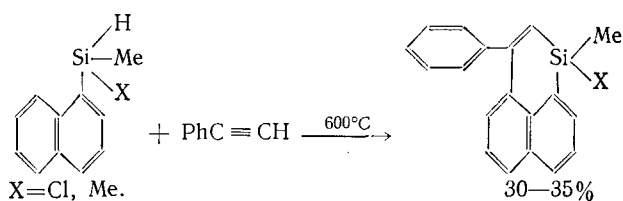


Признав таким образом, что пиролиз винил(α -нафтил)дихлорсилана — это наилучший путь к синтезу гетероцикла (XXV), авторы синтезировали по этому методу и 1-метил-1-хлор-1-силафенален в смеси с его предельным аналогом:



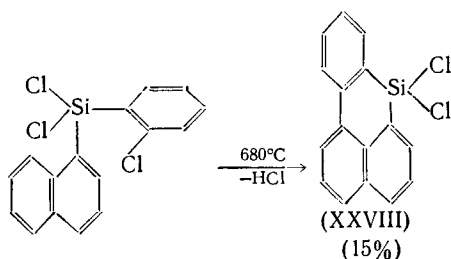
Общий выход гетероциклов составил 25%.

1-Метил-1-хлор- и 1,1-диметил-1-силафеналены получены при термическом взаимодействии ацетилена с α -нафтилхлорметилсиланом и α -нафтилдиметилсиланом соответственно [111]. В аналогичную реакцию *пери*-циклизации вступает фенилацетилен:

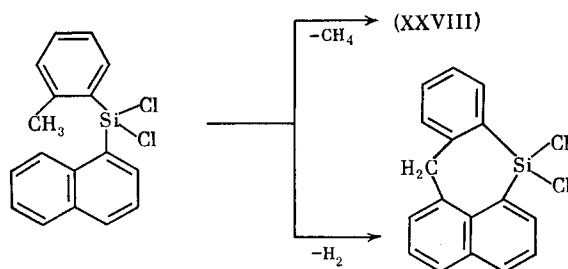


Положение фенильного заместителя в синтезированных производных 1-силафеналена подтверждено данными рентгеноструктурного анализа [111]. В работах [2, 14, 112] был предложен более селективный метод получения 1,1-дихлор-1-силафеналена термической циклизацией α -нафтил(винил)дихлорсилана в присутствии инициаторов процесса — галогензамещенных углеводородов; при этом значительно снижается и температура реакционной зоны (до 520—550°C). Например, пиролиз α -нафтил(винил)дихлорсилана в присутствии гексахлорэтана или трихлорэтилена приводит к образованию гетероцикла (XXV) с выходом до 50—60%. Метод пиролитической *пери*-циклизации производных нафталина был с успехом использован и для синтеза новой тетрациклической структуры — 1,1-дихлор-1-сила-2,3-бензофеналена (XXVIII) [2, 14, 113, 114].

Последний удалось синтезировать при внутримолекулярной циклизации *о*-хлорфенилнафтилдихлорсилана:



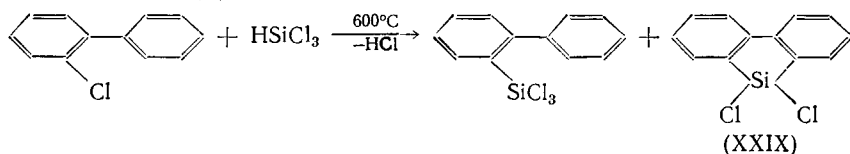
Соединение (XXVIII) образуется и из другого орто-производного *о*-толил (α -нафтил)дихлорсилана. Однако в этом случае термические превращения не столь избирательны и проходят по двум схемам с выбросом H_2 или CH_4 :



Протекание реакции с выбросом метана можно объяснить стремлением к циклизации в более устойчивую шестичленную гетероциклическую структуру.

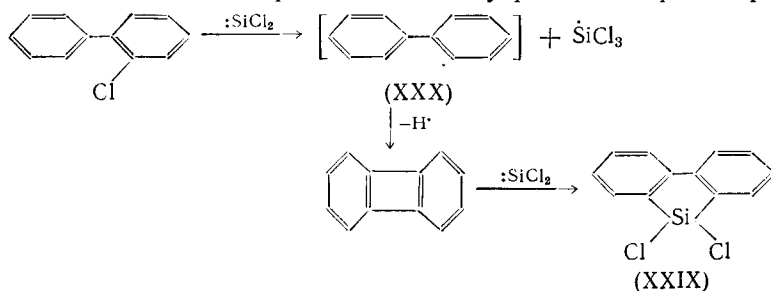
2. Термическая циклизация орто-замещенных бифенила

Успешное использование подвижности атома водорода в *пери*-положении α -производных нафталина в целях достройки кремнийсодержащих циклов вызвало интерес в этом плане и к циклизации орто-замещенных бифенилов, которые также являются классическим примером проявления стерических взаимодействий в ароматическом ряду. Подвижность орто-атомов водорода в орто-силилзамещенных бифенила позволила создать оригинальные высокотемпературные методы синтеза новых трициклических Si-содержащих структур — аналогов флуорена и фенантрена. Было показано [2, 115, 116], что при взаимодействии *о*-хлорбифенила с трихлорсиланом при $600^\circ C$ образуется *о*-трихлорсилилбифенил, а последующая внутримолекулярная циклизация при более высоких температурах ($680\text{—}700^\circ C$) приводит к 9,9-дихлор-9-силафлуорену (XXIX), выход 45%):



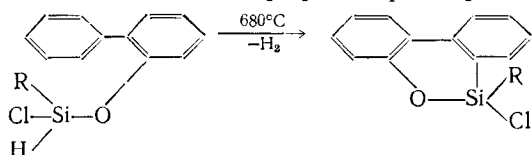
Эта реакция явилась первым примером гомолитического силилирования со столь высоким выходом с участием связей $Si-Cl$ и $C_{ar}-H$, для которых подобный тип реакции нехарактерен. Очевидно, наличие значительных пространственных затруднений в молекуле *о*-трихлорсилилбифенила и невозможность преодоления их без разрушения указанных связей, а также высокая температура реакционной зоны привели к расщеплению связей $Si-Cl$ и $C_{ar}-H$. Совсем недавно [117] был предложен другой, более эффективный метод получения гетероцикла (XXIX) термиче-

ским взаимодействием *o*-хлорбифенила с гексахлордисиланом; гетероцикл (XXIX) образуется в более мягких условиях (500—550°С) и с более высоким выходом (до 80%). Основным побочным продуктом является бифенил. Весьма примечательно, что *o*-трихлорсилилбифенил, который в этой реакции можно рассматривать как продукт внедрения :SiCl_2 в связь $\text{C}_{\text{ар}}\text{—Cl}$ *o*-хлорбифенила, образуется с незначительным выходом (до 5%). Предположение о его возможной нестабильности в условиях реакции в присутствии гексахлордисилана не подтвердилось. Эти обстоятельства позволили предложить схему реакции через бифенилен:



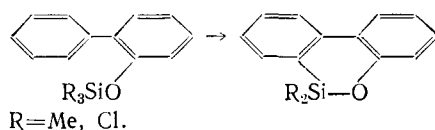
Очевидно, селективный отрыв атома хлора в исходном соединении дихлорсилиленом приводит к возникновению радикала (XXX), способного к внутримолекулярной циклизации в бифенилен. Образование же гетероцикла (XXIX) можно рассматривать как результат внедрения :SiCl_2 в напряженный цикл бифенилена. Увеличение концентрации :SiCl_2 в реакционной смеси приводит к увеличению выхода гетероцикла, что полностью согласуется с предложенной схемой реакции.

Весьма плодотворным оказался термический метод синтеза кремний-содержащих гетероциклов пиролизом силоксизамещенных бифенила. В последних, в отличие от *o*-трихлорсилилбифенила, взаимное расположение атомов, казалось бы, создает гораздо меньшую вероятность взаимодействия связей Si—H с орто-атомом водорода бифенильной группы. Однако и в этом случае внутримолекулярная циклизация проходит успешно — основными продуктами реакции являются новые кремний-функциональные циклические соединения с двумя гетероатомами — производные 9-окса-10-сила-9,10-дигидрофенантрена [2, 40, 118, 119]:

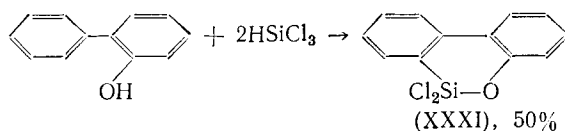


Выход гетероцикла при R=Cl составляет $\sim 60\%$, при R=Me , Ph — 30—35%.

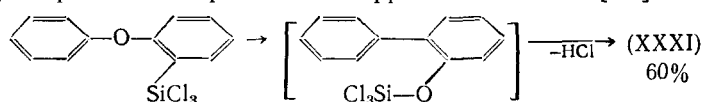
Циклизация орто-силоксибифенилов может протекать не только по связи Si—H , но и по другим связям у атома кремния, однако выход гетероциклов при этом значительно ниже [39]:



Большую препаративную ценность представляет вариант пиролитического синтеза 10,10-дихлор-9-окса-10-сила-9,10-дигидрофенантрена (XXXI) на основе орто-оксибифенила, не включающего стадию направленного получения *o*-дихлорсилоксибифенила [40, 120]:

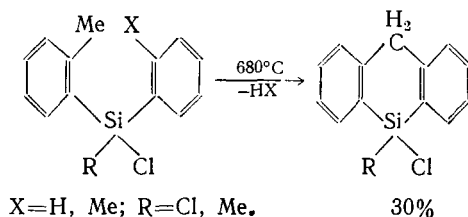


Пиролиз *о*-трихлорсиллбифенилового эфира также приводит к образованию гетероцикла (XXXI). Циклизация в этом случае сопровождается перегруппировкой с образованием фрагмента Si—O [40]:

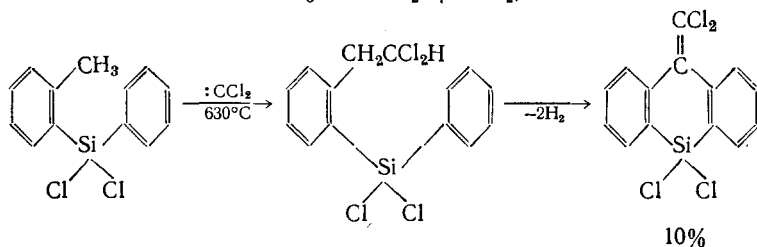
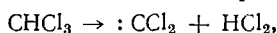


3. Термическая циклизация орто-силлзамещенных бензола

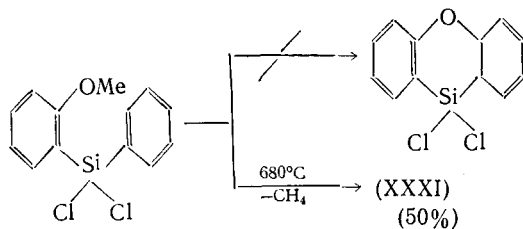
Широкие препаративные возможности для синтеза Si-содержащих трициклических систем открыл и высокотемпературный метод циклизации различных *о*-замещенных бензола, в которых один из заместителей является силильной группой. Так, Si-хлорзамещенные 9-сила-9,10-дигидроантрацены получены термической внутримолекулярной циклизацией *о*-толил(фенил)дихлорсилана или *бис*-(*о*-толил)дихлорсилана с выбросом водорода или метана [2, 14, 95, 121, 122]:



Реакции отличаются высокой направленностью и приводят к гетероциклам со скелетом только 9-сила-9,10-дигидроантрацена. При циклизации *о*-толил(фенил)дихлорсилана в присутствии хлороформа или четыреххлористого углерода выделен 9,9-дихлор-10-дихлорметил-9-сила-9,10-дигидроантрацен [2, 14, 123]. Очевидно, образование этого гетероциклического соединения протекает при участии дихлоркарбена с внедрением последнего в связь C_{алк}—H исходного реагента:

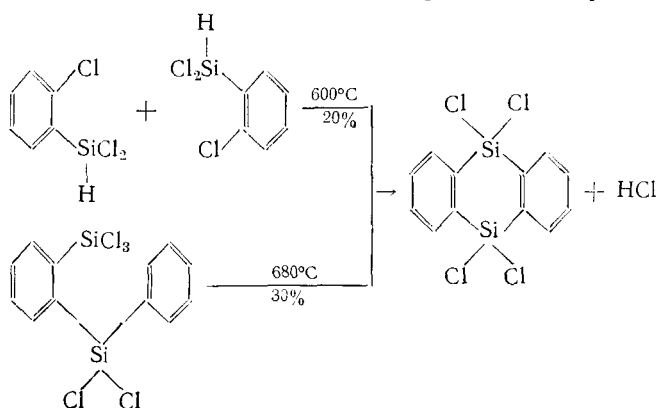


При попытке синтеза 10,10-дихлор-9-окса-10-сила-9,10-дигидроантрацена пиролизом *о*-анизил(фенил)дихлорсилана вместо ожидаемого гетероцикла был выделен 10,10-дихлор-9-окса-10-силадигидрофенантрен [40, 124]:

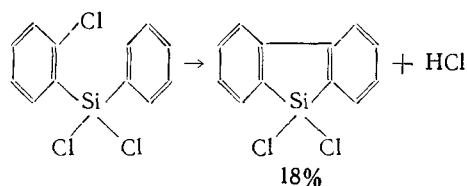


Возможно, что первой стадией этого процесса также является выброс метана из исходного соединения, однако далее происходит миграция атома кремния к кислороду, сопровождающаяся циклизацией в силафенантреновую структуру. Обнаруженная перегруппировка с образованием фрагмента Si—O несомненно представляет теоретический интерес. Гетероциклическую систему с двумя атомами кремния в центральном

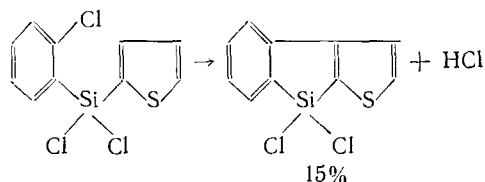
кольце — 9,9,10,10-тетрахлор-9,10-дисила-9,10-дигидроантрацен удалось получить при пиролизе *o*-хлорфенилдихлорсилана [95, 124, 125]. К такому же результату, но с большим выходом, приводит и внутримолекулярная циклизация *o*-трихлорсиллфенил(фенил)дихлорсилана [2, 126]:



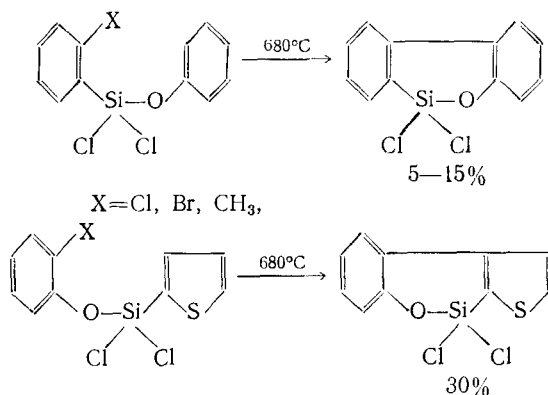
Введение атома хлора в *o*-положение дифенилдихлорсилана способствует образованию другой трициклической структуры — 9,9-дихлор-9-сила-флуорена [2, 85, 126]:



Подобным же образом с выбросом хлористого водорода протекает и циклизация другого *o*-хлорзамещенного — *o*-хлорфенил(тиенил)дихлорсилана [2, 85, 127]:

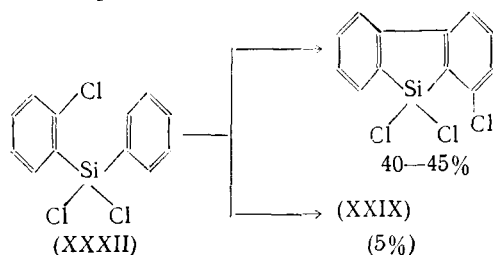


Используя тот же принцип пиролитического синтеза Si-содержащих гетероциклов, можно циклизовать ряд Si-органических соединений, в которых два фенильных кольца разделены фрагментом Si—O вместо одного атома Si [2, 40]:



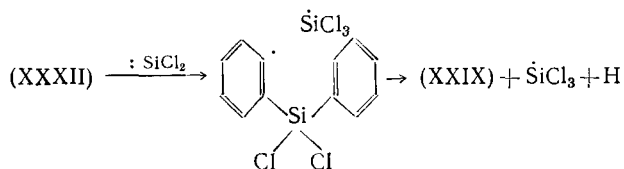
Весьма примечательно, что сопиролиз *o*-хлорфенил(фенил)дихлорсилана (XXXII) с хлороформом (при температуре 620°C) и с трихлорэтиленом (560°C) приводит к практически избирательному образованию

1,9,9-трихлор-9-силафлуорена; незамещенный в ароматическом цикле 9,9-дихлор-9-силафлуорен (XXIX) выделен из реакционной смеси с незначительным выходом [8, 14, 123]:



Таким образом, в этом случае процесс циклизации проходит с высокой степенью селективности по связи $C_{ар}-H$, а не по связи $C_{ар}-Cl$ исходного соединения.

Очень интересные результаты были достигнуты при изучении термического взаимодействия ряда *o*-хлорсодержащих Si-органических соединений, например, *o*-хлорфенил(фенил)дихлорсилана или *o*-хлорфенил(тиенил)дихлорсилана в присутствии таких источников дихлорсилилена как гексахлордисилан и трихлорсилан. В процессе исследования была обнаружена новая газофазная реакция образования Si-содержащих гетероциклов, не имеющая аналогий в химии карбенов и других интермедиатов. Она заключается в селективном отрыве дихлорсилиленом атома хлора в вышеуказанных *o*-хлорзамещенных соединениях, что способствует внутримолекулярной циклизации последних, однако сам $:SiCl_2$ не входит в состав образующегося гетероцикла [2, 14, 128, 129]. Так, при взаимодействии соединения (XXXII) с гексахлордисиланом при $500^\circ C$ образуется 9,9-дихлор-9-силафлуорен (XXIX) с почти количественным выходом:

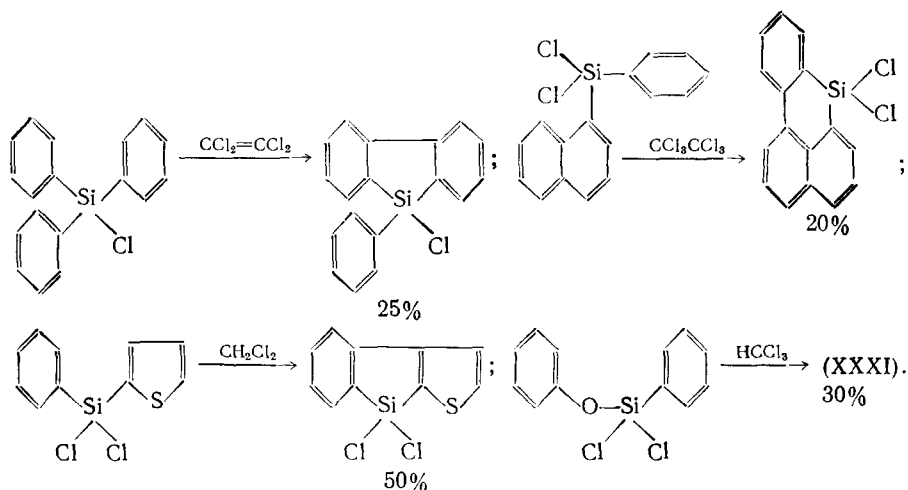


Весьма показательным, что промежуточное образование свободного радикала с неспаренным электроном только у орто-атома углерода, когда радикальный центр и ароматическая система пространственно сближены, приводит к внутримолекулярной циклизации. Взаимодействие *n*-хлорфенил(фенил)дихлорсилана с гексахлордисиланом в тех же условиях не приводит к продукту циклизации. В этом случае был получен *n*-трихлорсиллилфенил(фенил)дихлорсилан — продукт внедрения $:SiCl_2$ в связь $C_{ар}-Cl$ исходного соединения (выход 30%). Ведущая роль $:SiCl_2$ в процессе циклизации подтверждается и экспериментальными данными, полученными при проведении сопирилиза соединения (XXXII) с гексахлордисиланом при той же температуре реакции, но при уменьшении концентрации $:SiCl_2$ в реакционной зоне. При соотношении реагентов (XXXII) : ГХДС = 1,0—0,5 выход дихлорсилафлуорена падает до 40%. Это обстоятельство, возможно, связано с тем, что образующиеся в процессе реакции трихлорсилильные радикалы не участвуют в процессе циклизации.

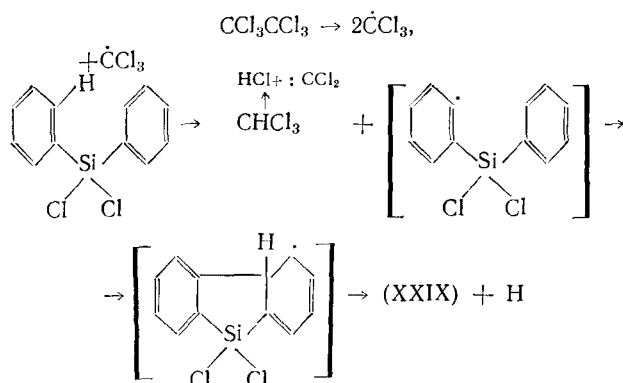
4. Циклизация незамещенных арилхлорсиланов

Исследование пиролиза незамещенных ароматических хлорсиланов, например таких, как дифенилдихлорсилан, фенил(тиенил)дихлорсилан, трифенилхлорсилан, α -нафтил(фенил)дихлорсилан, при температурах до $700^\circ C$ показало, что они не образуют продуктов циклизации. Предложенная нами новая реакция термической циклизации этих соединений

в присутствии галогензамещенных метана, этилена, а также гексахлорэтана позволяет получать гетероциклы кремния с фрагментами ароматических систем на основе более доступного сырья [8, 14, 123, 130]. Например, пиролиз дифенилдихлорсилана в присутствии CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CCl_4 при температуре $650\text{--}680^\circ\text{C}$ приводит к гетероциклу (XXIX) с выходом 30—40%. Использование в реакции ди-, три- и тетрагалорзамещенных этилена и гексахлорэтана позволяет синтезировать этот же гетероцикл с выходом до 60% при более низкой температуре реакционной зоны ($520\text{--}580^\circ\text{C}$) [8, 14, 122, 130]. Аналогичным образом получены и другие Si-органические гетероциклы ароматического ряда



Наиболее вероятен гомолитический характер обнаруженного термического взаимодействия, проходящего, очевидно, через стадию образования свободного радикала с неспаренным электроном у орто-атома углерода. Возможно, существенный вклад в этот процесс вносят нестабильные частицы — радикалы и карбены, образование которых предполагает термический распад вышеуказанных галогензамещенных углеводородов. Роль этих интермедиатов, по-видимому, сводится к созданию условий для внутримолекулярного арилирования, например, при циклизации дифенилдихлорсилана:



Препаративные возможности открытой реакции термической циклизации еще далеко не исчерпаны. Очевидно, что она может служить основой для синтеза различных новых Si-содержащих гетероциклических систем.

Таким образом, рассмотрение приведенных данных показывает, что термический газофазный синтез является одним из самых перспективных и многообещающих методов получения Si-органических гетероциклических соединений. Широкое использование этого метода несомненно приведет к созданию новых высокоселективных процессов их синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Raabe G., Michl J.//Chem. Revs. 1985. V. 85. P. 419.
2. Chernyshev E. A., Komalenkova N. G., Bashkirova S. A.//J. Organometal. Chem. 1984. V. 271. P. 129.
3. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А.//Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 1782.
4. Atwell W. H., Weyenberg D. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 3438.
5. Janzen E. G., Pickett J. B., Atwell W. H.//Ibid. 1968. V. 90. P. 2719.
6. Atwell W. H., Weyenberg D. R.//Angew. Chem. 1969. B. 81. S. 485.
7. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А. А. с. 368271 СССР//Б. И. 1973. № 9. С. 95.
8. Chernyshev E. A., Komalenkova N. G.//Advances in Organosilicon Chemistry. M.: Mir, 1985. P. 109.
9. Meier G., Schöller K., Reisenauer H. P.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 4079.
10. Barton T. J., Kilgour J. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 7150.
11. Barton T. J., Kilgour J. A.//Ibid. 1976. V. 98. P. 7746.
12. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А., Соколов В. В.//Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 830.
13. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А.//Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. С. 868.
14. Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А., Шамшин Л. Н., Чернышев Е. А.//Газофазные высокотемпературные методы синтеза кремнийорганических мономеров/Под ред. Жинкина Д. Я. М.: НИИТЭХИМ, 1979. С. 59.
15. Konieczny S., Gaspar P. P., Wormhoudt J.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 307. P. 151.
16. Weyenberg D. R., Atwell W. H.//Pure and Appl. Chem. 1969. V. 19. P. 343.
17. Lei D., Hwang Rong-Juh, Gaspar P. P.//J. Organometal. Chem. 1984. V. 271. P. 1.
18. Чернышев Е. А., Башкирова С. А., Комаленкова Н. Г. и др.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. С. 1151.
19. Овчинников И. В., Головкин А. В., Комаленкова Н. Г. и др.//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 1421.
20. Мальцев А. К., Каграманов Н. Д., Брагилевский И. О. и др.//IV Всесоюз. конф. по химии карбенов. Тез. докл. М.: Наука, 1987. С. 125.
21. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А. и др.//Журн. общ. химии. 1981. Т. 52. С. 2135.
22. Чернышев Е. А., Башкирова С. А., Комаленкова Н. Г. и др.//Там же. 1985. Т. 55. С. 1650.
23. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Быковченко В. Г. и др.//Там же. 1987. Т. 57. С. 1270.
24. Lei D., Gaspar P. P.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 1471.
25. Gaspar P. P., Lei D.//Ibid. 1986. V. 5. P. 1276.
26. Davidson J. M. T., Fenton A., Jjadi-Maghsoodi S. et al.//Ibid. 1984. V. 3. P. 1593.
27. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А. и др.//Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 697.
28. Benkeser R., Cunio R. F.//J. Organometal. Chem. 1965. V. 4. P. 284.
29. Ellis R. J., Fray H. M.//J. Chem. Soc. A. 1966. P. 553.
30. Hwang R.-J., Conlin R. T., Gaspar P. P.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 94. P. 38.
31. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Загорец Д. А., Кельман М. Я. Ссылка 20, с. 156.
32. Бочкарев В. Н., Поливанов А. Н., Комаленкова Н. Г. и др.//Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. С. 2703.
33. Maier G., Mihm G., Reisenauer H. P.//Angew. Chem. 1980. B. 92. S. 58.
34. Barton T. J., Banasiak D. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 5199.
35. Auner N., Grobe J.//J. Organometal. Chem. 1980. V. 190. P. 129.
36. Childs M. E., Weber W. P.//Tetrahedron Lett. 1974. P. 4033.
37. Childs M. E., Weber W. P.//J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 1799.
38. Чернышев Е. А., Краснова Т. Л., Степанов В. В., Лабарткава М. О.//Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 2798.
39. Чернышев Е. А., Краснова Т. Л., Степанов В. В. А. с. 507568 СССР//Б. И. 1976. № 11. С. 72.
40. Краснова Т. Л., Степанов В. В., Чернышев Е. А. Ссылка 14, с. 137.
41. Atwell W. H., Uhlman J. G.//J. Organometal. Chem. 1973. V. 52. P. 21.
42. Marchand A., Gervat P., Duboudin F. et al.//Ibid. 1984. V. 267. P. 93.
43. Wulff W. P., Goure W. F., Barton T. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 100. P. 6236.
44. Jenkins R. L., Kedrowski R. A., Elliott L. E. et al.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 86. P. 347.
45. Barton T. J., Burns G. T.//Organometallics. 1983. V. 2. P. 1.
46. Лопатникова Е. А.//Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. С. 108.
47. Barton T. J., Burns G. T.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 159.
48. Boo B. H., Gaspar P. P.//Organometallics. 1986. V. 5. P. 698.
49. Наметкин Н. С., Вдовин В. М., Гусельников Л. Е., Завьялов В. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 584.
50. Наметкин Н. С., Гусельников Л. Е., Вдовин В. М. и др.//Докл. АН СССР. 1966. Т. 171. С. 630.
51. Gusel'nikov L. E., Nametkin N. S.//Chem. Revs. 1979. V. 79. P. 529.
52. Gusel'nikov L. E., Nametkin N. S. См. [8]. С. 63.

53. Auner N., Davidson J. M. T., Jjadi-Maghsoodi, Lawrenc F. T.//Organometallics. 1986. V. 5. P. 431.
54. Auner N., Grobe J.//J. Organometal. Chem. 1980. V. 188. P. 151.
55. Barton T. J., Kline E.//Ibid. 1972. V. 42. P. 21.
56. Conlin R. T., Kwak Y. W., Haffaker H. B.//Organometallics. 1983. V. 2. P. 343.
57. Conlin R. T., Wood D. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 1843.
58. Conlin R. T., Kwak Y. W.//Organometallics. 1984. V. 3. P. 918.
59. Conlin R. T.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 618.
60. Barton T. J., Burns S. A., Burns G. T.//Organometallics. 1982. V. 1. P. 210.
61. Burns S. A., Burns G. T., Barton T. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 6140.
62. Barton T. J., Burns G. T., Gscgmeidner D.//Organometallics. 1983. V. 2. P. 8.
63. Наметкин Н. С., Гусельников Л. Е., Орлов Ю. и др.//Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. С. 106.
64. Block E. C., Revelle L. K.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 1630.
65. Barton T. J., Jacobi S. A.//Ibid. 1980. V. 102. P. 7979.
66. Barton T. J., Burns G. T.//J. Organometal. Chem. 1979. V. 179. P. 17.
67. Barton T. J.//Pure and Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 615.
68. Barton T. J., Burns G. T., Arnold E. V., Clardy J.//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 7.
69. Barton T. J., Burns G. T.//Organometallics. 1982. V. 1. P. 1455.
70. Burns G. T., Barton T. J.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 209. P. C25.
71. Beteille J. P., Manuel G., Laporterie A. et al.//Organometallics. 1986. V. 5. P. 1742.
72. Bertrand G., Manuel G., Mazerolles P., Trinquier G.//Tetrahedron. 1981. V. 37. P. 2875.
73. Barton T. J., Wulff W. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2736.
74. Tzeng D., Fong R. H., Dilanjan Soysa H. S., Weber W. P.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 219. P. 153.
75. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Шамиин Л. И. А. с. 483398 СССР//Б. И. 1975. № 33. С. 79.
76. Комаленкова Н. Г., Шамиин Л. Н., Кузьмина Т. М., Чернышев Е. А. А. с. 734209 СССР//Б. И. 1980. № 18. С. 155.
77. Чернышев Е. А., Краснова Т. Л., Степанов В. В. А. с. 480712 СССР//Б. И. 1975. № 30. С. 74.
78. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А. и др.//Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 2221.
79. Barton T. J., Juvet M.//Tetrahedron Lett. 1975. V. 45. P. 3893.
80. Barton T. J., Groh B. L.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 575.
81. Barton T. J., Kilgour J. A., Gallucci R. R. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 657.
82. Ando W., Sekiguchi A., Rothschild A. et al.//Ibid. 1977. V. 99. P. 6995.
83. Sekiguchi A., Ando W.//Tetrahedron Lett. 1979. V. 42. P. 4077.
84. Barton T. J., Burns S. A., Gaspar P. P., Chen Y. S.//Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 1983. V. 13. P. 881.
85. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Шамиин Л. Н. Ссылка 14, с. 83.
86. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Клочкова Т. А. и др.//А. с. 410018 СССР//Б. И. 1974. № 1. С. 82.
87. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Клочкова Т. А. и др.//Журн. общей химии. 1975. Т. 45. С. 2229.
88. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Клочкова Т. А., Кузьмина Т. М. А. с. 406835 СССР//Б. И. 1973. № 46. С. 69.
89. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А. А. с. 432154 СССР//Б. И. 1974. № 22. С. 73.
90. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А. А. с. 437769 СССР//Б. И. 1974. № 28. С. 54.
91. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А., Жаворонкова Т. А.//Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 1278.
92. Seyferth D., Shir H.-M., Dubac J. et al.//J. Organometal. Chem. 1973. V. 50. P. 39.
93. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Кельман М. Я. и др. VI Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Тез. докл. Рига: Ин-т органич. синтеза АН Латв. ССР, 1986. С. 228.
94. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Кельман М. Я. и др. См. [20]. С. 156.
95. Чернышев Е. А.//Химия и технология элементоорганических соединений. № 1. М.: НИИТЭХИМ, 1972. С. 49.
96. Чернышев Е. А., Толстикова Н. Г., Щепинов С. А. А. с. 215990 СССР//Б. И. 1968. № 14. С. 29.
97. Чернышев Е. А., Толстикова Н. Г.//Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. С. 1052.
98. Чернышев Е. А., Щепинов С. А. Там же. 1970. Т. 40. С. 1744.
99. Чернышев Е. А., Краснова Т. Л., Бернадский А. А., Комаленкова Н. Г. А. с. 298588 СССР//Б. И. 1971. № 11. С. 86.
100. Чернышев Е. А., Толстикова Н. Г.//Изв. АН СССР. ОХН. 1963. С. 1146.
101. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Клочкова Т. А. и др.//Журн. общ. хим. 1971. Т. 41. С. 122.
102. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Клочкова Т. А., Щепинов С. А.//Там же. 1971. Т. 41. С. 617.
103. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Клочкова Т. А. А. с. 327207 СССР//Б. И. 1972. № 5. С. 72.

104. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Клочкова Т. А., Кузьмина Т. М. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 2223.
105. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Клочкова Т. А., Кузьмина Т. М. А. с. 374319 СССР//Б. И. 1973. № 15. С. 51.
106. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Клочкова Т. А., Кузьмина Т. М. А. с. 391149 СССР//Б. И. 1973. № 31. С. 74.
107. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Клочкова Т. А., Кузьмина Т. М. А. с. 364622 СССР//Б. И. 1973. № 5. С. 76.
108. Чернышев Е. А., Щепинов С. А., Толстикова Н. Г. А. с. 210862 СССР//Б. И. 1968. № 7. С. 21.
109. Чернышев Е. А., Щепинов С. А. // Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. С. 1747.
110. Boudjouk P., Kiely J. S., Rainasabapthy Soorigakunarah//J. Organometal. Chem. 1981. V. 221. P. 33.
111. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Шарапов В. А. и др. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 1730.
112. Комаленкова Н. Г., Шамшин Л. Н., Кузьмина Т. М., Чернышев Е. А. А. с. 734209 СССР//Б. И. 1980. № 18. С. 155.
113. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Шамшин Л. Н. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 303.
114. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Шамшин Л. Н. А. с. 379577 СССР//Б. И. 1973. № 20. С. 74.
115. Чернышев Е. А., Щепинов С. А., Краснова Т. Л., Филимонова Н. П. А. с. 217395 СССР//Б. И. 1968. № 16. С. 21.
116. Чернышев Е. А., Щепинов С. А., Краснова Т. Л. // Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. С. 1058.
117. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Елагина О. В. и др. // Там же. 1985. Т. 55. С. 2314.
118. Чернышев Е. А., Краснова Т. Л., Щепинов С. А. // Там же. 1970. Т. 40. С. 1735.
119. Чернышев Е. А., Краснова Т. Л., Щепинов С. А. А. с. 214535 СССР//Б. И. 1968. № 12. С. 27.
120. Чернышев Е. А., Краснова Т. Л., Покрасова Т. В. А. с. 405353 СССР//Б. И. 1975. № 47. С. 169.
121. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Шамшин А. Н., Бочкарев Н. В. // Журн. общ. химии. 1972. Т. 43. С. 1373.
122. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Шамшин Л. Н. А. с. 276054 СССР//Б. И. 1971. № 16. С. 236.
123. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Шамшин Л. Н., Шашков И. А. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 2317.
124. Чернышев Е. А., Краснова Т. Л., Щипанова Е. Ф. // Там же. 1973. Т. 44. С. 1652.
125. Чернышев Е. А., Щепинов С. А., Комаленкова Н. Г., Шамшин Л. Н. А. с. 295765 СССР//Б. И. 1971. № 8. С. 65.
126. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Шамшин Л. Н., Щепинов С. А. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. С. 843.
127. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Шамшин Л. Н. А. с. 514818 СССР//Б. И. 1976. № 19. С. 59.
128. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Шамшин Л. Н. А. с. 514840 СССР//Б. И. 1976. № 19. С. 54.
129. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А. и др. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 2309.
130. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Шамшин Л. Н. А. с. 571486 СССР//Б. И. 1977. № 33. С. 68.

Государственный научно-исследовательский
институт химии и технологии
элементоорганических соединений, Москва