

УДК 547.245; 547.558.5

© 1990 г.

ГЕНЕРИРОВАНИЕ И РЕАКЦИИ СИЛИЛЕНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г.

Обобщены результаты исследований последних лет по газофазным термическим реакциям как неорганических, так и органических силиленов. Особое внимание уделено источникам генерирования этих нестабильных интермедиатов, а также методам получения и свойствам циклических силиленов.

Библиография — 62 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	918
II. Реакции силиленов, генерированных из замещенных ди- и полисиланов	918
III. Генерирование дигалогенсилиленов при термическом распаде 1,1-дихлор-(дифтор)силациклопент-3-енов и 1,1-дихлор (дифтор)силациклогекса-2,4-диенов	925
IV. Методы получения и реакции циклических силиленов	927

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется изучению синтетических возможностей использования нестабильных производных двухвалентного кремния — силиленов в газофазных пиролитических реакциях, а также поиску доступных источников этих частиц [1—16]. В настоящей работе обобщены и систематизированы наиболее интересные, на наш взгляд, последние достижения в химии газофазных реакций силиленов.

II. РЕАКЦИИ СИЛИЛЕНОВ, ГЕНЕРИРОВАННЫХ ИЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ДИ- И ПОЛИСИЛАНОВ

1. Присоединение силиленов к кратным связям

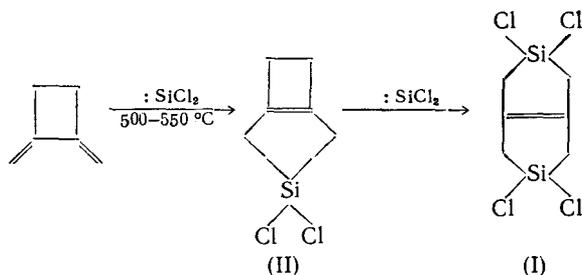
Термическое разложение в газовой фазе различных замещенных ди-силанов — один из наиболее удобных и достаточно общих методов генерирования силиленов. Недавно было показано [17, 18], что метил- и метилфенилзамещенные циклогексасиланы также являются источниками органических силиленов в термических реакциях.

а) Неорганические силилены

Систематические исследования газофазных реакций присоединения дихлорсилилена, генерируемого из гексахлордисилана, к кратным связям ациклических и циклических диенов позволили, с одной стороны, значительно расширить синтетические возможности метода газофазной термической циклизации, а с другой — получить данные об относительной реакционной способности различных классов соединений по отношению к $:\text{SiCl}_2$.

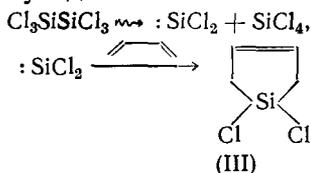
Присоединение $:\text{SiCl}_2$ к такой специфической диеновой системе как 1,2-диметиленциклобутан приводит к образованию непредельного бициклического соединения с двумя атомами кремния в кольце — 3,3,7,7-

тетрахлор-3,7-дисилабицикло[3.3.0]окт-1,5-ену (I) [19]. Последовательность превращений может быть представлена схемой:



По-видимому, первичным продуктом присоединения $:\text{SiCl}_2$ к исходному диену является гетероцикл (II), который затем претерпевает дальнейшее внедрение $:\text{SiCl}_2$ в связь C—C напряженного четырехуглеродного цикла. При соотношении реагентов Si_2Cl_6 : диен, равном 2:1, выход гетероцикла (I) составляет 70%. При уменьшении количества $:\text{SiCl}_2$ в реакционной смеси в 2 раза выход гетероциклического соединения падает до 25—30%.

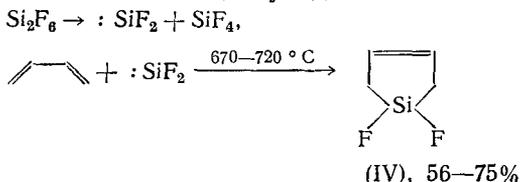
В работе [20] впервые предложен новый метод генерирования дихлорсилилена при распаде гексахлордисилана — радиационно-химический. В качестве активного перехватчика дихлорсилилена использован 1,3-бутадиен:



В статических условиях при использовании в качестве источника ионизирующего излучения ускорителя электронов ЭЛВ-8 с мощностью пучка 30 кВт 1,1-дихлор-1-силациклопент-3-ен (III) образуется при более низких температурах (200—300°С), чем без облучения (>350°С).

Значительный практический интерес представляет термическое взаимодействие перхлорполисиланов, содержащих гидридхлорполисиланы с различными ациклическими 1,3-бутадиенами, приводящее к образованию с почти количественным выходом 1,1-дихлор-1-силациклопент-3-ена или его производных [21]. Этот метод позволяет использовать в качестве источника дихлорсилилена вместо гексахлордисилана кубовые остатки, образующиеся в процессах гидрохлорирования кремния.

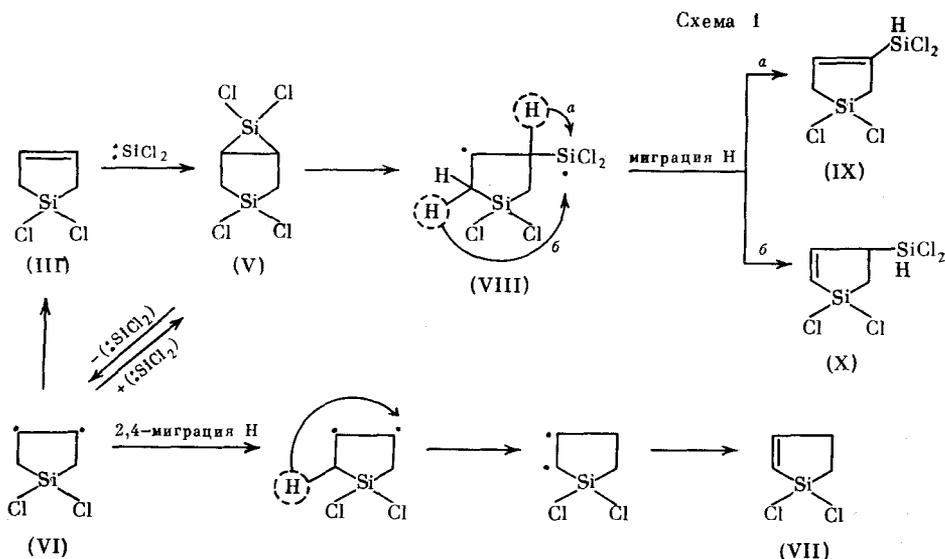
Недавно [22] удалось осуществить и реакцию «перехвата» высоко-реакционного мономерного $:\text{SiF}_2$ при газофазном пиролизе гексафтордисилана в избытке 1,3-бутадиена:



Процесс проводили в проточной системе при времени контакта реагентов 0,01—0,02 с.

Изучение газофазной термической изомеризации 1,1-дихлор-1-силациклопент-3-ена (III) в 1,1-дихлор-1-силациклопент-2-ен в присутствии добавок гексахлордисилана показало существенную роль в этом процессе дихлорсилилена [23]. Так, если изомеризация гетероцикла в отсутствие источника генерирования $:\text{SiCl}_2$ начинается лишь при 480—500°С, то введение добавок гексахлордисилана в зону реакции (4,86—16,4 мол.%) ускоряет изомеризацию соединения (III) и понижает температуру начала реакции до 380—400°С. С увеличением количества до-

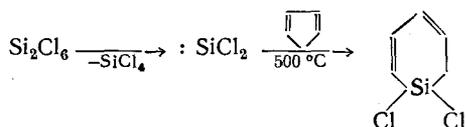
бавки гексахлордисилана и, следовательно, с увеличением в реакционной зоне концентрации $:\text{SiCl}_2$ степень изомеризации гетероцикла (III) повышается. Для объяснения ускоряющего влияния дихлорсилилена предложена схема изомеризации с первоначальным присоединением $:\text{SiCl}_2$ к олефиновой связи 1,1-дихлор-1-силациклопент-3-ена (III):



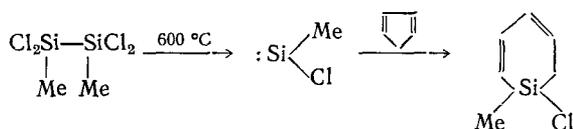
При присоединении $:\text{SiCl}_2$ к кратной связи гетероцикла (III) образуется бицикл (V) с неустойчивым силациклопропановым кольцом, распад которого по обеим внутрициклическим связям Si—C приводит к бирадикалу (VI) с последующим его превращением или в исходный гетероцикл (III), или (при 2,4-миграции атома водорода) в гетероцикл (VII).

Предложенная схема 1 хорошо согласуется и с фактом образования в этой реакции дихлорсиланзамещенных дихлорсилациклопентенов. Разрыв одной связи Si—C силациклопропанового кольца бицикла (V) приводит к бирадикалу (VIII), а затем в результате внутрициклической миграции атома водорода — к смеси силанзамещенных гетероциклов со связью Si—H (IX) и (X).

Интересным объектом для изучения реакции присоединения оказалась такая циклическая диеновая система как циклопентадиен (или его димер). Взаимодействие гексахлордисилана с циклопентадиеном приводит к 1,1-дихлор-1-силациклогекса-2,4-диену с выходом 45—50%.

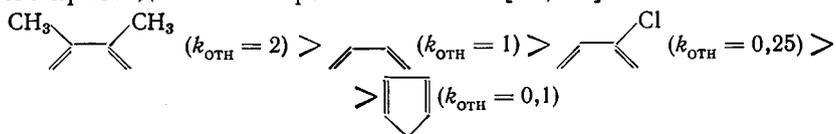


Методика, изложенная в наших работах [2, 3, 5, 6, 24] по термическому синтезу этого недоступного ранее моноциклического соединения кремния, неоднократно воспроизводилась [25, 26]. Так, Бартоном и Банасиаком [27] синтезирован 1-метил-1-хлор-1-силациклогекса-2,4-диен термическим взаимодействием тетрахлордиметилдисилана с циклопентадиеном:

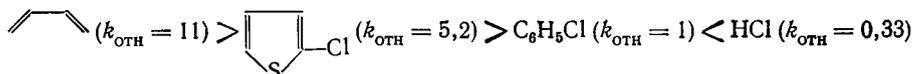


Подобная реакция проведена и в вакууме (650°C , 10^{-2} тор) [28]. Недавно появились первые сообщения относительно реакционной способности

различных классов соединений по отношению к $:\text{SiCl}_2$, генерированному термически из гексахлордисилана [19, 29, 30]. Методом конкурентных реакций (проточный реактор, 500°C) установлен следующий ряд относительной активности различных диенов по отношению к $:\text{SiCl}_2$ в реакциях его присоединения к кратным связям [19, 29].

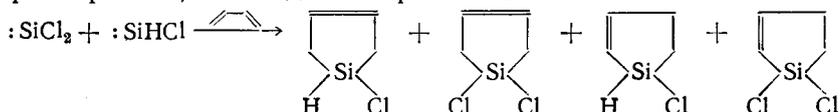


Определена также относительная реакционная способность 1,3-бутадиена, 2-хлортиофена, хлорбензола и хлористого водорода по отношению к $:\text{SiCl}_2$ [30]:



(проточный реактор $420\text{--}440^\circ\text{C}$). Из полученных данных следует, что ароматические хлориды являются более слабыми акцепторами $:\text{SiCl}_2$, чем 1,3-бутадиен. Наименее эффективным акцептором дихлорсилилена оказался HCl : его реакционная способность в ~ 30 раз ниже, чем у 1,3-бутадиена.

При пиролизе трихлорсилана в присутствии добавок хлороформа (проточный кварцевый реактор, $450\text{--}600^\circ\text{C}$, 1 мол. % CHCl_3 от количества HSiCl_3) образуется гексахлордисилан и его моно- и дигидропроизводные [31, 32]. Так, при 350°C содержание тетрахлор-пентахлор- и гексахлордисиланов в пиролизате составляет $\sim 15\%$, SiCl_4 — 25% . Возможно, что возникновению этих соединений способствуют продукты разложения хлороформа. При взаимодействии дихлор- и хлорсилиленов, генерированных из указанных выше дисиланов, с 1,3-бутадиеном образуется смесь моно- и дихлорсилациклопентенов [32]. Максимальный суммарный выход хлорзамещенных силациклопентенов (21% на исходный трихлорсилан) наблюдается при 550°C .



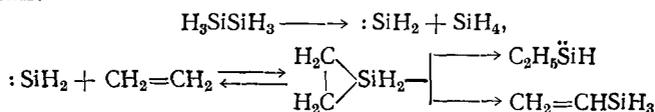
Следует отметить, что монохлорсилациклопентены (11%) образуются при более низкой температуре (510°C).

б) Органические силилены

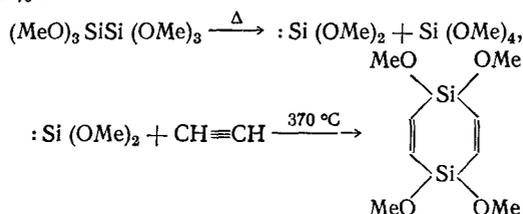
Исследования, проводимые в последнее время по изучению газофазных реакций присоединения органических силиленов, генерируемых из различных ди-, поли- и циклогексасиланов с органическими заместителями у атомов кремния, охватывают процессы как при атмосферном давлении, так и в глубоком вакууме. В качестве активных «перехватчиков» силиленов использованы главным образом алкины и сопряженные диены. Основными направлениями работ являются: в теоретическом плане — получение кинетических данных по газофазным реакциям пиролитического образования силиленов и изучение механизма реакций с их участием, в синтетическом — поиск новых источников генерирования органических силиленов.

Среди кинетических исследований, в первую очередь, следует отметить работу [33] по определению констант скорости и активационных параметров газофазных реакций пиролитического образования силиленов из 1,2-диметокситетраметилдисилана, метоксипентаметилдисилана, 1-метокси-1-пропилтетраметилдисилана и 1,2-диметилдисилана (пиролиз в токе азота, $304\text{--}450^\circ\text{C}$; ~ 1000 тор). Изученные реакции имеют первый порядок по дисилану. Для подавления вторичных реакций большинство опытов с дисиланами проведено в избытке 1,3-бутадиена как перехватчика силиленов.

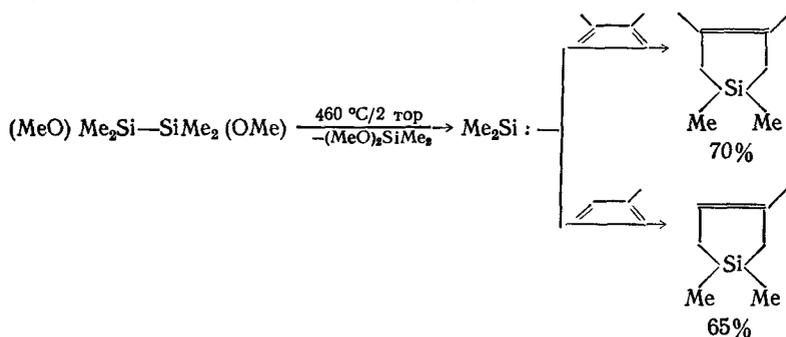
Интересны также данные о механизме реакции присоединения $:\text{SiH}_2$, генерируемого при пиролизе дисилана к этилену [34]. Полученные результаты позволяют рассматривать взаимодействие $:\text{SiH}_2$ с этиленом в газовой фазе как последовательный ступенчатый процесс, включающий первоначальное образование силиацклопропанового интермедиата и последующий переход его либо в исходные реагенты, либо в этилсилилен и винилсилан:



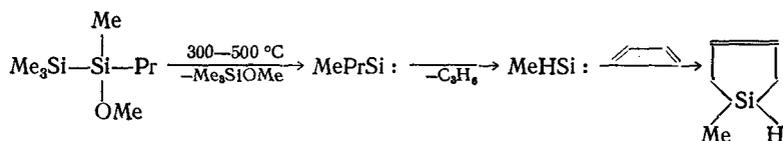
Согласно [35], хорошим источником диметоксисилилена в газовой фазе является гексаметоксидисилан [35]: сопиролиз этого дисилана с ацетиленом приводит к 1,1,4,4-тетраметокси-1,4-дисилацклогекса-2,5-диену с выходом 56%:



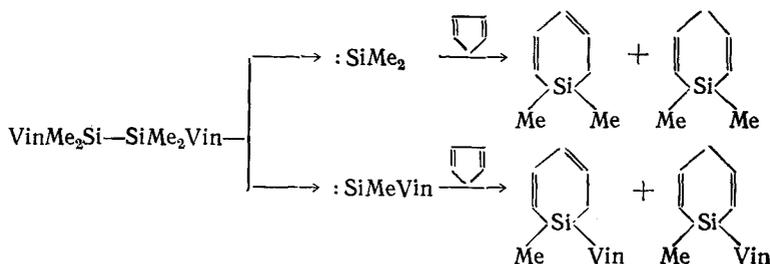
Описано присоединение к ациклическим 1,3-диенам диметилсилилена, генерируемого термически из 1,2-диметокситетраметилдисилана как при атмосферном давлении [36], так и в вакууме [37]:



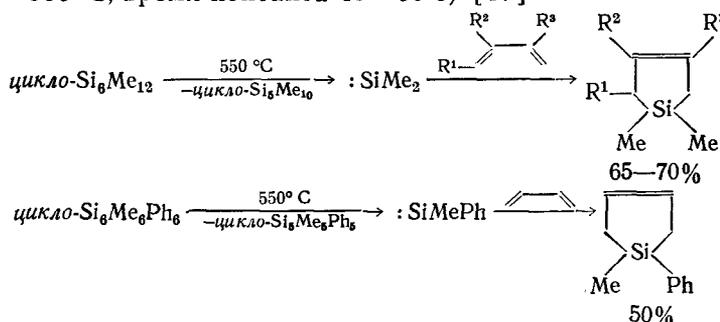
При пиролизе 1-метокси-1-пропилтетраметилдисилана первично образующийся $\text{PrMeSi}:$ быстро разлагается на $\text{MeHSi}:$ и пропилен [33, 38]:



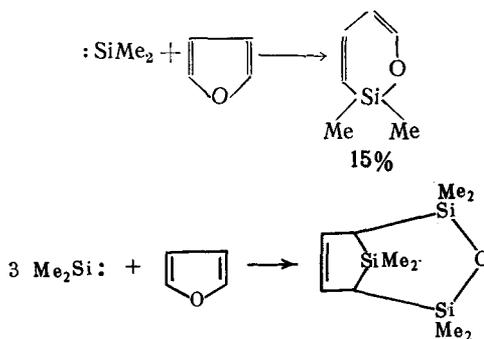
Термическое разложение 1,2-дивинилтетраметилдисилана протекает не-селективно с образованием диметил- и метилвинилсилиленов. Так, при сопиролизе 1,2-дивинилтетраметилдисилана с циклопентадиеном (650°C , 10^{-2} тор) образуются замещенные силиацклогексадиены — продукты присоединения обоих органических силиленов примерно в равных количествах [39]:



Особого внимания заслуживают работы по термическому генерированию диметил- и метилфенилсилиленов из додекаметил- и гексаметилгексафенилциклогексасиланов, которые до этого были известны только как фотохимические источники силиленов и считались, очевидно из-за низкой летучести, неподходящими для термических реакций [17, 18]. Показано, что эти циклогексасиланы способны распадаться в газовой фазе на соответствующие циклопентасиланы и силилены (проточный реактор 500—550° С, время контакта 40—60 с) [17]

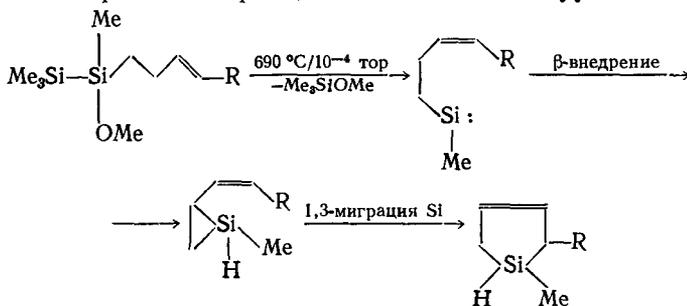


Подтверждением образования силиленов в этих реакциях является образование силиацклопент-3-енов в присутствии 1,3-бутадиенов. Впервые изучена реакция перехвата :SiMe_2 , генерируемого пиролизом додекаметилциклогексасилана, фураном (проточная система, 500° С) атмосферное давление [18]. Среди основных продуктов реакции обнаружены 2,2-диметил-2-сила-1-оксацклогекса-3,5-диен, а также продукт присоединения трех молекул диметилсилилена к фурану:

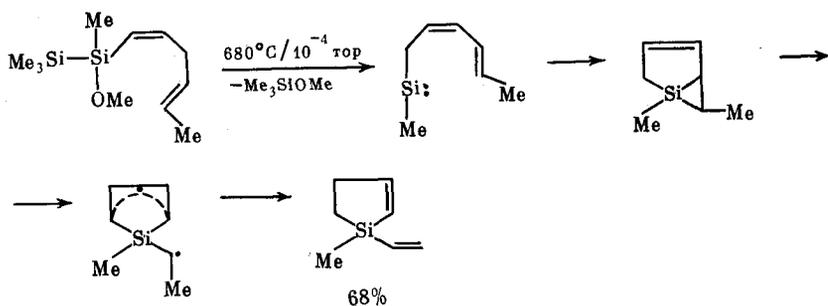


Указанные выше реакции протекают и с диметилсилиленом, генерируемым взаимодействием диметилдихлорсилана с парами Na или K при 400—500° С [18].

Новым направлением в «высокотемпературной» химии органических силиленов является исследование их внутримолекулярных превращений. Предложен метод внутримолекулярного перехвата силиленов, генерируемых из ряда метокситетраметилдисиланов, содержащих бутенильную или пентадиенильную группировки [39]. В целях ограничения вклада межмолекулярных реакций и вторичных процессов при генерировании таких силиленов реакции проводят в высоком вакууме

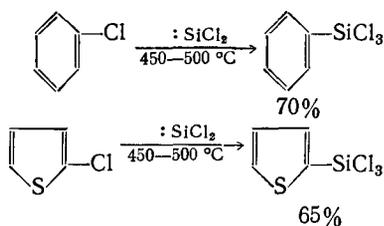


R = H, 56%; R = Me, 30%.

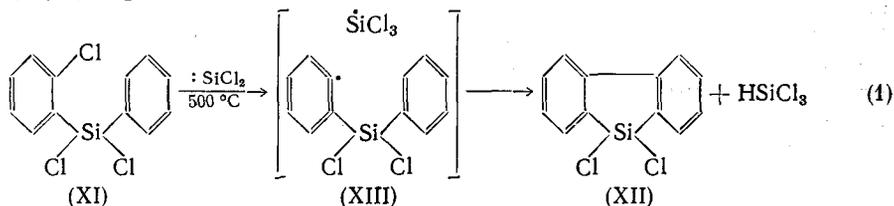


2. Газофазные реакции термической циклизации с участием $:\text{SiCl}_2$

Ранее было отмечено, что процессы внедрения дихлорсилилена, генерируемого при пиролизе гексахлордисилана, в связи $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Cl}$ отличаются высокой степенью селективности [2, 4—6]. Они протекают, по-видимому, через стадии отрыв-рекомбинация, как и взаимодействие синглетных карбенов со связями $\text{C}-\text{Cl}$ [40]. Синглетный $:\text{SiCl}_2$ отрывает атом хлора от исходного соединения с образованием пары радикалов. Рекомбинация радикалов между собой приводит к соответствующему арилтрихлорсилану (расхождение радикальной пары нетипично для этого взаимодействия)



При изучении газофазного взаимодействия *o*-хлорфенилфенилдихлорсилана (XI) с гексахлордисиланом (500°C , соотношение реагентов 1:1) неожиданно было установлено, что основным продуктом реакции является 9,9-дихлор-9-силафлуорен (XII) (выход 90%) [41, 42]. Образование продукта внедрения $:\text{SiCl}_2$ в связь $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Cl}$ исходного соединения в данном случае не происходит. Интересно, что соединение (XI) в отсутствие источника дихлорсилилена в интервале $400-550^\circ\text{C}$ практически не подвергается внутримолекулярному дегидрохлорированию с образованием гетероцикла (XII), а при 680°C выход последнего не превышает 18% [43]. Было высказано предположение, что в изучаемой реакции роль дихлорсилилена сводится лишь к отщеплению от исходного соединения (XI) атома хлора, что способствует внутримолекулярной циклизации, сам же $:\text{SiCl}_2$ не входит в состав образующихся продуктов реакции [3, 5, 6, 43]



Очевидно, рекомбинации радикальной пары в этом случае не происходит из-за повышенной склонности радикала (XIII) к внутримолекулярной циклизации. 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.

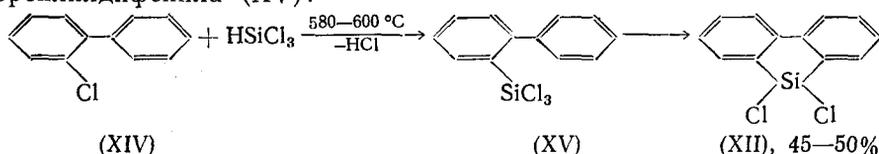
Взаимодействие (*n*-хлорфенил)фенилдихлорсилана с гексахлордисиланом в изучаемых условиях приводит лишь к образованию (*n*-трихлорсиллилфенил)фенилдихлорсилана (выход 30%) [42]. *o*-(Трихлорсиллил-

фенил)фенилдихлорсилан — продукт внедрения $:\text{SiCl}_2$ в связь $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Cl}$ соединения (XI) — получают по другой реакции [43], вплоть до $500-550^\circ\text{C}$ он не претерпевает термических превращений, а при 680°C циклизуется по иной схеме — с образованием 9,9,10,10-тетрахлор-9,10-диси-ла-9,10-дигидроантрацена (выход 30%).

Следует отметить, что эта реакция протекает и при использовании вместо гексахлордисиана других источников $:\text{SiCl}_2$ в газовой фазе — например, трихлорсилана и 1,1-дихлор-1-силациклопент-3-ена [42].

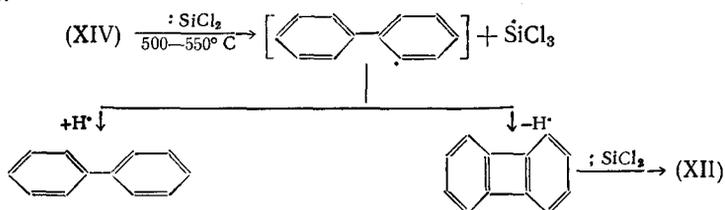
Обнаруженная газофазная реакция дихлорсилана, пожалуй, не имеет аналогии в химии карбенов и явилась основой нового общего способа образования ряда кремнийсодержащих гетероциклических систем [3, 5, 6, 44].

Совсем недавно эта реакция была распространена и на орто-замещенные ароматические углеводороды, в частности на *o*-хлордифенил [45]. Ранее процесс высокотемпературного синтеза гетероцикла (XII) на основе *o*-хлордифенила (XIV) осуществлялся в присутствии трихлорсилана [46, 47]. Было показано, что первоначальной стадией реакции является гомолитическое силилирование *o*-хлордифенила (XIV) с последующей внутримолекулярной циклизацией образующегося *o*-трихлорсиландифенила (XV):



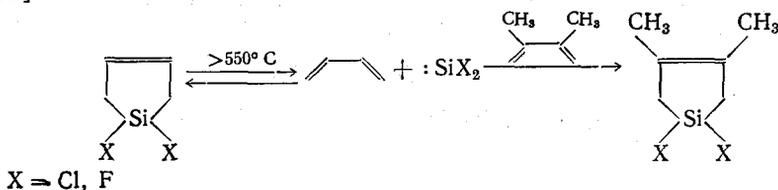
Отмечалась существенная роль температурного фактора: гетероцикл (XII) образовывался только при $680-700^\circ\text{C}$; при более низких температурах ($580-600^\circ\text{C}$) был обнаружен лишь продукт силилирования (XV).

При термическом взаимодействии соединения (XIV) с гексахлордисианом гетероцикл (XII) образуется в более мягких условиях, причем выход его составляет 75—80%. Основным побочным продуктом является дифенил. Соединение же (XV), которое можно рассматривать как продукт внедрения $:\text{SiCl}_2$ в связь $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Cl}$ исходного *o*-хлордифенила (XIV), было выделено с незначительным выходом (5—7%). Предположение о возможной циклизации соединения (XV) в присутствии гексахлордисиана при более низкой температуре ($500-550^\circ\text{C}$) экспериментально не подтвердилось. Эти обстоятельства позволили предположить иную схему образования гетероцикла (XII) в данной реакции, а именно через бифенилен:



III. ГЕНЕРИРОВАНИЕ ДИГАЛОГЕНСИЛИЛЕНОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАСПАДЕ 1,1-ДИХЛОР(ДИФТОР)СИЛАЦИКЛОПЕНТ-3-ЕНОВ И 1,1-ДИХЛОР(ДИФТОР)СИЛАЦИКЛОГЕКСА-2,4-ДИЕНОВ

Ранее сообщалось о реакции ретродиенового распада 1,1-дихлор- и 1,1-дифтор-1-силациклопент-3-енов в условиях высоких температур [5, 6, 48]:



Применение метода «химических ловушек» позволило получить химические доказательства промежуточного образования в этой реакции дигалогенсилиленов.

Образование дихлорсилилена при пиролизе 1,1-дихлор-1-силациклопент-3-ена (800—1400 К, давление 10^{-1} — 10^{-2} тор) было доказано с помощью низкотемпературной матричной ИК-спектроскопии [49]. Прямое масс-спектрометрическое обнаружение первичных продуктов вакуумного пиролиза 1,1-дихлор- и 1,1-дифтор-1-силациклопент-3-енов — 1,3-бутадиена и дигалогенсиланов — осуществлено и с помощью вакуумно-пиролитической масс-спектрометрии [50].

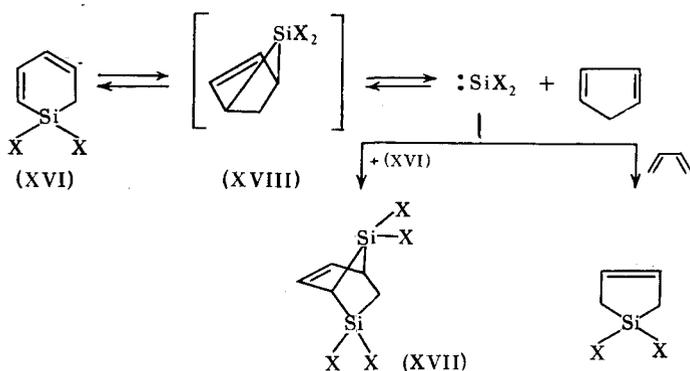
Согласно [51], образование 1,1-дихлор-1-силациклопент-3-ена в газовой фазе из $:\text{SiCl}_2$ и 1,3-бутадиена термодинамически выгодно в интервале температур от 300 до 1000 К.

Полученные доказательства ретродиенового термического распада 1,1-дихлор-1-силациклопент-3-ена дают основание полагать, что и газофазное взаимодействие $:\text{SiCl}_2$ с *симм-цис*-1,3-бутадиенами формально соответствует реакции Дильса — Альдера и, следовательно, протекает по механизму согласованного 1,4-циклоприсоединения.

Пиролиз дигалогензамещенных силациклопент-3-енов представляет собой эффективный способ генерирования не только дихлор-, но и дифторсилилена. Получение мономерного $:\text{SiF}_2$ другими методами, как известно, сильно затруднено.

1,1-Дихлор (1,1-дифтор) -1-силациклогекса-2,4-диены (XVI) при пиролизе (500—650° С, проточная система) также способны распадаться по ретродиеновой схеме с образованием циклопентадиена и дихлор (дифтор)силилена. При этом термический распад дифторпроизводного требует более высоких температур (600—650° С) [29, 52]. Первичный состав продуктов пиролиза этих гетероциклов изучен методом вакуумно-пиролитической масс-спектрометрии [50]. Получены химические доказательства образования дигалогенсилиленов при пиролизе этих гетероциклов. Так, сопиролиз диенов (XVI) с 1,3-бутадиеном приводит к образованию соответствующих 1,1-дигалоген-1-силациклопент-3-енов. Пиролиз индивидуальных соединений (XVI) приводит к образованию циклопентадиена и 1,4-циклоаддукта (XVII) $:\text{SiX}_2$ с исходными гетероциклами по следующей вероятной схеме (схема 2):

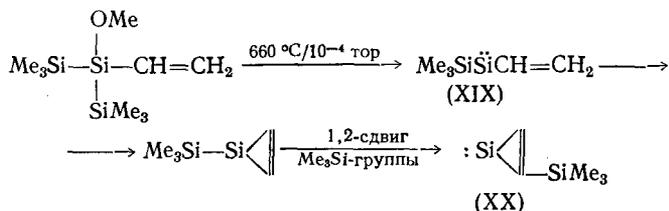
Схема 2



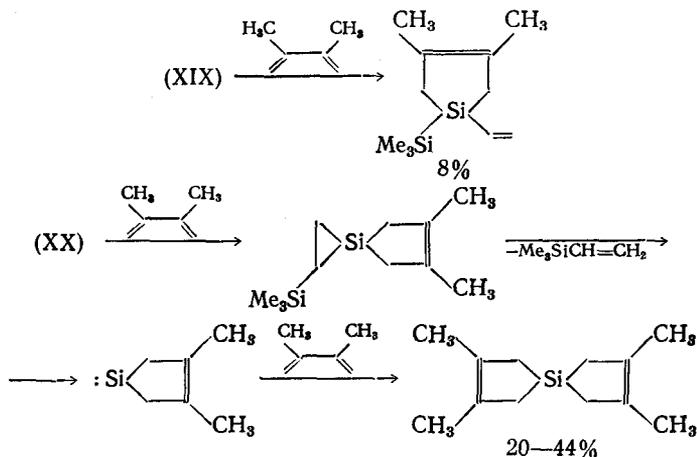
Масс-спектрометрическое исследование путей распада гетероцикла (XVI) под электронным ударом также подтверждает возможность образования в этих условиях бицикла (XVIII) [53]. Полученные результаты могут свидетельствовать в пользу механизма 1,4-присоединения $:\text{SiCl}_2$ к циклопентадиену, однако требуют дальнейшего изучения.

IV. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И РЕАКЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СИЛИЛЕНОВ

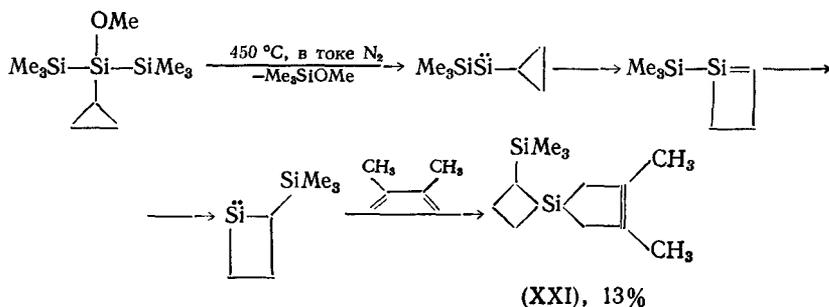
К настоящему времени наметились два основных направления получения циклических силиленов: 1) термическое разложение (при атмосферном давлении в токе азота или в глубоком вакууме) труднодоступных кремнийорганических соединений, претерпевающих сложные внутримолекулярные перегруппировки [54—59]; 2) использование газофазного дегалогенирования доступных дихлорзамещенных силациклоалканов и силациклоалкенов парами щелочных металлов [60—62]. Авторами [54] обнаружена интересная винилсилиленовая внутримолекулярная перегруппировка при изучении пиролиза 2-метокси-2-винилгексаметилтрисилана:



Существование промежуточных интермедиатов (XIX) и (XX) подтверждено реакцией исходного трисилана с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном:

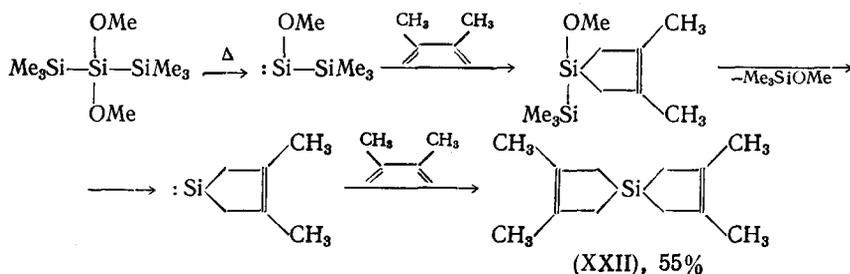


Образование спиросоединения (XXI) при сопирилизе 2-циклопропил-2-метоксигексаметилтрисилана с избытком 2,3-диметил-1,3-бутадиена авторы [55] объясняют протеканием сложной силилен-силен-силиленовой перегруппировки, включающей образование силациклобутанилидена:

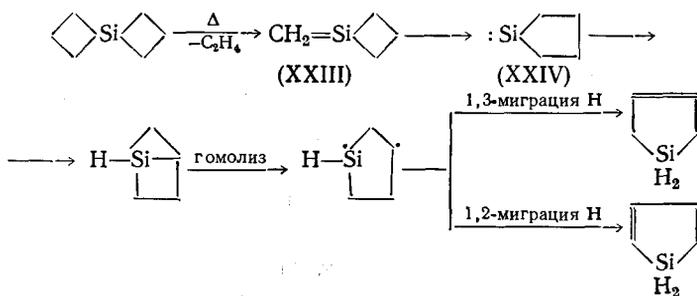


Пиролиз 2,2-диметоксигексаметилтрисилана (450°C, в токе азота) можно рассматривать как удобный метод генерирования 3,4-диметил-1-силациклопент-3-ен-1-илидена. Проведение реакции в присутствии перехват-

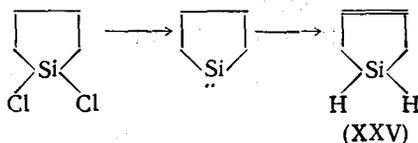
чика 1,3-диметил-1,3-бутадиена приводит к образованию спиросоединения (XXII) [56]:



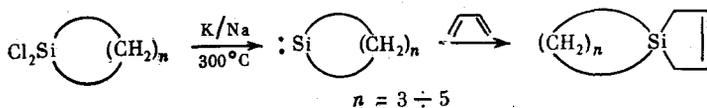
Интересные результаты получены при изучении термораспада в вакууме 3,3-силаспироциклопентана [57—59]. Полагают, что первичной стадией этого процесса является образование силена (XXIII), который претерпевает перегруппировку в силилен (XXIV) и последующие внутримолекулярные превращения, в результате которых образуются 1-силациклопент-2-ен или 2-силациклопент-3-ен



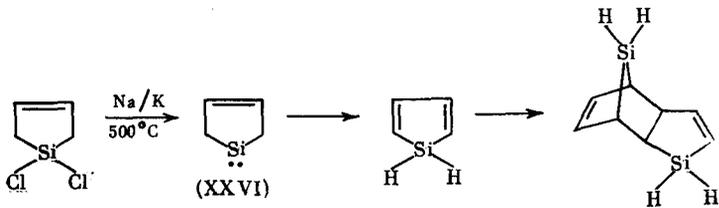
В работах [60, 61] описан газофазный метод генерирования силациклоалканилиденов реакцией дихлорсилациклоалканов с парами щелочных металлов (K/Na, 280—300° С, 10⁻¹—1,0 тор), например:



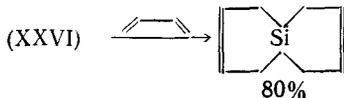
Образование (XXV) обусловлено внутримолекулярным внедрением первоначально образующегося нестабильного силациклопентанилидена в β-СН-связь и последующим превращением бициклического интермедиата. Получающиеся в результате дегалогенирования циклические силилены способны вступать в реакцию [1+4]-циклоприсоединения с диенами, например с 1,3-бутадиеном:



Доступность исходных реагентов делает реакцию дегалогенирования органохлорсиланов парами К/Na удобным методом генерирования циклических силленов и синтеза различных спирановых соединений с центральным атомом кремния [62]. Например, взаимодействие 1,1-дихлор-1-силациклопент-3-ена (500° С, атм. давление, в атмосфере аргона) с избытком натрия или калия приводит к образованию 1-силациклопент-3-ен-1-илидена (XXVI):



Образование (XXVI) доказано перехватом его 1,3-бутадиеном:



Таким образом, исследование газофазных реакций силиленов в настоящее время интенсивно развивается. Термический метод в этом плане следует рассматривать как один из наиболее перспективных и многообещающих, широкое использование которого приведет к открытию как еще неизвестных свойств силиленов, так и источников их генерирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Atwell W. H., Weyenberg D. R.//*Angew. Chem.* 1969. V. 81. P. 485.
2. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А.//*Успехи химии.* 1976. Т. 45. С. 1782.
3. Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А., Шамшин Л. Н. и др.//Газофазные высокотемпературные методы синтеза кремнийорганических мономеров/Под ред. Д. Я. Жинкина. М.: НИИТЭХИМ, 1979. С. 103.
4. Башкирова С. А., Комаленкова Н. Г., Чернышев Е. А.//*Там же.* С. 51.
5. Chernyshev E. A., Komalenkova N. G., Bashkirova S. A.//*J. Organometal. Chem.* 1984. V. 274. P. 129.
6. Chernyshev E. A., Komalenkova N. G.//*Advances in Organosilicon Chemistry.* М.: Mir Publ., 1985. P. 109.
7. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Клочкова Т. А. и др.//*Журн. общ. химии.* 1971. Т. 41. С. 122.
8. Чернышев Е. А., Щетинов С. А.//*Там же.* 1970. Т. 40. С. 1744.
9. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Клочкова Т. А. и др.//*Там же.* 1971. Т. 41. С. 617.
10. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Клочкова Т. А. и др.//*Там же.* 1975. Т. 45. С. 2223.
11. А. с. 374319 СССР//Б. И. 1973. № 15. С. 51.
12. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А. и др.//*Журн. общ. химии.* 1978. Т. 48. С. 830.
13. А. с. 368271 СССР//Б. И. 1973. № 9. С. 95.
14. А. с. 518498 СССР//Б. И. 1976. № 23. С. 77.
15. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А. и др.//*Журн. общ. химии.* 1978. Т. 48. С. 649.
16. Raabe G., Michl J.//*Chem. Rev.* 1986. V. 85. P. 419.
17. Чернышев Е. А., Башкирова С. А., Лысова Г. В. и др.//IV Всесоюз. конф. по химии карбенов: Тез. докл. М.: Наука, 1987. С. 158.
18. Башкирова С. А., Краснова Т. Л., Райсин И. И. и др.//*Там же.* С. 159.
19. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Кельман М. Я. и др.//*Там же.* С. 156.
20. Печеркин А. С., Сидоров В. И., Кельман М. Я. и др.//*Там же.* С. 155.
21. А. с. 1198079 СССР//Б. И. 1985. № 46. С. 104.
22. Koniczny S., Gaspar P. P., Normhoudt J.//*J. Organometal. Chem.* 1986. V. 307. P. 151.
23. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Быковченко В. Г. и др.//*Журн. общ. химии.* 1987. Т. 57. С. 1270.
24. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А.//*Докл. АН СССР.* 1972. Т. 205. С. 868.
25. Hwang R.-J., Conlin R. T., Gaspar P. P.//*J. Organometal. Chem.* 1975. V. 94. P. 38.
26. Maier G., Mihm G., Reisenauer H. P.//*Angew. Chem.* 1980. V. 22. S. 58.
27. Barton T. J., Vanasiak D. S.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 5199.
28. Auner N., Grobe J.//*J. Organometal. Chem.* 1980. V. 190. P. 129.
29. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Загорец Д. А.//*Журн. общ. химии.* 1987. Т. 57. С. 2732.
30. Чернышев Е. А., Быковченко В. Г., Киселева Т. С.//IV Всесоюз. конф. по химии карбенов: Тез. докл. М.: Наука, 1987. С. 162.
31. Чернышев Е. А., Краснова Т. Л., Абрамова Е. С. и др.//*Там же.* С. 162.
32. Чернышев Е. А., Краснова Т. Л., Абрамова Е. С. и др.//*Там же.* С. 163.

33. Davidson J. M. T., Hughes K. J., Jjadi-Maghsoodi S.//*Organometallics*. 1987. V. 6. P. 639.
34. Rogers D. S., Walker K. L., Ring M. A., O'Neal K. E.//*Ibid*. 1987. V. 6. P. 2313.
35. Meier G., Schöttler K., Reisenauer H. P.//*Tetrahedron Lett*. 1985. V. 26. P. 4079.
36. Barton T. J., Kilgour J. A.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1974. V. 96. P. 7150.
37. Lei D., Hwang R.-J., Gaspar P. P.//*J. Organometal. Chem.* 1984. V. 271. P. 1.
38. Davidson J. M. T., Fenton A., Jjadi-Maghsoodi S.//*Organometallics*. 1984. V. 3. P. 1593.
39. Barton T. J., Burns G. T.//*Ibid*. 1983. V. 2. P. 1.
40. Kirmse W. *Carbene chemistry*. N. Y.: Acad. Press, 1964. 615 с.
41. А. с. 514818 СССР//Б. И. 1976. № 19. С. 54.
42. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Башкирова С. А. и др.//*Журн. общ. химии*. 1985. Т. 55. С. 2309.
43. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Шамшин Л. Н.//*Там же*. 1971. Т. 41. С. 843.
44. А. с. 514840 СССР//Б. И. 1976. № 19. С. 59.
45. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Елагина О. В. и др.//*Журн. общ. химии*. 1985. Т. 55. С. 2314.
46. Чернышев Е. А., Щепинов С. А., Краснова Т. Л.//*Там же*. 1970. Т. 40. С. 1058.
47. Чернышев Е. А., Бочкарев В. Н., Краснова Т. Л. и др.//*Там же*. 1976. Т. 45. С. 2464.
48. Чернышев Е. А., Башкирова С. А., Комаленкова Н. Г. и др.//*Докл. АН СССР*. 1984. Т. 276. С. 1151.
49. Овчинников И. В., Головкин А. В., Комаленкова Н. Г. и др.//*Журн. общ. химии*. 1987. Т. 57. С. 1421.
50. Мальцев А. К., Каграманов Н. Д., Брагилевский И. О. и др.//*IV Всесоюз. конф. по химии карбенов: Тез. докл. М.: Наука, 1987. С. 125.*
51. Чернышев Е. А., Мосин А. М., Айзатулова Р. М. и др.//*Журн. общ. химии*. 1986. Т. 56. С. 1834.
52. Чернышев Е. А., Комаленкова Н. Г., Загорец Д. А.//*IV Всесоюз. конф. по химии карбенов: Тез. докл. М.: Наука, 1987. С. 156.*
53. Бочкарев В. Н., Поливанов А. Н., Комаленкова Н. С.//*Журн. общ. химии*. 1973. Т. 43. С. 2703.
54. Barton T. J., Burns G. T.//*Tetrahedron Lett*. 1983. V. 21. P. 159.
55. Burns S. A., Burns G. T., Barton T. J.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1982. V. 104. P. 6140.
56. Barton T. J., Burns S. A., Gaspar P. P., Chen Y. S.//*Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.* 1983. V. 13. P. 881.
57. Barton T. J., Burns G. T., Geschmeider D.//*Organometallics*. 1983. V. 2. P. 8.
58. Наметкин Н. С., Гусельников Л. Е., Орлов Ю. В. и др.//*Докл. АН СССР*. 1973. Т. 211. С. 106.
59. Guse'nikov L. E., Nametkin N. S.//*Chem. Rev.* 1979. V. 79. P. 529.
60. Волнина Э. А., Поляков Ю. П., Каневский А. Б. и др.//*VI Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений: Тез. докл. Рига, 1986. С. 221.*
61. Гусельников А. Е., Волнина Э. А., Каневский А. Б. и др.//*IV Всесоюз. конф. по химии карбенов: Тез. докл. М.: Наука, 1987. С. 163.*
62. Чернышев Е. А., Башкирова С. А., Матвейчев П. М. и др.//*Там же*. С. 160.

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