

Электрохимические реакции кремнийорганических соединений

В.В.Жуйков

Казанский государственный университет

420008 Казань, ул. Ленина, 18, факс (843–2) 38–0994

Систематизированы и обобщены данные, касающиеся процессов электрохимического восстановления и окисления различных классов кремнийорганических соединений, а также реакций электрогенерированных реагентов с этими соединениями. Электрохимическая реакционная способность органических соединений кремния рассматривается с учетом их химического строения и условий проведения реакций.

Библиография — 245 ссылок.

Оглавление

I. Введение	564
II. Электровосстановление хлорсиланов	564
III. Катодные синтезы три- и полисиланов	569
IV. Реакции электрогенерированных нуклеофилов с электрофильным атомом кремния	570
V. Восстановление других классов кремнийорганических соединений	580
VI. Электроокисление кремнийорганических соединений	582
VII. Электрохимические процессы с участием органических соединений кремния	593
VIII. Заключение	595

I. Введение

Электрохимический подход широко используется для синтеза разнообразных органических и элементоорганических соединений, в том числе органических производных кремния, химия которых в последние годы получила особенно интенсивное развитие. К настоящему времени в этой области накоплен значительный объем экспериментального материала. С одной стороны, разработаны многочисленные высокоселективные препаративные методы синтеза целевых продуктов или полупродуктов на стадиях функционализации кремнийорганических соединений. С другой стороны, при изучении окислительно-восстановительных реакций с участием этих соединений установлена отчетливая связь между различными внутримолекулярными взаимодействиями и электрохимической реакционной способностью. Таким образом кроме чисто препаративного аспекта электрохимия кремнийорганических соединений неизбежно затрагивает вопросы физической органической химии, связанные со строением граничных орбиталей, передачей электронных эффектов в молекулах и их влиянием на реакционную способность.

Цель данного обзора — систематизировать известные процессы по типу реакций и, по возможности, проследить роль факторов, определяющих реакционную способность

кремнийорганических соединений в электрохимических превращениях.

II. Электровосстановление хлорсиланов

Хлорсиланы — одни из первых синтезированных органических производных кремния. В настоящее время они являются наиболее распространенными и доступными кремнийорганическими соединениями. Видимо, поэтому хлорсиланы первыми привлекли внимание электрохимиков. Сами хлорсиланы трудно восстанавливаются электрохимически, и катодные процессы с их участием чаще всего связаны с первоначальной электрогенерацией карбаниона (или другого нуклеофила), который затем замещает атом Cl в молекулах хлорсиланов. Большинство катодных реакций на основе хлорсиланов представляет собой вариации этого процесса. Анодные реакции кремнийорганических соединений более разнообразны (по типу соединений и реакций), хотя число публикаций по процессам восстановления гораздо больше, чем по окислению.^{1–13}

Первые работы в области электрохимии хлорсиланов (R_nSiCl_{4-n} , где R = Me, Et, Vin, Ph) появились более двадцати лет назад,^{14–16} но они имели лишь косвенное отношение к этой проблеме, поскольку описывали электровосстановление протонов хлористого водорода, образующегося при гидролизе хлорсиланов.^{14, 17–20} Вместе с тем эти работы привели к созданию двух эффективных методов: электрохимического абсолютирования диметилформамида (ДМФА)²¹ и определения воды в растворителе.²² Оба метода основаны на реакции быстрого гидролиза хлорсиланов.

Впоследствии разными авторами были получены электрохимические характеристики восстановления хлорсиланов (табл. 1), которые заметно различаются даже для одних и тех же соединений. В силу необратимого характера восстановления хлорсиланов, их высокой электрофильности и чрезвычайной склонности к гидролизу эффективный потенциал восстановления этих веществ отражает влияние многих факторов

В.В.Жуйков. Доктор химических наук, доцент кафедры физической химии химического факультета КГУ. Телефон (843–2) 31–8184, e-mail: viatcheslav.jouikov@ksu.ru

Область научных интересов: электрохимическая реакционная способность органических соединений серы, селена и кремния, механизмы электрохимических процессов с участием элементоорганических соединений, электросинтез.

Дата поступления 20 мая 1996 г.

(материал электрода, растворитель, электролит фона и, очевидно, нуклеофильные примеси). Поэтому достаточно противоречивые данные табл. 1 можно рассматривать скорее как иллюстрацию неразберихи, царящей в этом вопросе. Отметим лишь, что природа галогена (при прочих равных условиях), видимо, не сильно влияет на величины потенциалов восстановления.^{23, 24} Природа органического заместителя у атома Si более важна. Триметилхлорсилан (**1**) принимает электрон при более отрицательном потенциале, чем трифенилхлорсилан (**2**),²⁵ хотя дискуссия по поводу величины потенциала катодного восстановления силана **1** еще не окончена.^{23, 26–37}

Потенциалы восстановления большинства изученных хлорсиланов, полученные разными авторами, имеют достаточно большие отрицательные значения (табл. 1). Это связано, очевидно, с активационным характером переноса электрона, включающим одновременный разрыв связи Si–Cl. Авторы работы³⁶ настаивают на принадлежности пиков, обнаруженных ими при -0.1 и -0.2 В (отн. НКЭ), к восстановлению этой связи, хотя продукты со связью Si–Si при электролизе хлорсилана **1** при потенциале $E \approx -1$ В обнаружены не были. Как следует из описанной техники эксперимента, направленной на сведение к минимуму содержания остаточной воды и HCl, авторы игнорируют присутствие растворенного O₂, который дает пики восстановления в данной области потенциалов. Поэтому, вероятнее всего,

Таблица 1. Характеристики электровосстановления хлорсиланов (первой волны для полихлорсиланов).

Хлорсилан	E, В (отн. НКЭ)		Условия	Ссылки
	$-E_{1/2}$, В	$-E_p$, В		
Me ₃ SiCl (1)	2.2 ^a	0.1	DME/Bu ₄ NClO ₄ /Pt	36
			DME/Bu ₄ NClO ₄ /Pt	37
		3.3 ^b		29
		1.11 ^c	PhOMe/Bu ₄ NClO ₄	18
Ph ₃ SiCl (2)	3.1 ^a		DMF/Et ₄ NOTs	28
			DME/Bu ₄ NClO ₄ /Hg	22, 39
	2.39		THF/Bu ₄ NClO ₄ /Hg	23, 40
		0.2	DME/Bu ₄ NClO ₄ /Pt	36
	1.2		DME/Bu ₄ NClO ₄	37
MePh ₂ SiCl (3)		2.4 ^b		29
		2.55	AN/Bu ₄ NPPH ₄ /Pt	27
		2.65	AN/Bu ₄ NClO ₄ /CY	38
		2.06	DME/Bu ₄ NClO ₄ /Hg	40
Ph ₃ SiBr	2.37		DME/Bu ₄ NClO ₄ /Hg	40
Ph ₃ SiF	2.59 ^d		DME/Bu ₄ NClO ₄ /Hg	40, 24
Me ₂ SiCl ₂ (4)		2.28 ^e	DME/Bu ₄ NBF ₄ /Hg	41
		> 2.5		42
PhMeSiCl ₂ (5)		> 1.8		42
Ph ₂ SiCl ₂ (6)	1.9 ^a	2.5	AN/Bu ₄ NClO ₄ /CY	38
			DME/Bu ₄ NClO ₄ /Hg	39, 43
		> 1.5		42
Mes ₂ SiCl ₂ (7)	2.8 ^f		DME/ПКЭ	44
SiHCl ₃	1.7–1.75 ^b		AN/Et ₄ NCl/графит	45
		1.9 ^g	THF/Pt	46
SiCl ₄	1.66–1.70 ^b		AN/Et ₄ NCl/графит	45
		2.2 ^b	THF/Pt	46

Примечание. Принятые обозначения: НКЭ — насыщенный каломельный электрод, DME — диметоксиэтан, DMF — *N,N*-диметилформамид, THF — тетрагидрофуран, AN — ацетонитрил, CY — стеклоуглерод, Mes — мезитил, ПКЭ — ртутный капаящий электрод.

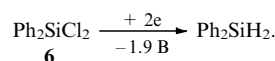
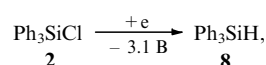
^a Отн. 0.001 М Ag/AgClO₄; ^b отн. Ag/AgCl; ^c отн. Ag/AgNO₃; ^d отн. Ag/AgI (приведено к НКЭ); ^e приведено, по-видимому, значение E_p ; ^f отн. Ag/Ag⁺ ($E = E_{\text{НКЭ}} + 0.6$ В); ^g восстановление связи Si–H.

сигналы при -0.1 и -0.2 В связаны с восстановлением кислорода.³⁶

При электрохимическом восстановлении хлорсиланов большую роль играет выбор растворителя^{23, 24, 32–34} и электролита фона,³⁵ поскольку нуклеофильные растворители могут координироваться с хлорсиланами, в результате чего кремний приобретает плоскую конфигурацию, благоприятную для нуклеофильных реакций.

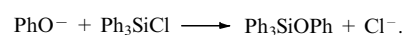
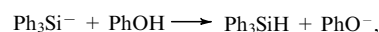
При восстановлении 10,10-дихлор(фтор)силоксаро-фенантронов в системе DME/Bu₄NI наблюдается одноэлектронное восстановление кольца фенантронового типа ($E_{1/2} = -1.96$ и -0.96 В отн. донной Hg для фтор- и хлорпроизводных соответственно) с последующим двухэлектронным переносом, сопровождающимся отщеплением галогена ($E_{1/2} = -2.31$ и -1.41 В отн. донной Hg).⁴⁷

При электровосстановлении фенилхлорсиланов в ДМЭ получены продукты, которым на основании сравнения их УФ-спектров со спектрами индивидуальных соединений приписана структура фенилсиланов.³⁹



(Приведено значение E электролиза отн. 0.001 М AgClO₄.)

Предполагалось, что источником атомов водорода для образования силанов служит ДМЭ или катион Bu₄N⁺. По данным более поздних работ^{37, 48–52}, продуктами восстановления фенилхлорсиланов в близких условиях являются в основном ди- и тетрасиланы. Вместе с тем результаты электролиза трифенилхлорсилана (**2**) в присутствии фенола как донора протонов²³ свидетельствуют в пользу образования аниона Ph₃Si[–], поскольку продуктом восстановления является не димер, а гидрид **8**. Тот факт, что на восстановление одного моля хлорсилана **2** расходуется 1 Ф электричества, свидетельствует о включении в электродный процесс реакции нуклеофила PhO[–] с исходной молекулой хлорсилана.



При восстановлении триметилхлорсилана (**1**) в АН на фоне Bu₄NClO₄ был получен гексаметилдисулфоксан, а на фоне Bu₄NCl — гексаметилдисулфид (**9**).²⁵ Электровосстановление хлорсилана **1** в ДМЭ на платиновом или свинцовом катоде и ртутном аноде^{48, 53} в неконтролируемых условиях (выходное напряжение 80 В, плотность тока 1–6 мА·см^{–2}) в течение 4–10 дней дает дисилан **9** с выходом по току 100%.³⁷ Сообщалось,³⁷ что дисилан **9** образуется также и на аноде, но поскольку процесс проводили в неразделенной ячейке, то это, скорее всего, является недоразумением.

Предполагается, что в апротонных растворителях электросинтез дисиланов из хлорсиланов R₃SiCl происходит по двум параллельным путям.^{23, 24, 40} Первый путь — нуклеофильное взаимодействие аниона R₃Si[–] (продукта двухэлектронного восстановления хлорсилана) с исходным хлорсиланом, второй — радикальная димеризация продуктов одноэлектронного восстановления (радикалов R₃Si[•]).

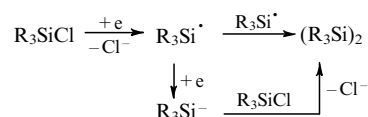


Таблица 2. Катодный синтез симметричных дисиланов электровосстановлением хлорсиланов R¹R²R³SiHal.

Хлорсилан	Продукт	Условия электролиза ^a	Выход, %	Ссылки
Me ₃ SiCl (1)	(Me ₃ Si) ₂	Mg-анод и -катод, THF/LiClO ₄ THF : HMPT (8 : 2)/LiCl, AlCl ₃ , Bu ₄ NBr, Al(Mg)-анод, HC-катод Mg-анод и -катод, THF/LiClO ₄ Анод из карбида кремния, THF/HMPT Водородный анод, THF/HMPT	100 ^b 93 74–78 82 65 ^b 73 ^b	25 29 41 51 36 36
Me ₃ SiBr	(Me ₃ Si) ₂		20	25
Me ₂ PhSiCl (10)	(Me ₂ PhSi) ₂	THF : HMPT (8 : 2)/LiCl, AlCl ₃ , Bu ₄ NBr, Al(Mg)-анод, HC-катод Hg-анод, Pt-катод в DME Mg-анод и -катод, поляризация переменным током в THF/LiClO ₄ То же в THF/LiBF ₄ То же в THF/Bu ₄ NClO ₄ То же в THF/Bu ₄ NBF ₄	80–83 84 (37 ^b) 92 (69.5 ^c) 2.3 (10 ^c) 75.1 (49.6 ^c) 11.7 (2.0 ^c)	41 54 51 51 51 51
MePh ₂ SiCl (3)	(MePh ₂ Si) ₂	THF : HMPT (8 : 2)/LiCl, AlCl ₃ , Bu ₄ NBr, Al(Mg)-анод, HC-катод Hg-анод, Pt-катод в DME Al-анод, Pt-катод в DME Ag-анод, Pt-катод в DME Mg-анод и -катод, THF/LiClO ₄ Cu-анод и -катод, DME/Bu ₄ NClO ₄ Cu-анод и -катод, DME/Bu ₄ NBPh ₄	60–68 89 (57 ^b) 47 (40 ^b) 85 (62 ^b) 77 83 84	49 54 54 54 51 55 35
Ph ₃ SiCl (2)	(Ph ₃ Si) ₂	Hg, Cd-анод, Pt(Hg, Pb, Ti, Fe)-катод, DME/Bu ₄ NClO ₄ THF : HMPT (8 : 2)/LiCl, AlCl ₃ , Bu ₄ NBr, Al(Mg)-анод, HC-катод Mg-анод и -катод, THF/LiClO ₄	100 ^b 70–71 85	37 49 51
PhCH ₂ Me ₂ SiCl	(PhCH ₂ Me ₂ Si) ₂	То же	78	56
(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃ SiCl	((<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃ Si) ₂	Hg, Cd-анод, Pt(Hg, Pb, Ti, Fe)-катод, DME/Bu ₄ NClO ₄	82 ^b	37
(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₂ MeSiCl	((<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₂ MeSi) ₂	То же	50 ^b	37
Ph ₃ SiSiPh ₂ Cl	(Ph ₃ SiPh ₂ Si) ₂	То же	0.3	37
Me ₃ SiSiPhMeCl	(Me ₃ SiPhMeSi) ₂	Cu-анод и -катод, DME/Bu ₄ NClO ₄	90	55

^a Принятые обозначения: HMPT — гексаметилфосфортриамид; HC — нержавеющая сталь; ^b выход по току; ^c в скобках приведены значения, полученные в тех же условиях при использовании ДМЭ вместо ТГФ.

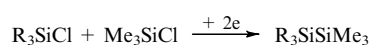
Таблица 3. Катодный синтез несимметричных дисиланов совместным электровосстановлением арилхлорсиланов и триметилхлорсилана (1).

Хлорсилан	Продукт	Условия электролиза	Выход, %	Ссылки
Me ₂ PhSiCl (10)	Me ₂ PhSiSiMe ₃	Hg-анод, Pt-катод в DME/Bu ₄ NClO ₄ Al(Mg)-анод, HC-катод, THF/TDA ^b (HMPT)	72 (22 ^a) 80–83	54 49
MePh ₂ SiCl (3)	MePh ₂ SiSiMe ₃	Hg-анод, Pt-катод в DME/Bu ₄ NClO ₄ Ag-анод, Pt-катод в DME/Bu ₄ NClO ₄ Hg-анод, Pt-катод в DME/Bu ₄ NClO ₄ Al(Mg)-анод, HC-катод, THF/TDA ^b (HMPT)	77 78 (65 ^a) 94 (30 ^a) 90 ^b	55 54 54 41
Ph ₃ SiCl (2)	MePh ₂ SiSiMe ₂ Bu ^t (см. ^c) Ph ₃ SiSiMe ₃	Hg-анод, Pt-катод в DME/Bu ₄ NClO ₄ Hg, Cd-анод, Pt(Hg, Pb, Ti, Fe)-катод, DME/Bu ₄ NClO ₄ Al(Mg)-анод, HC-катод, THF/TDA ^b (HMPT)	78 (30 ^a) 6.5 (100 ^a) 74–77	54 37 49
(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃ SiCl	(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₃ SiSiMe ₃	Hg, Cd-анод, Pt(Hg, Pb, Ti, Fe)-катод, DME/Bu ₄ NClO ₄	46 ^a	37
(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄) ₃ SiCl	(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄) ₃ SiSiMe ₃	Hg, Cd-анод, Pt(Hg, Pb, Ti, Fe)-катод, DME/Bu ₄ NClO ₄	61 ^a	37
(<i>p</i> -F ₃ CC ₆ H ₄) ₃ SiCl	(<i>p</i> -F ₃ CC ₆ H ₄) ₃ SiSiMe ₃	Hg, Cd-анод, Pt(Hg, Pb, Ti, Fe)-катод, DME/Bu ₄ NClO ₄	46	37
Me ₃ SiSiPhMeCl	Me ₃ Si(PhMe)SiSiMe ₃	Cu-анод, Pt(Cu)-катод в DME/Bu ₄ NClO ₄	74 ^d	55

^a Выход по току; ^b TDA — трис(3,6-диоксагептил)амин; ^c при использовании Me₂Bu^tSiCl вместо Me₃SiCl; ^d образовалось также 4% симметричного тетрасилана.

Электровосстановление целого ряда монохлорсиланов протекает с потреблением в среднем 1 F·моль^{–1} электричества и приводит к симметричным дисиланам (табл. 2).

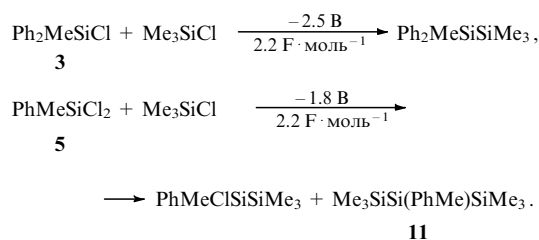
В табл. 3 приведены результаты препаративного электровосстановления смеси хлорсиланов, приводящего к несимметричным дисиланам с различными заместителями у атомов кремния. При электролизе смеси триарилхлорсилана и триметилхлорсилана (1), в соотношении 1:1, образуется исключительно несимметричный дисилан, что является удобным методом синтеза таких соединений.



R = Ph, *p*-FC₆H₄, *p*-MeC₆H₄.

Это доказывает, что первым восстановлению подвергается триарилхлорсилан, а не триметилхлорсилан.³⁷ По аналогичной схеме протекает восстановление метилдифенилхлорсилана (3) (выход дисилана — 90%) и метилфенилди-хлорсилана (5).⁵⁷ В последнем случае наряду с хлорсодержащим

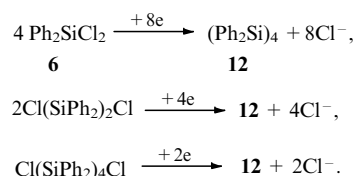
продуктом моносилилирования (выход 75%) с выходом 25% образуется трисилан **11**.†



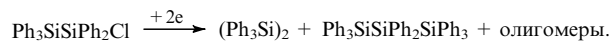
Поскольку хлорсилан **1** восстанавливается труднее большинства других хлорсиланов,^{27–29} а скорость нуклеофильного замещения по **1** заметно выше скорости S_N2 -реакции по второму хлорсилану, то преимущественно образуются несимметричные дисиланы. Интересно, что в работе⁴⁹ указывается на образование при восстановлении смеси двух хлорсиланов исключительно несимметричного продукта, в работах^{37, 58} отмечается наличие некоторого количества симметричного дисилана (производного хлорсилана, имеющего менее отрицательный потенциал восстановления), а в работе⁵⁶ сообщается об образовании симметричного и кросс-дисиланов в равных соотношениях.

При восстановлении хлорсиланов R_3SiCl и $\text{R}_2\text{R}'\text{SiCl}$ основными продуктами являются симметричные димерные соединения $(\text{R}_3\text{Si})_2$ и $(\text{R}_2\text{R}'\text{Si})_2$ (см. табл. 3). При этом из хлорсиланов **2** и **1** димеры получены с практически количественным выходом,³⁷ из триметилбромсилана — с выходом 20%, а триметилиодсилан вообще не дает димера.^{25, 43} Следует отметить, что симметричные и несимметричные дисиланы электрохимически образуются из соответствующих хлорпроизводных с хорошими выходами даже тогда, когда химическая реакция с металлами не дает результатов.

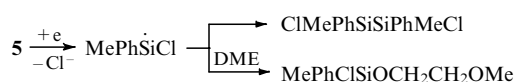
При восстановлении дихлорсиланов основными продуктами являются соответствующие полисиланы.^{37, 43, 48} Так, электровосстановление дифенилдихлорсилана в условиях, аналогичных описанному в работе³⁷, дает нерастворимый октафенилциклотетрасилан (**12**) и некоторое количество полимерных продуктов.⁴⁸



При восстановлении пентафенилхлордисилана получена смесь продуктов.⁴⁸



Метилфенилхлорсиланы реагируют сложнее. Например, метилфенилдихлорсилан **5** наряду с димером дает продукт реакции с ДМЭ, использованным в качестве растворителя.



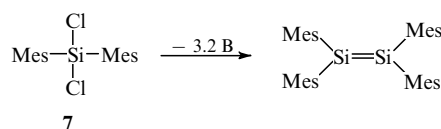
Данные по катодному восстановлению трихлорсиланов противоречивы. Сообщалось,⁴⁸ что при электролизе PhSiCl_3 (**13**) также образуется продукт реакции с растворителем.

† Здесь и далее отнесение количества электричества, затраченного в электролизе, к молю вещества (Q) приводится по первоисточникам; в случаях, когда в оригинальной работе отсутствуют кулонометрические данные, в схемах указано число электронов на молекулу (n), отвечающее стехиометрии процесса.



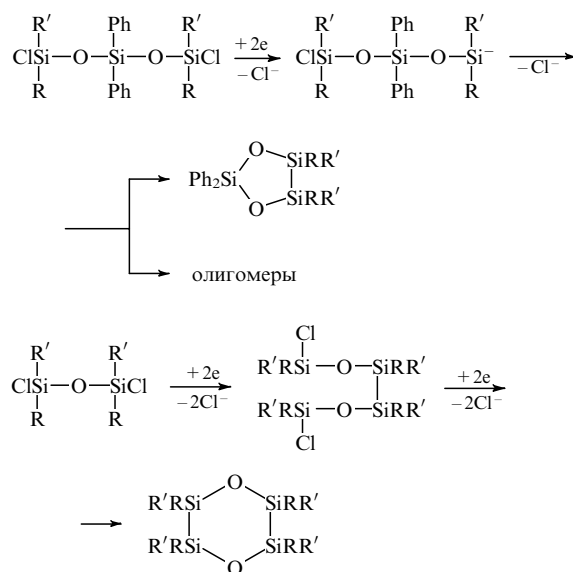
Отсутствие полимерных соединений со связью Si—Si среди продуктов реакции авторы⁴⁸ объясняют стерическими факторами. Напротив, при электролизе MeSiCl_3 образуется полимер $(\text{MeSiCl}_{0.22})_n$, неустойчивый на воздухе, а при электролизе SiCl_4 — полимер $(\text{SiCl}_{0.77})_n$.^{28, 59}

В работе⁴⁴ описан редкий случай образования тетраметилдизилана при восстановлении димезитилдихлорсилана. Это единственный пример электрохимического синтеза соединений с двойной связью Si = Si.



Восстановление димезитилдихлорсилана (**7**) проводили в потенциостатическом режиме при -3.2 В отн. Ag/Ag^+ в $\text{DME}/\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ на Hg-катоде и Ag-аноде с разделением анодного и катодного пространств. Выход тетраметилдизилана квалификации ЧДА составил 20%.

Электровосстановление терминальных дихлорсилоксанов приводит к циклическим соединениям, содержащим Si—O- и Si—Si-связи.^{30, 60, 61} Пятичленный циклический продукт получается одностадийно, а шестичленный — через линейный димерный дихлордисилоксан, который может быть выделен из реакционной смеси.



R, R' = Me, Vin, Et.

При взаимодействии катодно-генерированных силильных интермедиатов с 2,3-диметилбутадиеном наряду с линейными полисиланами образуются 1,1-дизамещенные 3,4-диметил-1-силациклопент-3-ены (**14**).³⁸

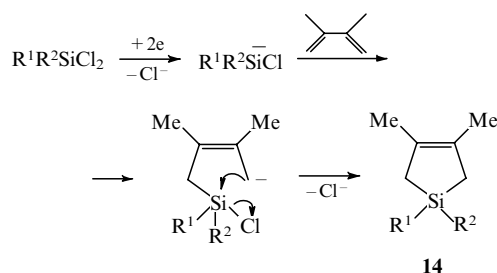


Таблица 4. Электровосстановление дихлорсиланов в присутствии 2,3-диметилбутадиена.

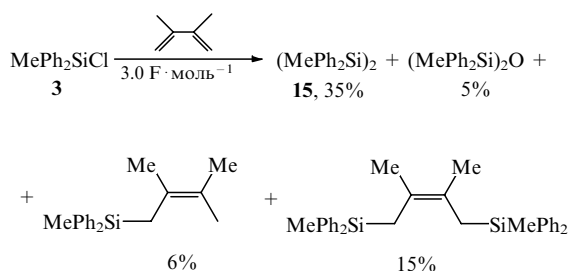
Хлорсилан	Хлорсилан/ /диен (ммоль)	Растворитель/фон	Q , F · моль ⁻¹	Выход силан- циклопентенов 14 , % ^a	Выход полимера, % ^a
MePhSiCl ₂	5.8/16.1	DME/Bu ₄ NClO ₄	1.7	10	9
Ph ₂ SiCl ₂	4.9/14.7	DME/Bu ₄ NClO ₄	2.4	27	41
	5.0/14.9	DME/Bu ₄ NBPh ₄	3.5	23	38
	5.0/15.8	THF/Bu ₄ NClO ₄	3.0	23	42
	3.1/9.9	THF/Bu ₄ NBPh ₄	2.8	28	44
(<i>o</i> -Tol) ₂ SiCl ₂	5.2/15.9	DME/Bu ₄ NBPh ₄	7.0	10	4
(<i>p</i> -Tol) ₂ SiCl ₂	4.8/16.0	DME/Bu ₄ NClO ₄	1.6	4	5 ^b

Примечание. Условия проведения реакции: Pt-катод, Cu-анод, неразделенная ячейка, гальваностатический режим, плотность тока 3.3 мА · см⁻².

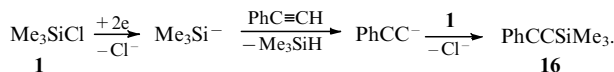
^a Приведены хроматографические выходы; ^b приведен выход окта-*n*-толилциклотетрасилоксана.

Результаты катодного электросинтеза замещенных силанциклопентенов **14** в различных условиях приведены в табл. 4.

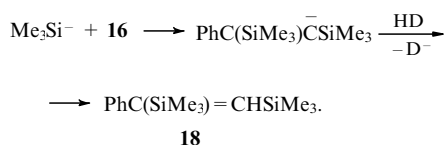
Электролиз с участием монохлорсилана **3**, проводимый в ДМЭ на фоне тетрабутиламмонийперхлората, приводит к симметричному дисилану **15**, некоторому количеству ди-силоксана и продуктам присоединения к диену — 1-(метилдифенилсиллил)- и 1,4-бис(метилдифенилсиллил)-2,3-диметил-2-бутену.



Фенилэтинилтриметилсилан (**16**) образуется при электровосстановлении триметилгалогенсиланов Me₃SiHal (Hal = I, Cl, F) ^{31, 62–64} в присутствии фенилацетилена (**17**). Методом скрытых предельных токов определена стехиометрия взаимодействия последнего с электрогенерированными силан-анионами равная 1:1. Это соответствует протонированию силан-аниона под действием фенилацетилена с образованием PhC≡C⁻-карбаниона, который нуклеофильно замещает хлор в невосстановленной молекуле хлорсилана **1**.



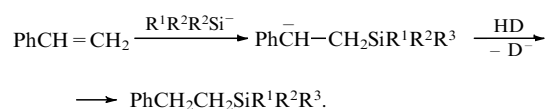
Соединение **16** может быть вторично силилировано. В этом случае процесс сопровождается уменьшением кратности связи и приводит к продукту нуклеофильного присоединения — 1,2-бис(триметилсиллил)-1-фенилэтену (**18**).



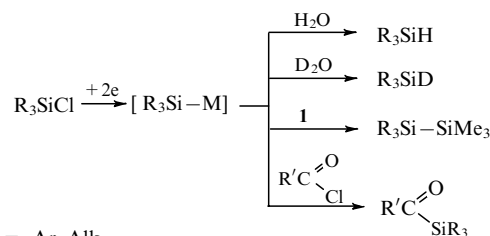
Интересно, что проведение процесса при соотношении **1**:**17** = 4:1 и пропускании 5 F · моль⁻¹ электричества в проточном электролизере из двух спаренных ячеек ³¹ (ЕС-ячейка), в котором электрогенерированные на катоде первой ячейки анионы R¹R²R³Si⁻ частично окисляются во второй

ячейке до R¹R²R³Si⁻-радикалов, приводит к дисилилированному продукту **18** с выходом до 75%.

Стирол в подобных условиях образует исключительно продукты присоединения по двойной связи.⁶³

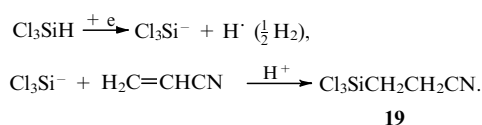


Сильные анионы, образующиеся при восстановительном расщеплении Si—Cl-связи хлорсиланов, можно «стабилизировать» в форме металлоорганического интермедиата за счет образования Si—M-связи (M — металл растворимого анода). Природа такого интермедиата до конца не установлена, но он может быть сохранен в растворе в течение нескольких дней и использован в реакциях с электрофильными реагентами.^{27, 65, 66}



Электровосстановлением ряда хлорсиланов в присутствии циклогексена получены циклогексилсилановые производные.^{63, 67–70} Поскольку для циклогексена не свойственны реакции нуклеофильного присоединения, предполагается радикальный механизм процесса.

Сообщалось,⁴⁵ что интермедиаты электровосстановления тетрахлорсилана не взаимодействуют с акрилонитрилом, хотя авторами работы⁴⁶ описана реакция электрогенерированных при восстановлении связи Si—H в молекуле трихлорсилана (при E = -1.6 В отн. AgCl) силан-анионов с акрилонитрилом с образованием β-цианэтилтрихлорсилана (**19**).



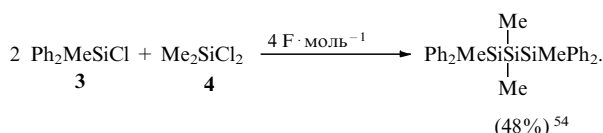
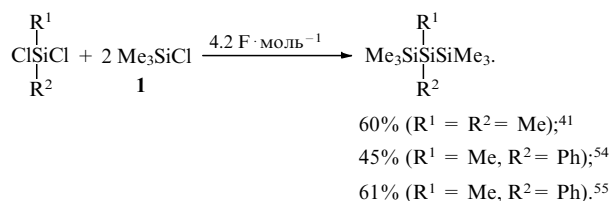
Соединение **19** можно получить из трихлорсилана и акрилонитрила и чисто химически, в результате радикального гидросилилирования. Поэтому вполне вероятно, что либо сигнал восстановления SiCl₄ (табл. 1) относится не к восстановлению Si—Cl-связи, либо скорость взаимодействия

электрогенерированных анионов Cl_3Si^- с высокоэлектрофильной исходной молекулой SiCl_4 намного выше скорости присоединения по двойной связи.

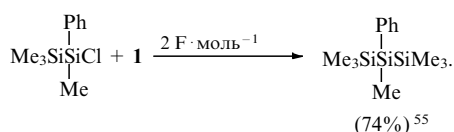
III. Катодные синтезы три- и полисиланов

Получить полисиланы $(-\text{Si}-)_n$ с числом атомов Si в цепи больше двух можно сочетанием двух хлорсиланов при их совместном восстановлении, ведущем к образованию одной или двух Si—Si-связей. Исходными мономерами при этом, в зависимости от требуемой длины цепи атомов кремния, служат хлорпроизводные ди-, три- и полисиланов.

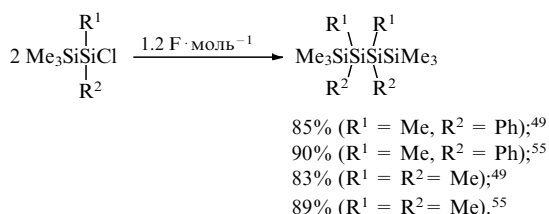
Электросинтез трисиланов осуществляют по схемам.



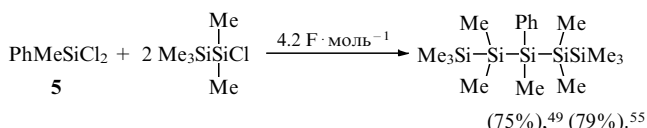
Трисиланы получают также при восстановительном сочетании хлордихлорсиланов и хлорсиланов, например,



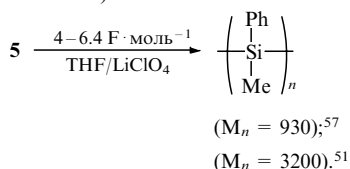
Электросинтез тетрасиланов осуществляют сочетанием дихлорсиланов.



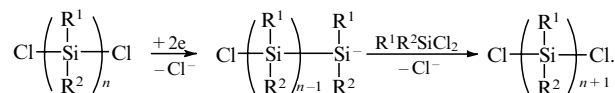
Электросинтез пентасиланов проводят сочетанием дихлорсиланов и хлордихлорсиланов.



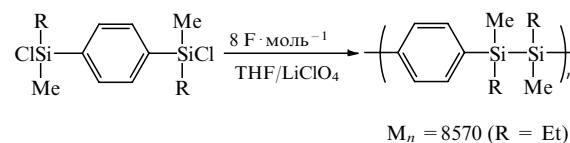
Электровосстановление ряда дихлорсиланов (например, метилфенилдихлорсилана (**5**) и 1,4-бис(диалкилхлорсиллил)бензолов^{51, 56}) на Mg-электродах в неразделенной ячейке дает полисиланы с выходом 5–26%. Отмечено, что обработка реакционной смеси ультразвуком с частотой 47 кГц вызывает заметное увеличение выхода полисиланов (до 33–45%).⁵¹



Предполагается, что при образовании полисиланов при электровосстановлении дихлорсиланов реализуется ионный механизм наращивания цепи, состоящий из ряда последовательных стадий электровосстановление–замещение S_N2 .⁵⁶ Нуклеофильной атаке подвергается исходная молекула, имеющая более отрицательный потенциал восстановления.

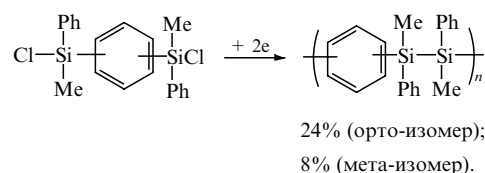


Восстановление 1,4-бис(метилэтилхлорсиллил)бензола в THF/ LiClO_4 при поляризации переменным током и обработке реакционной смеси ультразвуком приводит к полимеру со звеньями $(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiSi}-)$.

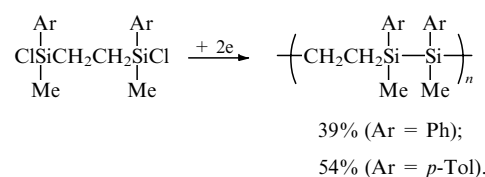


При увеличении количества пропущенного электричества с 8 до $12 \text{ F} \cdot \text{моль}^{-1}$ молекулярная масса полимера M_n (при $\text{R} = \text{Et}$) увеличивается до 9960.⁵⁶

Восстановление орто- и мета-замещенных бис(метилфенилхлорсиллил)бензолов на Pt-катоде (Cu -анод, $\text{DME}/\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ или Bu_4NBPh_4) в гальваностатическом режиме также приводит к дисиланиленовым полимерам.⁷¹



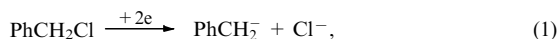
Полимерные продукты с высокой молекулярной массой, построенные из фрагментов $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiSi}-)$, получены электровосстановлением 1,2-бис(метилфенилхлорсиллил)- и 1,2-бис[метил(*n*-толил)хлорсиллил]этана на Cu -электродах.^{35, 71}



Оптимизация процесса при использовании различных растворителей (ДМЭ, АН, ДМЭ/ДМФА, ДМЭ/пропиленкарбонат) и фоновых электролитов (Bu_4NBF_4 , Bu_4NClO_4 , $\text{Bu}_4\text{NOC}(\text{O})\text{CF}_3$, Bu_4NBPh_4 , LiCl) показала,⁷¹ что лучшими условиями для полимеризации является проведение процесса в $\text{DME}/\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$. При использовании фоновой соли с трифторацетат-анионом обнаружен⁷¹ обмен хлора на фтор в молекуле исходного хлорсилана.

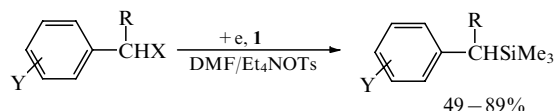
Электрополимеризация диметилдихлорсилана (**4**) посвящена серия работ.^{42, 58, 72} Авторы работы⁷² исследовали влияние условий электролиза (ионообменная мембрана в разделенной ячейке, металлы и сплавы различной чистоты как электродные материалы) на эффективность электровосстановительной полимеризации. Достижению высоких выходов благоприятствует проведение электровосстановительной полимеризации в системе $\text{DME}/\text{Bu}_4\text{NCl}$ в бездиафрагменной ячейке при поляризации Al-электродов переменным током.

Поскольку при восстановлении трифенилхлорсилана (**2**) в присутствии Me_3SiCl образуется кросс-дисилан (ср.^{37, 49}), а в

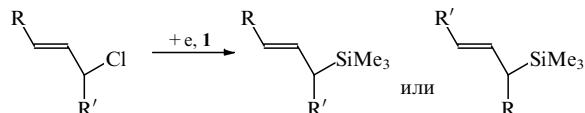
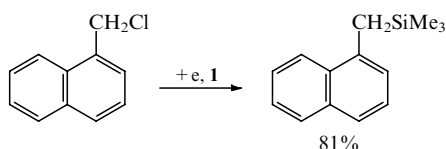


Бензилтрихлорсилан образуется с выходом 19.1% по веществу и 5% по току. При использовании хлорсилана **1** вместо SiCl_4 ^{59,84} в подобном процессе образуется бензилтриметилсилан (**20**).

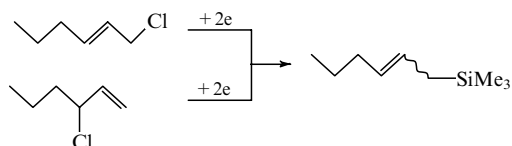
По аналогичной схеме с хорошими выходами получены также β -силилированные соединения с функционально замещенными фенильными, нафталиновыми и алкенильными фрагментами.



R = H, Me;
X = Br, Cl;
Y = H, Me, MeO, CN, CO₂Me.



Изомерные аллилхлориды, различающиеся положением атома хлора в молекуле, дают при катодном силилировании исключительно один и тот же продукт с терминальной Me_3Si -группой.⁵⁹



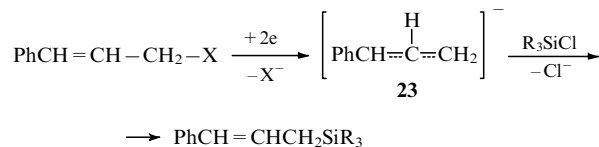
Химическое же силилирование с реактивом Гриньяра обычно дает смесь продуктов с внутренним и концевым положением Me_3Si -группы.

Электровосстановление PhCH_2Cl , PhCl и PhBr в различных, склонных к комплексообразованию, растворителях (ДМФА, ГМФТ, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}$) в неразделенной ячейке с растворимым Mg-анодом⁸⁴ дает аналогичные результаты. Карбанионы, образующиеся при электровосстановлении аллил-, винил-, арил- и гетарилгалогенидов (DMF/ Et_4NOTs , разделенная ячейка, Pt-электроды), взаимодействуют с хлорсиланами **1**, **3** и **10**, приводя к соответствующим кремнийорганическим соединениям⁸⁵ согласно уравнениям (1) и (2) с препаративными выходами (47–98%). В качестве силилирующих агентов в подобных условиях пригодны лишь хлорсиланы; *O,N*-бис(триметилсилил)ацетамид (**21**) и метокситриметилсилан (**22**) в данной реакции неактивны.

При наличии в молекуле арилдигалогенида двух разных галогенов (в частности, в случае *n*-иодбромбензола) происходит селективное силилирование хлорсиланом **1** связи C—I с образованием (*n*-бромфенил)триметилсилана.⁸⁶

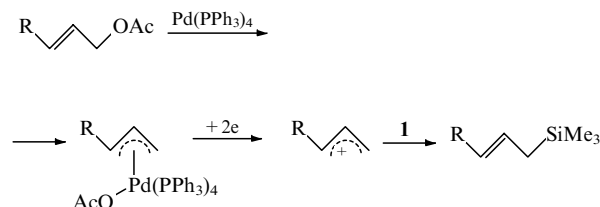
Для электросинтеза циннамилтриметилсилана пригоден не только циннамилхлорид, но и другие циннамилпроизводные. Так, интермедиаты восстановительного декарбоксилирования циннамилацетата дают силилированный продукт с

выходом 25–50%. Циннамилкарбонат и циннамилсульфон дают тот же продукт, но с меньшими выходами.⁸⁶ Процесс, очевидно, протекает по следующей общей схеме, включающей образование аллильного анионного интермедиата **23**:

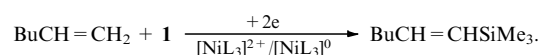
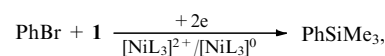


X = Cl, OAc, OCO₂Me.

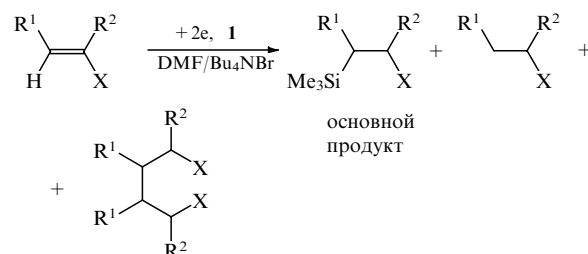
Аллилтриметилсиланы получают также при гомогенном восстановлении аллилацетатов комплексом $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в присутствии избытка триметилхлорсилана.⁸⁷ Основным продуктом является внутренний олефин. Предполагают, что это связано с атакой хлорсилана **1** с наименее стерически затрудненной стороны электрогенерированного карбаниона.



Электрокаталитическое восстановление PhBr и гексена-1 комплексом $[\text{NiL}_3]^0$ (L — 2,2-дипиридил, PPh_3) в присутствии силана **1** также дает продукты кросс-сочетания.¹⁰

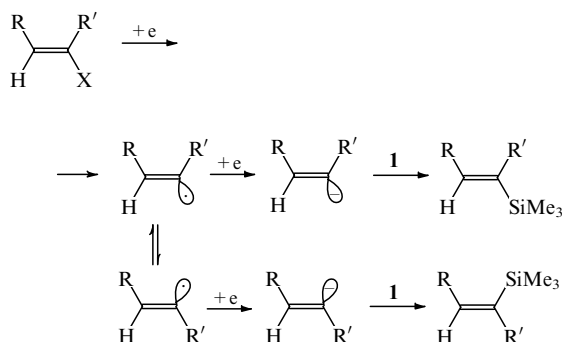


Электровосстановительное силилирование α,β -ненасыщенных эфиров, нитрилов и кетонов в неразделенной ячейке с использованием Mg-, Al- и Zn-анодов дает в качестве продуктов соответствующие β -силильные производные (β -силилпропионаты, нитрилы и кетоны).⁸⁸ При проведении процесса с графитовым или Pt-анодом продукт силилирования не образуется.



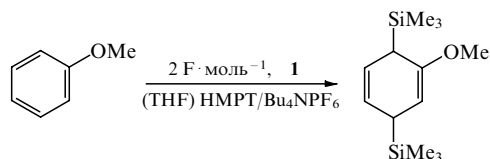
X = CO₂Et, CN, COMe.

При использовании в процессе изомерно чистых *E*-винилгалогенидов всегда образуется смесь *E*- и *Z*-винилсиланов. Дзамещенные *E*-винилгалогениды преимущественно образуют силилированные *Z*-производные. Такое распределение изомеров связано с наличием равновесия на стадии радикального винильного интермедиата.

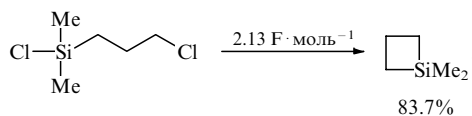
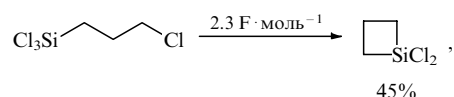
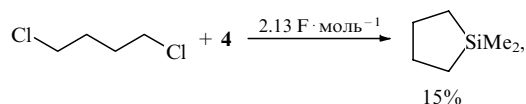
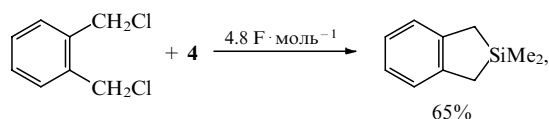
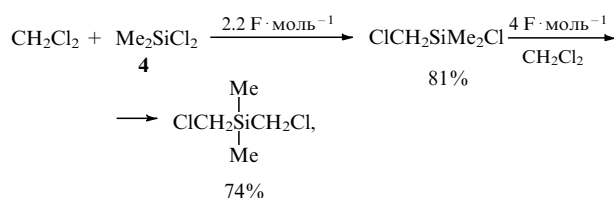
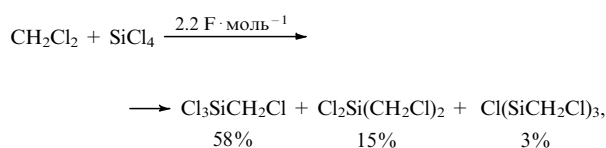


Поскольку *E*-радикал стабильнее *Z*-радикала, то он преимущественно и восстанавливается в *E*-винильный анион, который, взаимодействуя с **1**, дает *Z*-винилсилан. Такая же *цис-транс*-изомеризация радикала управляет стереохимией силилирования галогенстиролов ($\text{Hal} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$).⁸⁶ Так как потенциал переноса второго электрона ($E_{\text{R}^\cdot/\text{R}^-}$) не зависит от природы галогена, а потенциал восстановления галогенида, напротив, ею определяется ($E_{\text{C-I}} > E_{\text{C-Br}} > E_{\text{C-Cl}}$), то по кинетическим причинам стирильные радикалы, генерированные из иодпроизводных, имеют больше времени на изомеризацию, чем генерированные из соответствующих хлоридов. Таким образом, доля *цис*-изомера антибатна легкости восстановления галогенстирола.

1-Метокси-3,6-бис(триметилсилил)циклогекса-1,4-диен — предшественник кетопрофена — был получен электровосстановлением анизол (неразделенная ячейка, катод — нержавеющая сталь, анод — Al) в присутствии Me_3SiCl в растворе ТГФ/ГМФТ (4:1) или без ТГФ, лишь с добавлением комплексообразующего агента (ГМФТ) с выходом по току 70%.⁸⁹

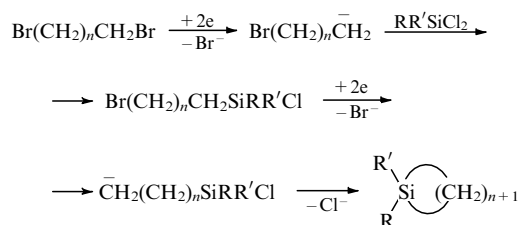


На основе предложенного подхода^{84, 85, 90–93} был запатентован электрохимический способ синтеза карбосиланов,⁹⁴ в том числе циклических.



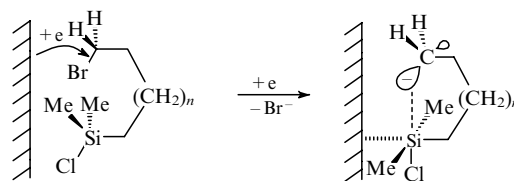
При проведении процесса с иодпроизводными выходы продуктов выше, чем при использовании бромидов и хлоридов.

Восстановление органических дигалогенидов в присутствии Si-содержащих дихлоридов в аналогичном процессе^{95, 96} приводит к циклическим карбосиланам. Их выход (7–91%) зависит от строения исходного дигалогенида (природы галогена и длины цепи), от напряженности образующегося цикла. С увеличением размера цикла выход продукта реакции сначала увеличивается, достигая максимального значения, как и следует ожидать, для 5- и 6-членных производных, а затем снижается. На выход циклических карбосиланов влияют также концентрация галогенированных субстратов и электродный потенциал: при их увеличении выход силациклоалканов уменьшается.



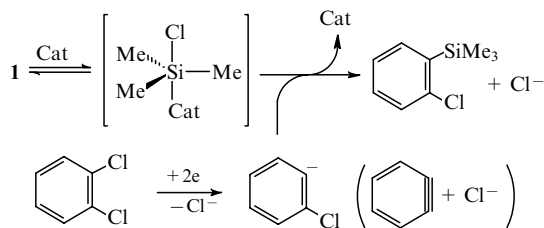
$n = 2-5$.

На стадии линейного силилированного интермедиата⁹⁵ предполагается ориентирующее действие катода, способствующего принятию кремнием 5- или 6-координированной конфигурации, благоприятной для внутримолекулярной нуклеофильной атаки.



Электровосстановление 1,4-дибромбутана в присутствии тетрахлорсилана при соотношении 1,4-дибромбутан:тетрахлорсилан, равном 2:1, позволяет получить бициклический продукт — 5-силаспиро[4.4]нонан — с выходом 24%.

Электровосстановительное силилирование CCl_4 , CHCl_3 и CH_2Cl_2 ⁹⁰ гораздо более селективно, чем классическое силилирование. Использование растворимых анодов из различных металлов (Zn, Al, Mg), катионы которых отличаются потенциалами восстановления, позволяет селективно получать хлорсодержащие продукты частичного силилирования, потенциалы восстановления которых более отрицательны, чем потенциалы восстановления M^+ . Так, в качестве анодов для моносилилирования CCl_4 и CHCl_3 используют Zn, для дисилилирования — Mg, для трисилилирования — Al.

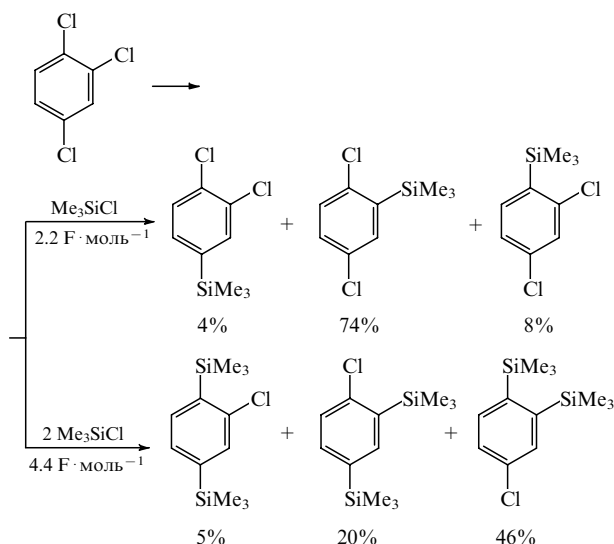


Cat — катализатор.

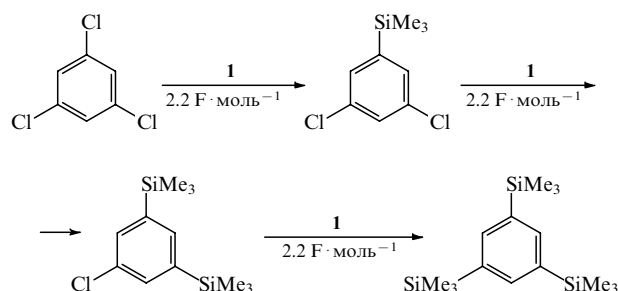
Очевидно, в случае *o*-дихлорбензола процесс может включать в качестве интермедиата дегидробензол, реагирующий с хлорсиланом **1** с образованием того же продукта.

Плотность тока электролиза обратно связана с хемоселективностью процесса, но, как и температура, не влияет на региоселективность. На Си-аноде силилирование не происходит, а Mg-анод реагирует чисто химически, как восстановитель.

При более глубоком восстановлении полихлорбензолов ($4.4 \text{ F} \cdot \text{моль}^{-1}$), в частности 1,2,4-трихлорбензола, происходит дисилилирование.¹⁰¹ Благодаря ориентирующему эффекту первого введенного в молекулу силильного заместителя преимущественно образуется 1,2-бис(триметилсилил)-4-хлорбензол.

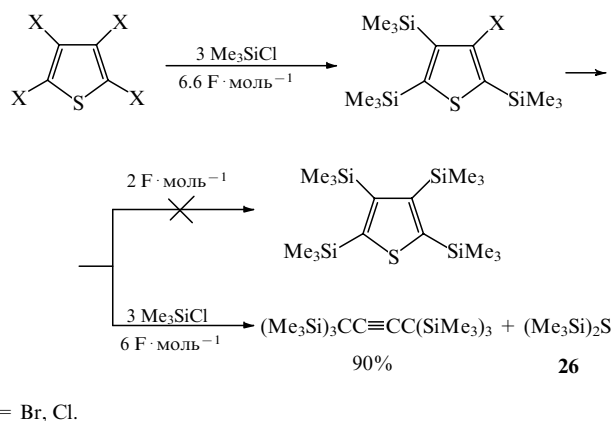


В целом, при электровосстановительном силилировании трихлорбензолов можно последовательно заместить все три атома хлора. Каждый из этапов отвечает $2.2 \text{ F} \cdot \text{моль}^{-1}$ -процессу.



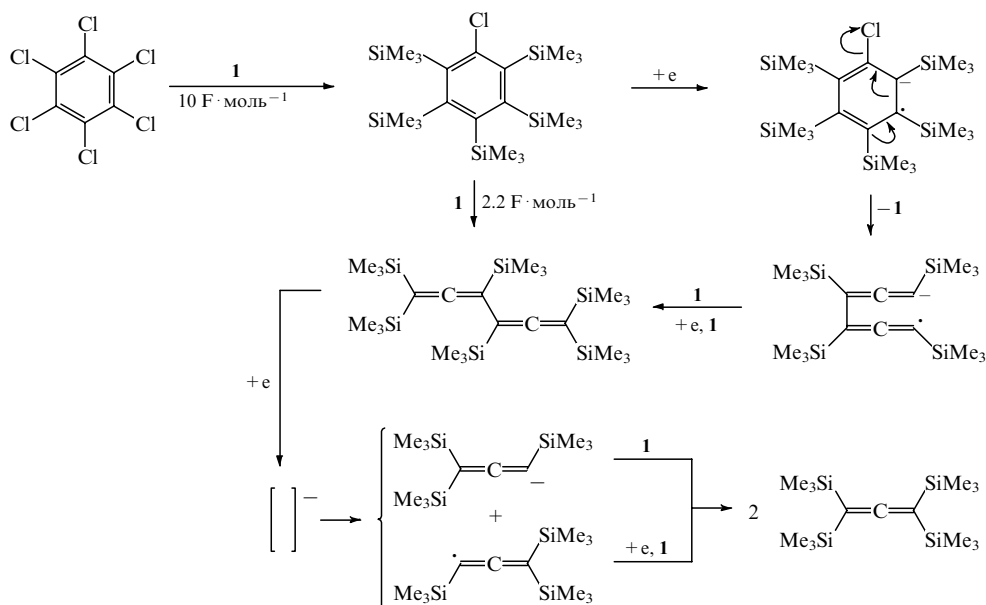
Попытка полного силилирования гексахлорбензола и тетрагалогентиофена не увенчалась успехом. Были получены продукты раскрытия цикла. Предложена схема процесса, объясняющая образование различных продуктов в зависимости от количества пропущенного электричества (схема 1).

При раскрытии тиофенового цикла помимо бут-2-ина попутно образуется бис(триметилсилил)сульфид (**26**).

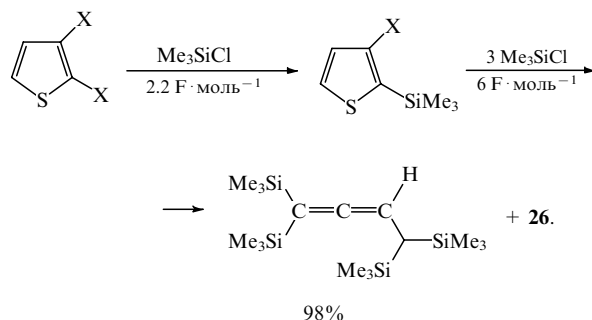


X = Br, Cl.

Схема 1

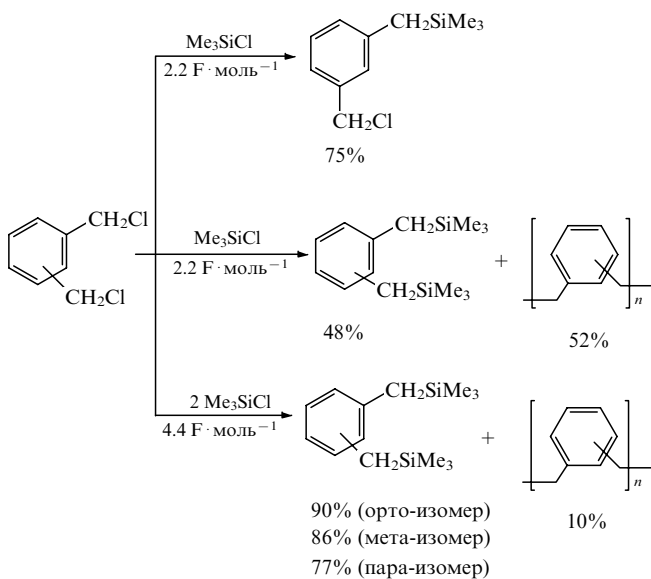


Силирование 3-галоген-2-триметилсилилтиофена также дает продукты раскрытия цикла с практически количественным выходом.

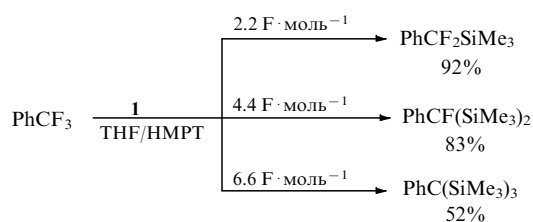


Из корреляции потенциала восстановления (E_p) 1-*R*-3,4-дихлор- или 4-*R*-1,2-дихлорбензолов с суммой σ_m - и σ_p -констант заместителя показано, что заместители, для которых разность $\sigma_m - \sigma_p > 0$, являются мета-ориентантами силирования, а для которых $\sigma_m - \sigma_p < 0$ — пара-ориентантами.

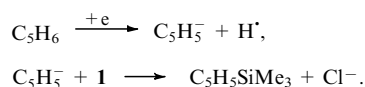
Дизамещенные хлорметилбензолы при силировании обнаруживают интересную закономерность. Моносилированию подвергаются лишь мета-производные, тогда как орто- и пара-изомеры не дают моносилированных продуктов.¹⁰¹ Последние при пропускании $2.2 \text{ F} \cdot \text{моль}^{-1}$ электричества сразу превращаются (примерно на 50%) в дисилилированные производные. Предполагалось, что причина этому — образование промежуточного *o*- или *n*-ксилилена, дающего полимер с выходом 52%.



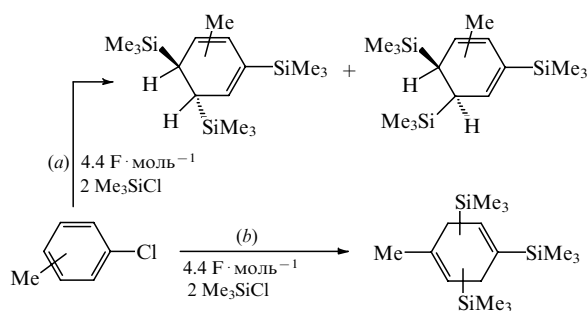
Силирование C—F-связи трифторметилбензола, проводимое в тех же условиях,¹⁰² при соответствующем количестве пропущенного электричества дает все три возможных продукта силирования (выходы хроматографические).



Описано¹⁰³ получение триметилсилилциклопентадиена (с выходом по току 96% в расчете на одноэлектронный процесс) реакцией электрогенерированного циклопентадиенильного аниона с хлорсиланом **1**. Циклопентадиен восстанавливали на Fe-катоде в разделенной ячейке в АН в присутствии Et_4NBr . В полученный католит приливали раствор хлорсилана **1** в АН (с добавлением NaBr для смещения равновесия взаимодействия C_5H_5^- с **1** за счет связывания высвобождающегося аниона хлора в виде нерастворимого NaCl).



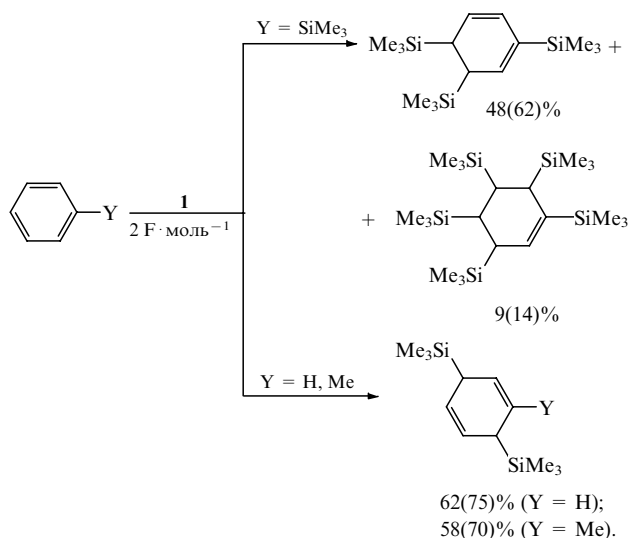
Более глубокое, чем двухэлектронное, восстановление моноклортолуолов в присутствии хлорсилана **1** затрагивает ароматическое кольцо — происходит потеря ароматичности.^{76,92}



a — орто- и мета-изомеры, *b* — пара-изомер.

В смеси продуктов преобладают *транс*-изомеры. При использовании системы DMF/MgCl₂/Mg силированию подвергается лишь бромбензол.

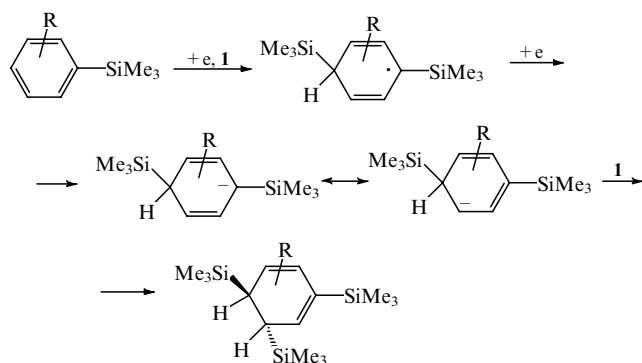
Природа непредельных продуктов силирования ароматических соединений зависит от строения исходного соединения (в скобках приведен хроматографический выход).⁹²



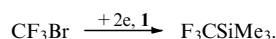
Бензол и толуол дают бис(триметилсилил)циклогекса-1,4-диены. Из бензола получена смесь (7:3) *транс*- и *цис*-продуктов, из толуола — только *транс*-изомер.

Химическое силирование подобных систем проходит сразу до пентакис(триметилсилил)циклогексанов, тогда как электрохимическое силирование можно селективно обрывать на стадии образования трис(триметилсилил)сопряженных диенов. Стереоконтроль электрохимического силирования ароматических систем определяется стерическим

эффектом первой введенной в молекулу триметилсилильной группы, поскольку второе силилирование происходит со стороны, представляющей меньшие стерические препятствия. Такая атака дает кинетически контролируемый продукт, который в случае *транс*-изомера является и термодинамически контролируемым.⁹²



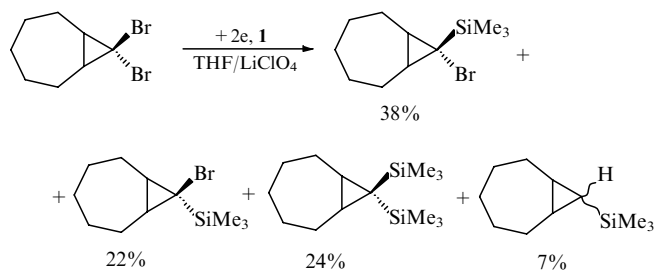
Электрохимический метод синтеза реагента Рупперта был предложен практически одновременно в двух работах^{104, 105}. В качестве источника CF_3 -группы использовали CF_3Br , которым насыщали раствор при $-30^\circ \div -15^\circ\text{C}$.



Авторы обеих работ рекомендуют одинаковые электроды (Al-анод и Ni-катод), но различные растворители и фоновые электролиты ($\text{DMF}/\text{Bu}_4\text{NBr}$ ¹⁰⁴ и $\text{PhOMe}:\text{HMPT}$ ($10:1$)/ Bu_4NPF_6 ¹⁰⁵).

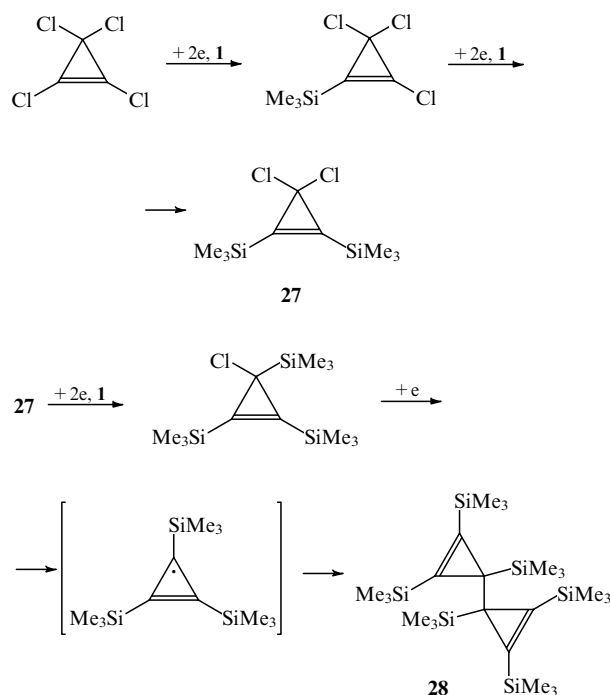
Интересно, что одновременно с F_3CSiMe_3 образуется 10–15% гексаметилдисилана,¹⁰⁵ хотя хлорсилан **1** при потенциале электролиза еще не восстанавливается. Предполагается, что дисилан образуется из $\text{Si}-\text{Br}$ -производного, появляющегося в смеси в результате Br/Cl -обмена, ускоряемого ионами Al^{3+} .

Электровосстановлением 1,1-дибромциклопропанов в присутствии хлорсилана **1** осуществлено последовательное замещение атомов Br на Me_3Si -группы.¹⁰⁶ Тот же процесс с участием 8,8-дибромбицикло[5.1.0]октана дает с умеренной селективностью различные силилированные производные.¹⁰⁷ Кроме силилированных продуктов в смеси обнаруживается 10% непрореагировавшего исходного дибромиды. При обработке смеси ультразвуком кажущийся выход по току удваивается. Поскольку процесс проводили с использованием Mg-анода, предполагается параллельное образование силилированного продукта благодаря чисто химической (сонохимической) реакции с участием Mg .



Поскольку сонохимические процессы обычно заканчиваются на стадии монотриллирования, электрохимический вариант, приводящий к дисилилированным продуктам, представляет удобный метод синтеза таких циклопропановых производных.¹⁰⁷

Последовательным электровосстановлением тетрахлорциклопропена в присутствии хлорсилана **1** осуществлено его моно-,¹⁰⁸ ди- и трисилилирование.¹⁰⁹ Проведение процесса в ТГФ/ГМФТ ($10:1$) на Ni-катод и Al-анод при пропускании $8 \text{ F} \cdot \text{моль}^{-1}$ электричества приводит к гексакис(триметилсилил)-3,3'-бициклопропенилу (**28**) с выходом 40% через промежуточное образование силилированного дихлорциклопропена **27**.



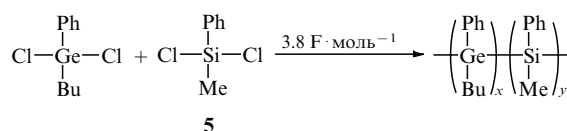
При использовании Mg-анода соединение **28** практически не образуется.¹⁰⁹

Таким образом, восстановление $\text{C}-\text{Hal}$ -связи является, очевидно, наиболее удобным способом электрогенерации C^- -нуклеофилов, поскольку большинство органических галогенидов восстанавливается при меньших отрицательных потенциалах, чем хлорсиланы. Генерация карбаниона восстановлением $\text{C}-\text{H}$ -связи требует более отрицательных потенциалов и часто может быть достигнута лишь на катодах из переходных металлов.¹⁰³ Восстановление ароматических систем сопровождается их деградацией, но этот процесс может быть использован для электросинтеза силилированных диенов и олефинов, представляющих интерес для реакций Дильса–Альдера.

2. Элементоорганические нуклеофилы

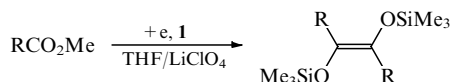
Данный раздел включает процессы, связанные с электрогенерацией Ge^- , Sn^- , O^- , N^- , S^- , Se^- и других, отличных от C^- , нуклеофилов, взаимодействующих в дальнейшем с реагентом, содержащим электрофильный кремний, чаще всего с хлорсиланом **1**.

Электровосстановление триметилхлоргермана¹¹⁰ в присутствии хлорсилана **1** (Mg-анод и Mg-катод, $\text{THF}/\text{LiClO}_4$) дает гетероэлементный димер со связью $\text{Ge}-\text{Si}$, а при восстановлении в присутствии дихлорсилана **5** — гетерополимер.

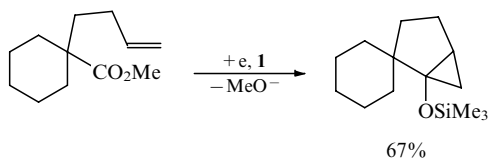


Восстановление трибутилхлорстаннына в аналогичных условиях в присутствии хлорсилана **1** и при соотношении исходных хлоридов 1 : 1, 1 : 5 и 1 : 10 дает трибутилтриметилсилилстаннын (10, 35 и 50%) и гексабутилдистаннын (59, 55 и 41% соответственно).²⁹

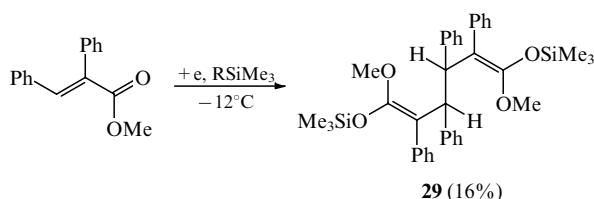
Эфиры карбоновых кислот^{50, 111, 112} при восстановлении на Mg-электродах (анод и катод) в неразделенной ячейке в присутствии Me₃SiCl образуют продукты ацилоинового конденсации.



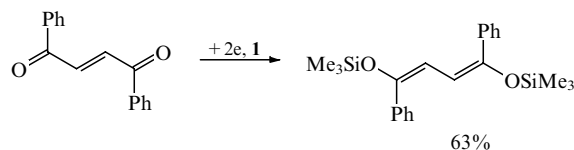
Тот же процесс с участием ненасыщенного эфира, имеющего более положительный потенциал восстановления, чем хлорсилан **1**, приводит к образованию бициклического спиро соединения.¹¹³



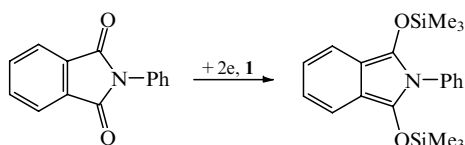
Электровосстановление ненасыщенных карбонильных соединений в апротонных условиях в присутствии *O,N*-бис(триметилсилил)ацетамида (**21**) или хлорсилана **1** дает продукты, представляющие силиловые эфиры.¹¹⁴ Интересно, что ацетамид **21** неактивен в реакции с С-нуклеофилами,^{85, 86} но взаимодействует с О-нуклеофилом с образованием димерного триметилсилилового непредельного диэфира **29**.



Продукт двухэлектронного восстановления 1,2-дифенилоилэтилена нуклеофильно атакует хлорсилан **1** с образованием 1,4-бис(триметилсилокси)-1,4-дифенилбута-1,3-диена.

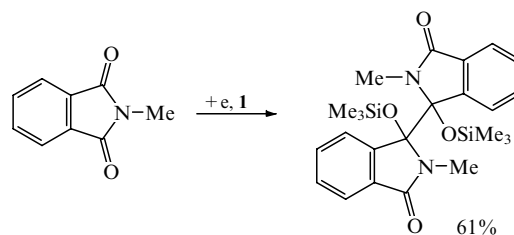


1,3-Бис(триметилсилокси)-2-фенилизоиндол получен двухэлектронным восстановлением *N*-фенилфталимида в MeCN/Et₄NCl в присутствии хлорсилана **1**.¹¹⁵



В силу своей высокой чувствительности к влаге и воздуху, образующийся изоиндол не был выделен в индивидуальном виде, однако, будучи вполне устойчив в католите под слоем сухого аргона, может быть уловлен подходящим диенофилом после окончания электролиза.¹¹⁵

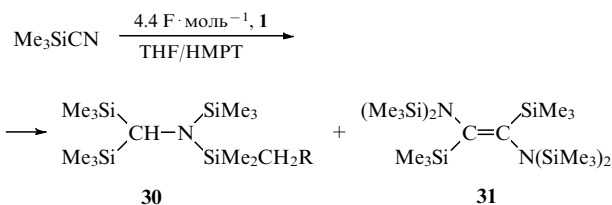
Одноэлектронное восстановление¹¹⁵ *N*-метилфталимида в тех же условиях дает димерный силилированный бислактам.



Предполагается, что процесс включает образование анион-радикала, способного либо непосредственно взаимодействовать с электрофилом в два этапа E + C_{S_N2} (двухэлектронный процесс), либо димеризоваться с последующим силилированием, приводящим к бислактаму (одноэлектронный процесс).

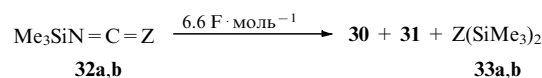
Электровосстановление ацилимидазолов в присутствии хлорсилана **1** дает ацилсиланы,¹¹⁶ в том числе с Cl- и C(O)OAlk-группами.

Продукты электровосстановления Me₃SiCN при взаимодействии с хлорсиланом **1** дают силилированные продукты **30** и **31**, протолизом которых может быть получен бис(триметилсилил)метиламин.¹¹⁷

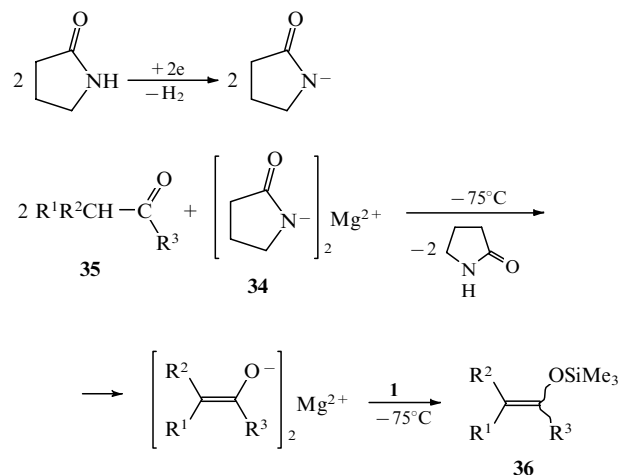


R = H, Cl.

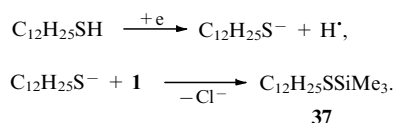
Те же продукты, а также трис(триметилсилил)амин (**33a**) и гексаметилдисилоксан (**33b**) были получены при электрохимическом силилировании триметилсилилкарбодимида (Z = NSiMe₃) (**32a**) и триметилсилилизоцианата (Z = O) (**32b**).¹¹⁷



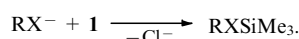
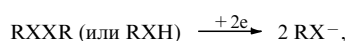
Магниева соль **34**, полученная электровосстановлением 2-пирролидона в неразделенной ячейке с растворимым Mg-анодом,¹¹⁸ использована в качестве электрогенерированного основания для функционализации карбонильных соединений. Так, енолят магния, образующийся при пониженной температуре при добавлении кетона **35** к двум эквивалентам электрогенерированного основания, дает с хлорсиланом **1** еноксилан **36**; в качестве побочного продукта образуется *N*-триметилсилил-2-пирролидон.



Тиолят магния, электрогенерированный при восстановительном разрыве связи S—H додекантиола,¹¹⁹ при взаимодействии с хлорсиланом **1** дает тиосилан **37** с выходом по току 78%.



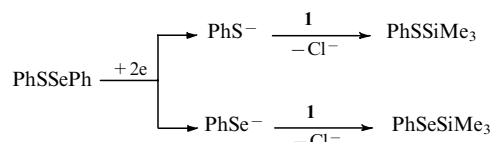
Восстановление диорганодихалькогенидов, тио- и селенофенолов (последних двух — на Fe-катоде), проводимое в присутствии моно- и дихлорсиланов,^{63, 120, 121} приводит к соответствующим халькогеносиланам с хорошими препаративными выходами (60–87%). Хроматографический анализ смеси показывает практически количественное протекание реакции.



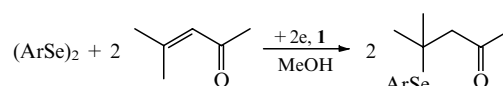
R = Ar, Alk; X = S, Se

С помощью электрохимического варианта метода конкурентных реакций в классической и обращенной схеме показано, что скорости S_N2 -реакций электрогенерированных PhS^- - и PhSe^- -анионов с хлорсиланами (Me_3SiCl , MeVin-SiCl_2 , Me_2SiCl_2 и SiCl_4) относятся как 1:1.97:2.34:4.61 и 1:1.45:2.5:4.1 соответственно. Скорость нуклеофильного селенирования в 9.3 раза выше скорости тиолирования в силу большей нуклеофильности Se-содержащего аниона (схема 2).¹²²

Схема 2



Описано катодное арилселенирование α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Оно предполагает участие триметилсилилселенида, образующегося при взаимодействии электрогенерированного ArSe^- -аниона с хлорсиланом **1**.¹²³ Метанолит силлселенида дает арилселенол, который и является активным интермедиатом *in situ* селенирования енонов.



Электрогенерированные силлхалькогениды используются для функционализации карбонильных соединений (схема 3).^{121, 124–128}

Предполагается, что в условиях электролиза присоединение селеносилана к связи C=O происходит в условиях анионного катализа анионом фонового электролита.^{121, 129}

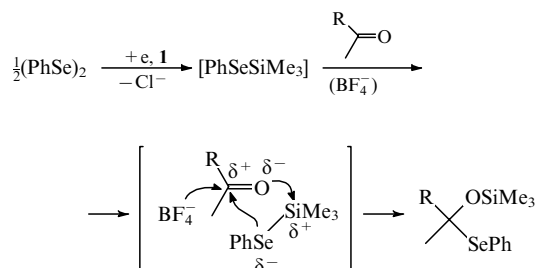
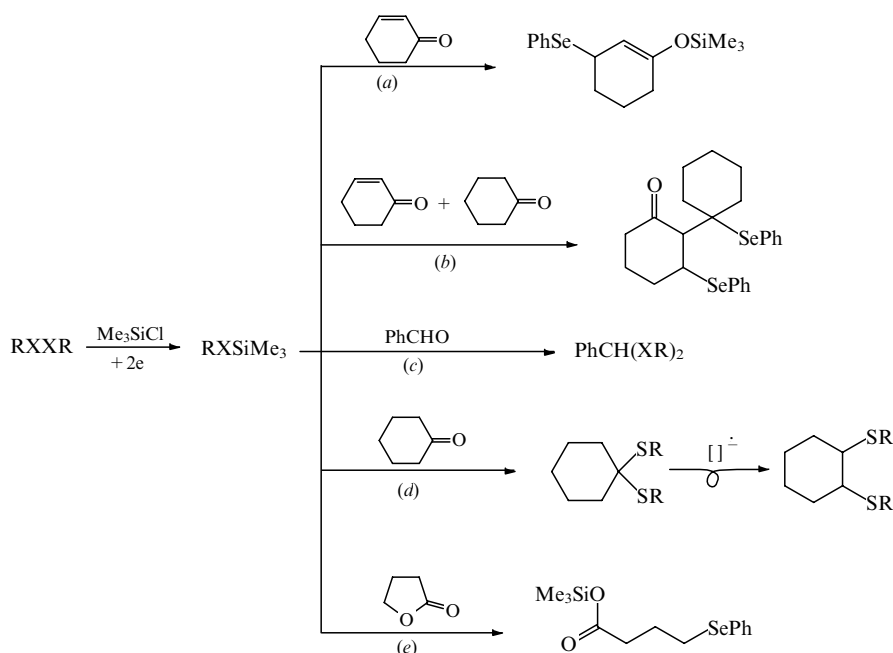


Схема 3



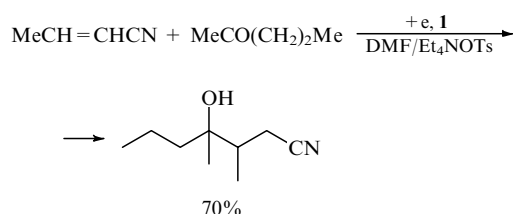
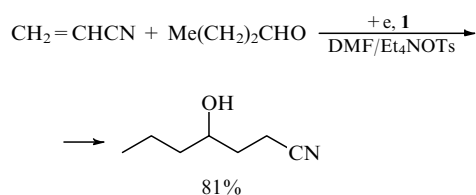
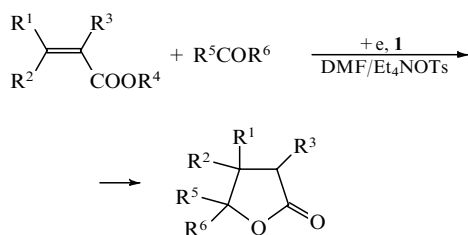
a, b — X = Se; R = Ph; разделенная ячейка;

c — X = S, Se; R = Et, Ph; разделенная ячейка;

d — X = S; R = Et, Ph; однокамерная ячейка, Al(Mg)-анод;

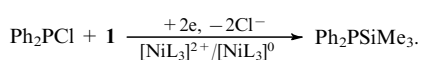
e — X = Se; R = Ph; однокамерная ячейка, Al(Mg)-анод.

Электровосстановительное кросс-гидросочетание α,β -ненасыщенных эфиров с альдегидами или кетонами²⁸ в присутствии хлорсилана **1** приводит с хорошими выходами (51–86%) к γ -лактонам. Аналогично α,β -ненасыщенные нитрилы дают γ -гидроксинитрилы.



Хотя в молекулах продуктов нет Me_3Si -группы, присутствие хлорсилана **1** необходимо, поскольку процесс сочетания без него не идет. Детально механизм процесса не изучен, но предполагается, что хлорсилан **1** координируется с карбонильным соединением, активируя карбонильную группу. Этот комплекс затем взаимодействует с анион-радикалом, образующимся при одноэлектронном восстановлении акрилата.

Электрокаталитическое восстановление Ph_2PCL комплексом NiL_3 (L — 2,2-дипиридил, PPh_3) в присутствии хлорсилана **1** дает дифенилтриметилсилилфосфин.¹⁰



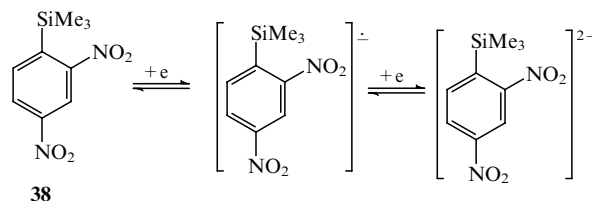
V. Восстановление других классов кремнийорганических соединений

По мере эволюции представлений об электронных эффектах кремнийсодержащих заместителей (от идеи, связывающей акцепторные свойства α -силильных заместителей с участием вакантных $3d$ -орбиталей кремния, до концепции, отвергающей такое участие¹³⁰ и опирающейся на акцепторные гиперконъюгационные взаимодействия σ^* -орбиталей) менялась и трактовка стабилизирующего действия атома кремния на анион-радикальные интермедиаты. В настоящее время ни одна из теоретических концепций не объясняет исчерпывающе экспериментальных данных по электронным эффектам силильных заместителей. Наиболее полной (но и наиболее сложной) следует считать концепцию, объединяющую различные электронные взаимодействия, которые определяют суммарный эффект силильного заместителя на энергии граничных молекулярных орбиталей (ГМО):¹³¹ индуктивный эффект ($+I$), σ,π - и σ,π^* -сопряжение, смешивание $\sigma(\text{Si}-\text{C})$ - и $3d$ -орбиталей Si, смешивание d,σ^* - с σ,π^* - и σ,π -орбиталями и образование НВМО (d,π^*).

Поскольку $3d$ -орбитальная гипотеза (см. работы^{130,131}) качественно согласуется с общими квантово-механическими представлениями о внутримолекулярных электронных взаимодействиях и выводами обобщающей концепции¹³¹ (эта гипотеза была использована в ряде оригинальных работ, см., например,^{132–134}), мы не стали вводить более позднюю интерпретацию, а сохранили авторскую трактовку в терминах $d_\pi-p_\pi$ -сопряжения.

Данные обратимого полярографического восстановления 4-триметилсилил- и 4,4'-бис(триметилсилил)бифенилов ($E_{1/2} = -2.03$ и -1.94 В отн. донной Hg соответственно),¹³² а также ряда триметилсилилзамещенных полифенилов¹⁵ были использованы для оценки значений $\epsilon_{\text{НВМО}}$, которые оказались близкими со значениями $\epsilon_{\text{НВМО}}$, полученными с использованием данных ЭПР. При обсуждении спектров анион-радикалов в терминах модели с участием d -орбиталей кремния рассчитана кратность π -связи C—Si, которая составляет приблизительно 0.18 во всех изученных ароматических соединениях.

Потенциалы пиков восстановления ($\text{DMF}/\text{Bu}_4\text{NClO}_4$, Pt) *o*-, *m*- и *p*-нитрофенилтриметилсиланов ($E_p = -1.62$, -1.50 , -1.26 В отн. НКЭ соответственно)¹³³ на несколько десятков милливольт положительнее потенциалов восстановления соответствующих производных толуола. Анион-радикалы, образующиеся при переносе одного электрона, весьма стабильны ($i_a/i_k \cong 1$), однако несмотря на обратимый характер процесса величина $\Delta E_p/\Delta \lg(v) = 400$ мВ в интервале скоростей развертки потенциала $v = 40-400$ мВ·с⁻¹. Восстановление 2,4-динитрофенилтриметилсилана (**38**) характеризуется двумя обратимыми пиками в соответствии с уравнением



Стабилизирующее действие триметилсилильной группы на анион-радикал объясняется авторами¹³³ $d_\pi-p_\pi$ -сопряжением атома Si с ароматическим кольцом.

Возможные структуры анион-радикалов *n*- и *m*-триметилсилилнитробензолов, распределение электронной плотности в которых выявлено с помощью ЭПР в ходе электровосстановления, обсуждаются в работе¹³⁴.

Сообщалось, что α -силиларилкетоны¹³⁵ имеют более низкие потенциалы восстановления ($\Delta E_{1/2} = 270$ мВ), а энергии переноса заряда в π -комплекс α -силиларилкетонов с тетраэноэтиленом более высокие, чем у их углеродных аналогов.

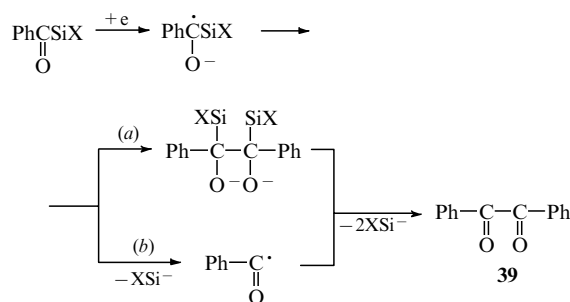
На полярограмме восстановления 5,5-диметил-5,10-дигидродибензо[*b,e*]силинона¹³⁶ наблюдаются две, типичные для кетонов, волны. Первая из них ($E_{1/2} = -1.64$ В отн. донной Hg, $\Delta E_{3/4-1/4} = 60$ мВ) отвечает образованию анион-радикала; вторая волна необратима ($E_{1/2} = -2.27$ В, $\Delta E_{3/4-1/4} = 90$ мВ). Понижение констант расщепления в спектрах ЭПР указывает на уменьшение спиновой плотности в бензольных кольцах, что объясняется электроноакцепторным действием атома кремния.

Незначительные различия в потенциалах восстановления 4-бифенилтриметилсилана ($E_{1/2} = -1.948$ В отн. донной Hg) и 4,4'-бис(триметилсилил)бифенила ($E_{1/2} = -1.856$ В), бис(4-бифенил)диметилсилана ($E_{1/2} = -1.904$ В) и 4,4'-бис(4-бифенил)диметилсилилбифенила ($E_{1/2} = -1.801$ В) полностью отнесены¹³⁷ к эффекту второго атома кремния, причем участие d -орбиталей кремния в передаче сопряжения между фенильными кольцами исключается.

В противоположность этому, а также выводу, сделанному в работе¹³⁸, об отсутствии делокализации неспаренного электрона через SiMe₂-мостики в анион-радикалах фенилсиланов, в работе¹³⁹ на основании спектров ЭПР электрогенерированных анион-радикалов Ph₄Si^{•-} указывается на наличие взаимодействия неспаренного электрона со всеми фенильными группами.

Восстановление моно- и бис(триметилсилил)замещенных нафталинов¹⁴⁰ осуществляется по обычному механизму восстановления, характерному для ароматических углеводородов с обратимым переносом электрона и образованием анион-радикала; при этом потенциалы $E_{1/2}$ положительнее потенциалов восстановления соединений с *трет*-бутильными заместителями ($\Delta E_{\text{SiMe}_3-\text{CMe}_3} = 220-290$ мВ), что является результатом взаимодействия двух встречных эффектов: +*I*-эффекта Me₃Si-группы и акцепторного эффекта вакантных 3*d*-орбиталей Si по отношению к π-системе кольца.

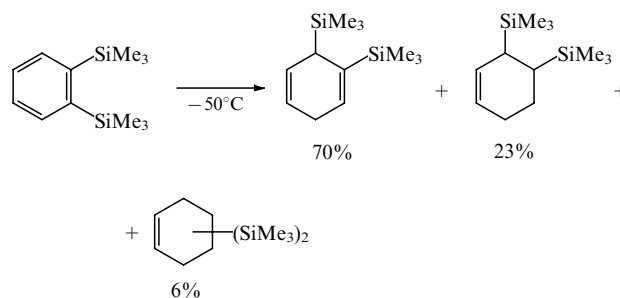
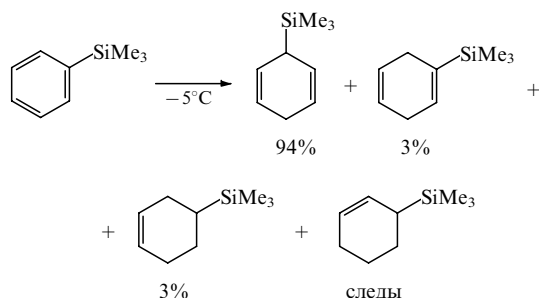
Восстановление серии замещенных в кольце бензоилсиланов в MeCN/Bu₄NClO₄ на стеклоуглеродном электроде включает образование малостабильного анион-радикала, зафиксированного при -80°C методом ЭПР.¹⁴¹ При комнатной температуре процесс носит необратимый характер и, в отличие от электровосстановления арилкетонов, приводящего к пинаконам, протекает по схеме *a* или *b* с образованием дикетона **39**.



X = PhMe₂.

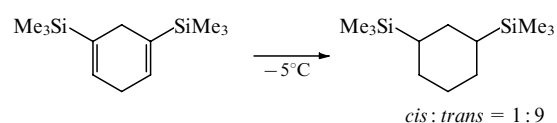
Потенциалы двух обратимых ступеней электровосстановления 2,5-бис(триметилсилил)-1,4-бензохинона ($E_{1/2} = 0.04$ и -0.51 В отн. донной Hg; MeCN/Bu₄NI) на 200 мВ положительнее потенциалов электровосстановления ди-*трет*-бутильного производного,¹⁴² что связано с акцепторным эффектом атома Si (механизм $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения).

Электровосстановление арилтриметилсиланов в MeNH₂/LiCl на Pt-электроде в неразделенной ячейке является препаративным методом синтеза триметилсилилзамещенных циклогекса-1,4-диенов.^{143,144} Предполагается, что при этом реализуется электрохимический вариант реакции Бёрча, которая идет с участием металлического лития, образующегося при катодном восстановлении Li⁺. При различном положении заместителя в ароматическом кольце природа продуктов определяется стерическими и электронными взаимодействиями.



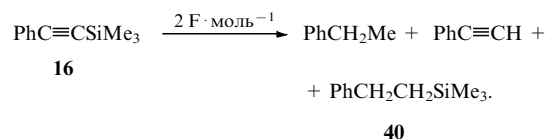
Кроме указанных продуктов образуется также 6% дисилированных циклогексенов с иным положением триметилсилильных групп.

Интересно, что при потенциалах более отрицательных, чем потенциалы восстановления арилсиланов, может быть достигнуто и электровосстановление силилированных олефинов.¹⁴⁴



Восстановление 6-триметилсилил-6-гептен-2-она сопровождается внутримолекулярной циклизацией и приводит к *цис*-1-метил-3-триметилсилилциклогексанолу.¹⁴⁵

Восстановление фенилэтилтриметилсилана **16** ($E_{1/2} = -2.02$ В отн. донной Hg; DMF/Bu₄NI¹⁴⁶) в неразделенной ячейке в MeNH₂/LiCl на Pt-электроде идет с потреблением 2 F · моль⁻¹ электричества и приводит к образованию смеси продуктов, среди которых присутствует этилбензол (38%), фенилацетилен (47%) и (2-фенилэтил)триметилсилан (**40**) (13%).¹⁴³ Предположительно, восстановление протекает через стадию образования фенилэтилтриметилсилильного анион-радикала [16]^{•-}, который подвергается либо фрагментации по связи C—Si (в среде MeNH₂), либо протонированию с сохранением C—Si-связи (в присутствии Pt⁰OH). В последнем случае соединение **40** образуется с заметно большим выходом (31%).



В работе¹⁴⁷ приведены значения $E_{1/2}$ обратимого восстановления силилбутадиенов. Поскольку взаимодействия силилзамещенных непредельных соединений в возбужденных состояниях не поддаются прямым измерениям, ряд корреляций был сделан в приближении, что потенциалы $E_{1/2}$ обратимого переноса электрона отражают относительные энергии НВМО в нейтральных π-электронных системах в основном состоянии. Так, +*I*-эффект Me₃Si-группы, доминирующий в основном состоянии, уступает $d-\pi^*$ -взаимодействию на уровне однократно занятой молекулярной орбитали (ОЗМО) анион-радикала, а ряд потенциалов ди(триметилсилил)замещенных бутадиенов ($E_{1/2}$ для 1,4-, 1,3-, 1,2- и 2,3-бис(триметилсилил)бутадиенов равны -1.80 , -1.85 , -1.90 и -2.13 В соответственно отн. донной Hg) согласуется с рядом, ожидаемым по теории ГМО с возмущением первого рода (1,4- < 1,3- ~ 1,2- < 2,3-изомеры). Более того, электрогенерированный анион-радикал 1,4-бис(триметилсилил)бутадиена настолько стабилен, что его спектр ЭПР можно наблюдать при комнатной температуре. Константы расщепления указывают на частичную делокализацию спиновой плотности с анион-радикала на Me₃Si-группу.¹⁴⁷

Полярограммы силааценафтонов, 2-сила- и 1,3-дисила-феналанов и спектры ЭПР их электрогенерированных анион-радикалов рассмотрены в работе¹⁴⁸. Из-за значительных напряжений в молекулах этих соединений устойчивость их анион-радикалов ниже, чем устойчивость анион-радикалов остальных кремнийароматических соединений.

Результаты полярографического одноэлектронного обратимого восстановления фенил- и нафтилсилилкетон-ов,¹⁴⁹ вертикальные потенциалы ионизации (ПИ) и данные электронной спектроскопии свидетельствуют о значительном понижении $E_{1/2}$ восстановления кремнийзамещенных кетон-ов по сравнению с углеродными аналогами ($\Delta E_{Si-C} \cong 250-270$ мВ) и большем влиянии акцепторных заместителей у карбонильного углерода на электрохимическую реакционную способность по сравнению с заместителями в пара-положении ароматического кольца.

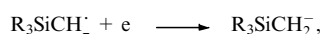
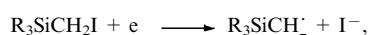
Фенилзамещенные полисиланы $Ph(SiMe_2)_nMe$ и $Ph(SiMe_2)_nPh$ восстанавливаются в области потенциалов $-3.3 < E_{1/2} < -3.2$ В, близкой к области электроактивности растворителя ($E_{1/2} = -3.26$ В для n -бис(триметил-силил)бензола и $E_{1/2} = -3.23$ В для n -бис(пентаметил-силил)бензола отн. Ag/Ag^+), тогда как нафтилполисиланы обнаруживают одну обратимую диффузионно-контролируемую волну ($n = 1$; $i/H^{1/2} = \text{const}$, где H — высота столба ртути в РКЭ; $i/C = \text{const}$) или две одноэлектронные волны восстановления в доступной области потенциалов ($-2.845 \leq E_{1/2} \leq -2.781$ В отн. Ag/Ag^+).¹³⁰ Поскольку линейные перметилполисиланы $Me(SiMe_2)_nMe$ ($n = 2-5$) не восстанавливаются,^{130, 150} восстановление полисилилированных арилпроизводных, очевидно, включает одну из вырожденных разрыхляющих орбиталей Ar -группы. Понижение $E_{1/2}$ силилнафтонов интерпретировано с учетом индукционного, σ, π - и $d_{\pi}-p_{\pi}$ -эффектов силильного заместителя, из которых первые два повышают, а последний существенно понижает ϵ_{HMO} .¹³⁰

Циклические перметилполисиланы $(Me_2Si)_n$ ($n = 5-7$) в растворе Me_2O/DME (3 : 1) на фоне Bu_4NClO_4 восстанавливаются с образованием анион-радикала, спектр ЭПР которого, зафиксированный при $-120^\circ C$, показал делокализацию неспаренного электрона по всем атомам Si в кольце.¹⁵¹

Анион $Si_6Me_{11}^-$ образуется при электровосстановлении Si_6Me_{12} в ГМФТ при -1.9 В и может реагировать с различными электрофилами:¹⁵² так, с EtBr он дает соответствующий этилированный продукт.

Тетраарилдисилены необратимо восстанавливаются в THF/ Bu_4NPF_6 при менее отрицательных потенциалах ($E_p = -2.03 \div -2.2$ В отн. НКЭ), чем диалкилдиарилдисилены ($E_p = -2.6$ В). Это связано с близким к копланарному расположением двух ароматических колец и двойной связи в молекулах тетраарилпроизводных и, как следствие, со значительным смешиванием π^* -орбиталей дисиленового и ароматического фрагментов, понижающим энергию HMO молекул.¹⁵³

При восстановлении иодметилсиланов^{154, 155} наличие Me_3Si -группы также сдвигает потенциал $E_{1/2}$ их восстановления в сторону менее отрицательных значений (табл. 5), при этом на полярограммах наблюдаются две одноэлектронные диффузионные волны, а не одна двухэлектронная, как у первичных иодалканов. Предполагается, что процесс отвечает $E + E + C$ -схеме.



Для $Et_2SiMeCH_2I$ угловой коэффициент зависимости потенциала $E_{1/2}$ от логарифма периода капания РКЭ (t_1)

Таблица 5. Характеристики электровосстановления иод- и хлорметилсиланов в 57%-ном EtOH/0.09 М KCl (потенциалы $E_{1/2}$ измерены отн. НКЭ).^{154, 155}

Галогенметилсилан	$-E_{1/2}^1$, В	$-E_{1/2}^2$, В
Et_3SiCH_2I	1.54	1.72
$CF_3(CH_2)_2SiMe_2CH_2I$	1.33	1.54
$p\text{-}FC_6H_4SiMe_2CH_2I$	1.40	1.53
$p\text{-}ClC_6H_4SiMe_2CH_2I$	1.37	1.50
$m\text{-}CF_3C_6H_4SiMe_2CH_2I$	1.34	1.45
$Et_2SiMeCH_2I$	1.56	1.70
$Pr_2SiMeCH_2I$	1.60	1.76
$Bu_2SiMeCH_2I$	1.58	1.79
$PhSiMe_2CH_2I$	1.43	1.56
Me_3SiCH_2Cl	1.51 ^a	
$ClMe_2SiCH_2Cl$ (41)	1.48 ^a	

^a По данным¹⁵⁷.

равен $\Delta E_{1/2}^1/\Delta \lg(t_1) \cong 60$ мВ, что соответствует коэффициенту переноса $\alpha \cong 0.5$.¹⁵⁴

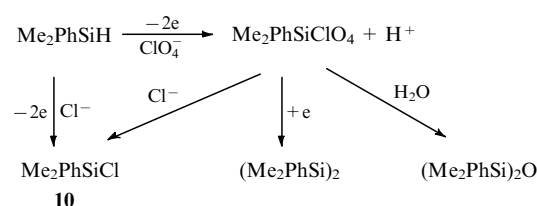
Методом гомогенного редокс-катализа показано, что на координате реакции восстановления $ClCH_2SiMe_3$ (41) есть точка, отвечающая реальному анион-радикалу.^{156, 157} Такой необычный для алкилхлоридов механизм восстановления обусловлен стабилизацией кремнием отрицательного заряда, возникающего на α -углеродном атоме (точнее, на σ^* -орбитали связи C—Cl) при переносе электрона, что понижает энергию основного состояния анион-радикала ниже уровня переходного состояния диссоциативного процесса. За счет этого же эффекта потенциалы E_p иод- и хлорметилсиланов имеют аномально низкие значения.

Восстановление Ph_3SiH и Ph_2MeSiH в присутствии Bu_4NClO_4 в разделенной ячейке не приводит к замене водорода на галоген, как для германиевых аналогов,¹⁵⁹ а дает дисилоксаны. После электролиза на фоне Bu_4NBF_4 методом хромато-масс-спектропии зафиксировано образование следового количества Ph_3SiF ; при этом основным продуктом по-прежнему остается $(Ph_3Si)_2O$.

VI. Электроокисление кремнийорганических соединений

1. Гидросиланы

В противоположность низким потенциалам окисления ряда гидросиланов на металлических электродах (табл. 6), окисление Me_2PhSiH на неметаллическом SU -электроде в $MeCN/LiClO_4$ осуществляется при высоком§ потенциале $E_p = 2.2$ В отн. НКЭ.¹⁶⁰ Препаративное электроокисление Me_2PhSiH в DME/ Bu_4NClO_4 в присутствии $CuCl_2$ или $CuCl$ приводит к ряду продуктов, образование которых можно описать следующей схемой:



§ Поскольку в присутствии $CuCl$ хлорпроизводные получаются и чисто химически, без пропуска электричества, высокие значения E_p могут быть связаны с окислением при этих потенциалах иных, отличных от гидридов, соединений.

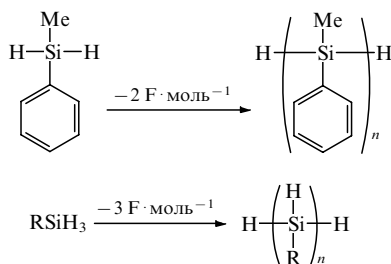
Таблица 6. Характеристики электроокисления гидросиланов.

Силан	E_p , В (отн. НКЭ)	Элек- трод	i_k/i_a ($v = 0.5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$)	Ссылки
Et_3SiH (42)	0.23	Pt ^a	0.63	161
$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	−0.05	Pt ^a	0.61	162
$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	0.45	Au ^a	0.42	162
$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	0.30	Hg ^a	0.34	162
MeCl_2SiH	−0.28	Pt ^b	0.9	163
MePh_2SiH	2.1	CУ ^b	необр.	160
Me_2PhSiH	2.2	CУ ^b	необр.	160
MePhSiH_2	0.7	Pt ^c		164
PhSiH_3	0.7	Pt ^c		164
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SiH}_3$	0.6	Pt ^c		164

^a MeCN/Et₄NClO₄; ^b MeCN/LiClO₄; ^c MeCN/Bu₄NBF₄.

В зависимости от использованного хлорида меди (CuCl₂ или CuCl) и количества пропущенного электричества, хлорсилан **10** образуется с выходом 46–95%. В тех же условиях Bu^tMe₂SiH и Et₃SiH (**42**) дают хлорсиланы с выходами 83 и 50% соответственно. При замене фонового электролита на Bu₄NBF₄ образуется Me₂PhSiF с выходом 90%, по-видимому, в этом случае имеет место обменная реакция первично образующегося хлорсилана с BF₄[−] (ср.^{27, 35, 71, 105}).

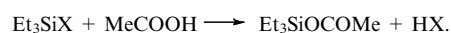
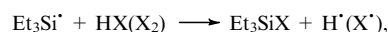
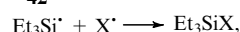
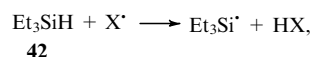
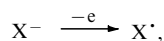
Электроокисление гидросиланов в DME/Bu₄NBF₄ в неразделенной ячейке с Pt-электродами приводит к полисиланам с суммарным выходом 32–70%.



R = Ph, *n*-C₆H₁₃, *n* = 2–6.

Потенциалы окисления гидросиланов¹⁶⁴ на ~200 мВ меньше потенциала окисления полимера, что предохраняет последний от окисления с разрывом полисилановой цепи по схеме, аналогичной описанной в работах^{165, 166}.

Электрокатализируемое анодное замещение водорода в молекуле гидросилана **42** на ацетоксигруппу протекает,¹⁶⁷ как и процессы прямого анодного замещения, без окисления нуклеофила (CH₃COOH) с электрогенерацией переносчика из электролитической добавки (I[−], Cl[−], NO₃[−]). Переносчик радикально реагирует с гидросиланом **42** при потенциалах, меньших потенциала окисления ацетат-аниона.

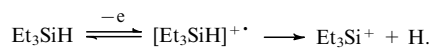


X = I, NO₃, ClO₄.

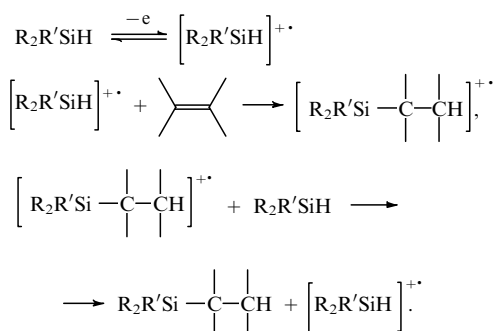
Тот же процесс, редокс-катализируемый бромид-ионами (при проведении электролиза на фоне (C₁₀H₂₁)₄NBr или

Et₄NBr), при использовании в качестве нуклеофилов EtOH и PrOH дает триэтилалкоксиланы с выходами 30–95%.¹⁶⁸

Катион-радикалы, образующиеся при электроокислении силанов R₃SiH, идентифицированы в виде аддуктов с тетрацианэтиленом.¹⁶⁹ Время жизни катион-радикала силана **42**, зафиксированного методом вращающегося дискового электрода с кольцом, составляет 0.003–0.006 с.^{161, 163} В отсутствие радикальных ловушек такой катион-радикал распадается с выбросом атома водорода.



В присутствии циклогексена происходит присоединение катион-радикала [42]⁺⁺ к двойной связи.^{162, 163, 170} Реакция носит цепной характер, а роль анода заключается лишь в ее иницировании (в создании первоначальной концентрации катион-радикалов в растворе 10^{−10} моль·л^{−1}):



R = R' = EtO; R = Cl, R' = Me.

2. Ди- и полисиланы

Редокс-свойства полисиланов напоминают свойства углеродных систем с сопряженными двойными связями: уровень ВЗМО полисиланов повышается с увеличением числа связанных атомов кремния (в большей степени, чем понижается уровень НВМО), что приводит к повышению их электрохимической активности в реакциях окисления.

Потенциалы окисления алифатических дисиланов (табл. 7), вместе с потенциалами E_p других гомо- и гетеродиметаллов подгруппы кремния линейно коррелируют с вертикальными газофазными потенциалами ионизации (ПИ) с угловым коэффициентом, меньшим 1. Последнее связывают с влиянием на E_p быстрой кинетики распада катион-радикала и растворителя.¹⁷¹

В ряду диарилтетраалкил-, арилпентаметил- и гексаалкилдисиланов обнаружены оба типа переноса электрона при окислении: ступенчатый — для соединений, несущих хотя бы один ароматический заместитель при атоме Si, и диссоциативный — для алифатических дисиланов.¹⁷² Акценторная NO₂-группа в пара-положении ароматического кольца вызывает столь сильную дестабилизацию ОЗМО катион-радикала, что для бис(*n*-нитрофенил)тетраметилдисилана изменяется сам тип переноса электрона: ступенчатый механизм сменяется диссоциативным и потенциал окисления E_p имеет меньшее значение, чем рассчитанное из ПИ в случае обратного переноса электрона.

Рассчитанные значения E_0 гексаметилдисилана и Me(SiMe₂)₃Me приблизительно на 1 В меньше их эффективных потенциалов E_p , что связано с большой энергией реорганизации (38±5 ккал·моль^{−1}) этих соединений.¹⁷⁴

Из двух пиков окисления полисиланов с ферроценильными (Fc) группами, типа [(MeSiFc)(MeSiPh)]_{*n*}, где *n* = 5, 7 и 25, первый отвечает процессу с участием Fc-фрагмента (+0.4 В отн. НКЭ), а второй (E_p = 1.15 В) — окислению полисилановой цепи.¹⁶⁵

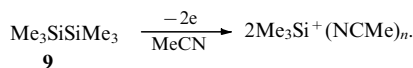
Таблица 7. Потенциалы окисления линейных ди- и полисиланов.

Соединение	E_p , В, отн. НКЭ	$E_{1/2}$, В (Ag/AgClO ₄ , CU-электрод)	Ссыл-
Me ₃ SiSiMe ₃	1.76 ^a ($v = 0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$)		171
	1.880 ($v = 0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$)		173
	($E_0 = 0.92$) ^b	1.48 ^c	174
			69
	1.667		172
Pr ₃ SiSiPr ₃	1.542		172
BuMe ₂ SiSiMe ₂ Bu	1.563		172
Et ₃ SiSiEt ₃	1.76 ^a		171
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ SiMe ₂ SiMe ₃		0.82	94
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ SiMe ₂ SiMe ₃		0.93	94
<i>p</i> -NCC ₆ H ₄ SiMe ₂ SiMe ₃	1.632		172
PhMe ₂ SiSiMe ₃		1.05	94
PhCH ₂ SiMe ₂ SiMe ₃		1.05	94
(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ SiMe ₂) ₂	1.307		172
(<i>p</i> -NCC ₆ H ₄ SiMe ₂) ₂	1.616		172
(<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ SiMe ₂) ₂	1.735		172
Me ₃ SiMe ₂ SiSiMe ₃	1.40 ^d		171
	($v = 0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$)		
	1.520		173
	($E_0 = 0.55$) ^b		174
Me(SiMe ₂) ₄ Me	1.330		173
Me(SiMe ₂) ₅ Me	1.180		173
Me(SiMe ₂) ₆ Me	1.075		173
[MePhSi] _{<i>n</i>}	1.0		166
[(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄)MeSi] _{<i>n</i>}	0.69		166
поли(метил-β-фенетилсилан)	1.30		166
поли(циклогексилметилсилан)	1.42		166
[<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ MeSi] _{<i>n</i>}	1.44		166
[(<i>n</i> -C ₆ H ₁₃) ₂ Si] _{<i>n</i>}	1.60		166
[Me ₂ Si] _{<i>n</i>}	1.0		166

^a Отн. Ag/AgCl; MeCN/Et₄NClO₄, $E_{p/2} = 1.36 \text{ В}$ отн. Fc/Fc⁺ (MeCN/Bu₄NClO₄, Pt);¹⁷⁵ ^b в скобках приведено рассчитанное значение E_0 отн. НКЭ; ^c отн. Ag/0.1 М AgNO₃; ^d отн. Ag/AgCl; MeCN/Et₄NClO₄, $E_{p/2} = 1.10 \text{ В}$ отн. Fc/Fc⁺ (MeCN/Bu₄NClO₄, Pt).¹⁷⁵

Полисилановые пленки, осажденные на платиновом электроде, обнаруживают необратимый пик окисления,¹⁶⁶ потенциалы которого для алкилполисиланов лежат в области 1.4–1.6 В (отн. НКЭ) и мало зависят от природы алкильного заместителя. Напротив, потенциалы арилполисиланов сильно зависят от электронных эффектов заместителя в ароматическом кольце, что отражается в катодном сдвиге E_p на 0.3–0.6 В (табл. 7). Такое различие вызвано сильным повышением относительного уровня энергии ВЗМО полисилановой цепи за счет ее взаимодействия с π-орбиталями ароматического заместителя.

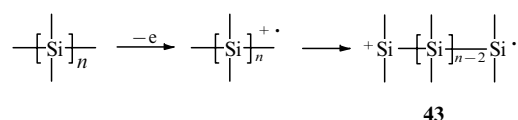
Потенциалы E_p линейных перметилполисиланов уменьшаются с увеличением длины цепи и почти линейно связаны с $\epsilon_{\text{ВЗМО}}$, рассчитанными методом Сандорфи.¹⁷³ Для двухэлектронного электроокисления дисилана **9** в АН предложена схема, включающая образование силицинивого аддукта с ацетонитрилом ($n = 1$ или 2).¹⁷³



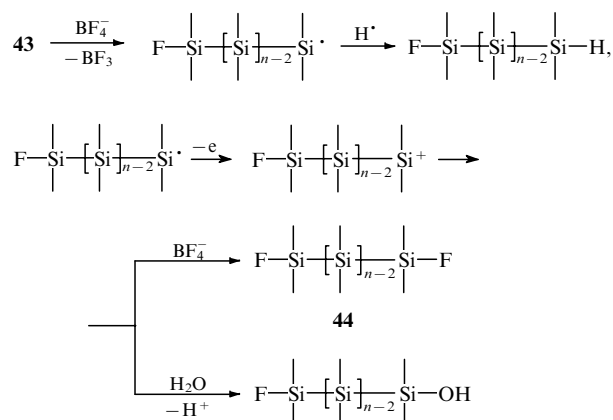
При обратном сканировании в катодной области обнаружены пики (–0.25 и –1.0 В отн. НКЭ), отнесенные к восстановлению аддуктов с разным n .

Циклические полисиланы окисляются в две стадии ($E_p^1 = 1.1–1.4 \text{ В}$, $E_p^2 = 1.4–1.9 \text{ В}$ отн. НКЭ).¹⁷⁶ Потенциал первой из них также зависит от количества связанных между собой атомов кремния.¹⁷⁷ Однако характер зависимости нарушается другим фактором, определяющим электрохимическую реакционную способность — величиной углов Si–Si–Si, изменяющихся в зависимости от размера цикла. Для циклополисиланов с $n = 3–7$ потенциал E_p понижается с уменьшением размера цикла ($7 \approx 6 \approx 5 > 4 > 3$) из-за увеличения напряженности последнего. Для циклополисиланов с $n > 9$, где напряженность циклов уже не играет заметной роли, отмечена лишь тенденция к снижению E_p , как и в ряду линейных полисиланов, однако сами численные значения потенциалов не приведены.¹⁷⁶

Препаративное окисление циклополисиланов сопровождается раскрытием цикла и образованием интермедиата **43** с пространственно разделенными зарядовой и спиновой плотностями.^{176, 177}



При проведении процесса в присутствии Et₄NBF₄ в CH₂Cl₂/MeCN (4 : 1) образуются α,ω-дифторированные продукты **44**.¹⁷⁶



Предполагается, что раскрытие цикла протекает через образование промежуточного катион-радикала,^{176, 177} хотя изменение потенциалов E_p в различных растворителях¹⁷⁷ (MeCN, CH₂Cl₂) свидетельствует, скорее, об электрохимически необратимом характере процесса.

3. Дисилены

Стерически затрудненные дисилены необратимо окисляются в ТГФ на платиновом стационарном электроде при близких потенциалах (табл. 8), что свидетельствует о близости уровней энергии ВЗМО этих соединений.¹⁵³ Поскольку в тетраарилдисиленах взаимодействие заполненных π-орбиталей

Таблица 8. Потенциалы пиков окисления дисиланов R¹R²Si=SiR¹R² в THF/0.1 М Bu₄NPF₆ на Pt-электроде; $v = 0.2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

R ¹	R ²	E_p , В отн. НКЭ
Mes	Mes	0.38
2,4-Me ₂ C ₆ H ₄	2,4-Me ₂ C ₆ H ₄	0.47
4-Bu ^t -2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	4-Bu ^t -2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	0.48
Mes	Bu ^t	0.54
Mes	1-адамантил	0.36

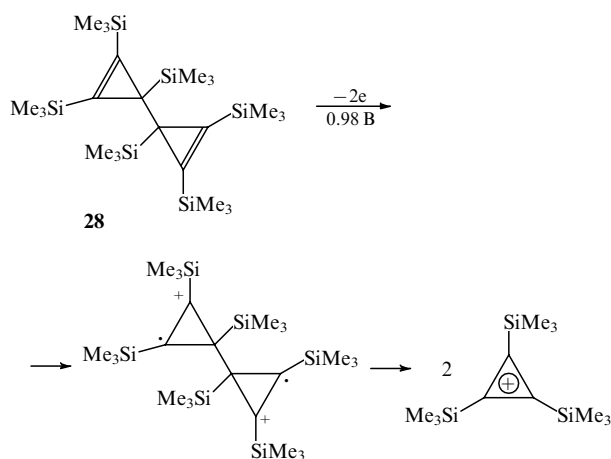
дисилена и ароматического фрагмента мало в силу большого различия в значениях энергий этих орбиталей, редокс-свойства и низкие потенциалы окисления этих соединений определяются π -электронами дисиленового мостика.

4. Тетраорганосиланы

Потенциал окисления Et_4Si (**45**) ($E_p = 2.56$ В отн. НКЭ), подобно потенциалам других алкилметаллов ($\text{Me} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Hg}$), линейно коррелирует с газозависимым ПИ.¹⁷⁸ Поскольку стерические факторы не влияют на линейное соотношение свободных энергий, предполагается внешнесферный механизм переноса электрона с последующей быстрой химической реакцией, скорость которой выше скорости переноса электрона на катион-радикал, что и обуславливает химическую необратимость процесса в целом.

Электроокисление Ph_4Si (**46**) ($E_{1/2} = 2.1$ В отн. $\text{Ag}/0.01 \text{ M Ag}^+$), PhSiMe_3 и $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ в $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$ на Pt-электроде приводит к образованию на поверхности электрода черных полимерных осадков, в составе которых обнаружено присутствие сопряженных ароматических фрагментов.¹⁷⁹ При окислении PhSiH_3 на вращающемся дисковом Pt-электроде наблюдается пик окисления ($E_p = 2.1$ В), связанный с пассивацией электрода. В результате препаративного электролиза получен полимер черного цвета, аналогичный полимеру, образующемуся при окислении силана **46**, поскольку диспропорционирование исходного силана в присутствии AlCl_3 приводит к силанам **46** и SiH_4 . При окислении 2-метил-2-винилтетрафенилциклотрисилоксана получается тот же проводящий полимер, что и при окислении силана **46**, так как последний является одним из продуктов окисления исходного фенилциклотрисилоксана.

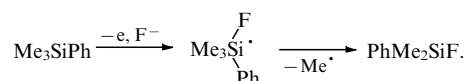
Гексакис(триметилсил)-3,3'-бициклопропенил (**28**) подвергается в $\text{MeCN}/(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{NClO}_4$ двухэлектронному необратимому окислению с образованием дикатион-дирадикала, распадающегося на два циклопропенильных катиона.¹⁸⁰



Окисление ряда тетраалкил- и триалкиларилсиланов при контролируемом потенциале в системе $\text{MeCN}/\text{Et}_4\text{NF} \cdot 3\text{HF}$ на Pt-электродах дает продукты анодного замещения одной из алкильных групп силана на F (табл. 9).¹⁸¹ В присутствии иона F^- потенциал окисления фенилтриметилсилана снижается на 300 мВ (+2.6 и +2.3 В отн. $\text{Ag}/0.1 \text{ M AgNO}_3$ на фоне Et_4NClO_4 и $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 3\text{HF}$ соответственно), что объясняется одноэлектронным F^- -ассистированным окислением органосилана. После образования $\text{Si}-\text{F}$ -связи, промежуточный радикал с пентакоординированным кремнием элиминирует наиболее стабильный алкильный радикал.

Таблица 9. Анодное фторирование органосиланов ($Q = 1.2 \text{ F} \cdot \text{моль}^{-1}$).¹⁸¹

Тетраорганосилан	Фторсилан	Выход, %	Продукты превращений R'
PhSiMe_3	PhSiMe_2F	80	$\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6$
$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$	$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{F}$	80	$\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6$
$\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$	Me_3SiF	50	PhCHO
$\text{PhCH}_2\text{SiEt}_3$	Et_3SiF	70	PhCHO
Et_3SiMe	$\text{MeSiEt}_2\text{F} + \text{Et}_3\text{SiF}$	45 5	$\text{EtF}, \text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6$



Алкильные радикалы с $E_{1/2} > 2.3$ В ($\text{Me}^\bullet$) либо димеризуются, либо присоединяют атом $\text{H}^\bullet$, а радикалы с $E_{1/2} < 2.3$ В ($\text{Et}^\bullet, \text{PhCH}_2^\bullet$) окисляются на аноде с образованием соответствующих карбокатионов.

Силаны со связью $\text{Si}-\text{H}$ также могут быть электрохимически фторированы,¹⁸¹ однако в этом случае на Pt-электроде в присутствии $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 3\text{HF}$ параллельно с электрохимическим идет каталитический процесс протодесилилирования R_3SiH с образованием R_3SiF .

Описаны¹⁸² редокс-процессы с участием ниобоценовых комплексов с кремнийзамещенными циклопентадиенильными кольцами и спектры ЭПР их катионных форм.

5. Аллил- и бензилсиланы

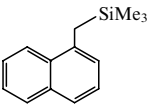
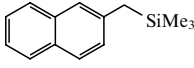
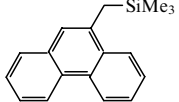
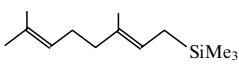
Отличительной особенностью соединений, содержащих кремниевый заместитель в β -положении к двойной связи, является $\sigma-\pi$ -сопряжение связывающей σ -орбитали $\text{Si}-\text{C}$ с π -электронами двойной связи. Вследствие этого эффекта уровень ВЗМО ненасыщенного фрагмента повышается,^{183, 184} что заметно снижает их потенциал электроокисления по сравнению с потенциалом окисления соединений, в которых этот фрагмент отсутствует (табл. 10). Другим следствием β -эффекта является то, что атом Si в катион-радикале бензил- и аллилсиланов становится более электрофильным. Это способствует более быстрому расщеплению связи $\text{C}-\text{Si}$ ($\text{Me}_3\text{Si}^+ - \text{«супер-протон»}$) и протеканию нуклеофильных реакций по этому центру.¹⁸⁵⁻¹⁹¹

Потенциалы окисления β -силанзамещенных непредельных соединений линейно коррелируют с величинами их первых ПИ с наклоном регрессии, меньшим 1.¹⁹⁵

При окислении серии замещенных в кольцо бензилтриалкилсиланов показано, что для $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiPr}_3$ и $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ этот процесс протекает через образование катион-радикала, зарегистрированного вольтамперометрически.¹⁹¹ В ненуклеофильной среде потенциал-определяющая реакция катион-радикалов бензилсиланов имеет первый порядок (разрыв связи $\text{C}-\text{Si}$). Реакционная способность бензилсиланов описывается трехпараметровой моделью, учитывающей полярный эффект заместителя в ароматическом кольце, а также индуктивный и стерический эффекты алкильных групп у атома Si. Относительная чувствительность потенциал-определяющей реакции (ρ_c) к индуктивному эффекту алкильных заместителей выше, чем чувствительность E_0 (ρ_π), что определяет кажущееся обратное влияние +I-эффекта алкильной группы на эффективный E_p ($\rho_I < 0$).

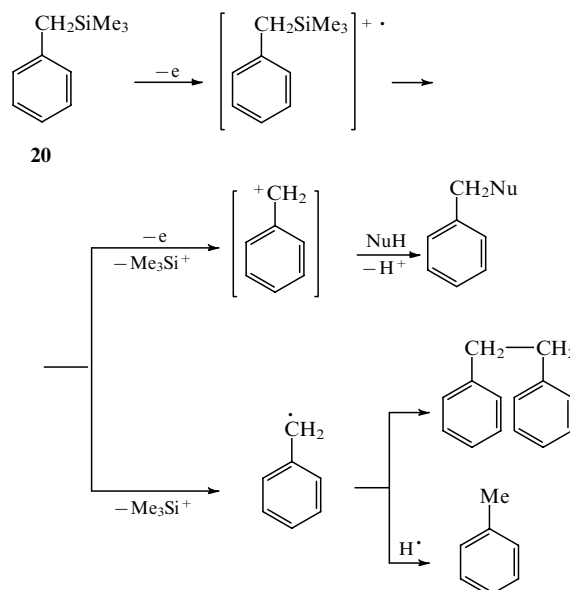
Окисление триметилсиланметанов с π -электронными заместителями (бензил, аллил) в присутствии спиртов, карбоновых кислот¹⁸⁹ и воды¹⁸⁷ приводит к образованию продуктов анодного замещения со связью $\text{C}-\text{O}$.

Таблица 10. Потенциалы электроокисления β-силilizамещенных π-систем.

Соединение	E_p , В (отн. НКЭ, $v = 0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$)	$E_{1/2}$, В (отн. Ag/Ag^+)	Ссылки
$\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3$	1.38 ^a 1.84 ^b		189, 192 186
		1.48 1.22 ^c 1.40 ^c	188 193 194
	1.627		191
$p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	1.17 ^{a, b} 1.56		189, 192 191
$o\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	1.18 ^a		192
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	1.66		191
$m\text{-Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	1.60 1.12 ^a		195 192
		1.14 ^d	196
$p\text{-Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	1.06 ^a		192
		0.96 ^d	196
$o\text{-Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	1.13 ^a		192
		1.08 ^d	196
$p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	1.20 ^a 1.34		192 191
$m\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	1.55		191
$o\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	1.37 ^a		192
$p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiEt}_3$	1.58		191
$p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiPr}_3$	1.40		191
$\text{PhC}(\text{SiMe}_3)_3$	1.70		195
$p\text{-(Me}_3\text{Si)}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$	1.36		195
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$	0.87		195
$p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{SiMe}_3$	1.84 ^c		141
$p\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{SiMe}_3$	1.90 ^c		141
$m\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{SiMe}_3$	1.75 ^c		141
$\text{PhC}(\text{O})\text{SiMe}_3$	1.88 ^c		141
$m\text{-CF}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{SiMe}_3$	2.10 ^c		141
$p\text{-CF}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{SiMe}_3$	2.20 ^c		141
$\text{PhC}(\text{O})\text{SiPhMe}_2$	2.02 ^c		141
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$		1.58 1.70 ^{d, c}	193 197
$\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{SiMe}_3$		1.28	193
$\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$		0.92	193
$\text{PhCH}=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$		0.91 ^d	185
		0.96 ^d	185
		0.96 ^d	185
		0.94 ^d	185
	1.3 ^{b, c}		187

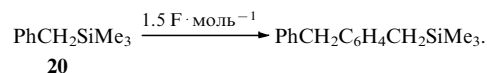
^a Отн. нас. Ag/AgNO_3 , $\text{MeCN}/\text{Bu}_4\text{NBF}_4$, Pt; ^b значение v не указано;^c рассчитан из ПИ₁ отн. Ag/Ag^+ ; ^d приведено значение $E_{p/2}$, В;^e отн. Ag/AgCl .

Предполагается первоначальное образование бензилтриметилсилильного катион-радикала, теряющего Me_3Si^+ -фрагмент, и последующее окисление радикала до бензильного катиона.

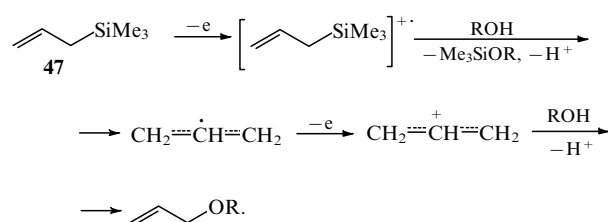


На СУ-электроде (благоприятствующем адсорбции ароматических фрагментов) на фоне Et_4NOTs (TsO^- менее поверхностно-активен, чем ClO_4^- -анион) образуются также продукты превращений бензильного радикала — дибензил и толуол.

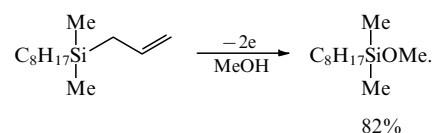
В отсутствие внешних нуклеофилов в растворе неокисленная молекула бензилтриметилсилана может играть роль нуклеофила. Так, окисление бензилтриметилсилана **20** в системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ в разделенной ячейке на Pt-аноде дает бензил(триметилсилилметил)бензол с выходом 30%.¹⁸⁹



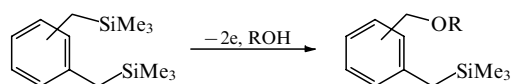
Окисление аллилсиланов, в частности аллилтриметилсилана (**47**), также включает промежуточный катион, взаимодействующий с молекулой О-нуклеофила с образованием конечного продукта.¹⁸⁷



В пользу такого механизма говорит региоселективность образования продуктов, не зависящая от природы нуклеофила, но контролируемая замещением у двойной связи. В единственной работе¹⁸⁷, где прослеживаются последующие превращения сильильного фрагмента после окислительного расщепления связи $\text{C}-\text{Si}$, показано, что конечным продуктом таких превращений является алкокситриорганоилан.



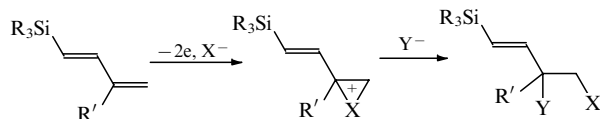
В α,α' -бис(триметилсилил)ксилолах при окислении в присутствии спиртов анодному замещению подвергается один Me_3Si -фрагмент.¹⁹² α,α' -Диалкоксилированные ксилолы и продукты алкоксилирования кольца не образуются. Такая селективность процесса связана со стабилизацией карб-катионного интермедиата оставшейся Me_3Si -группой с более положительным потенциалом окисления моноалкоксилированного продукта по сравнению с потенциалом исходного бис(триметилсилил)ксилола.



После отщепления триметилсилильного фрагмента образуется катион, положительный заряд в котором локализован на бензильном атоме углерода, а не мигрирует в β -положение кольца. Этот факт подтверждается отсутствием среди продуктов реакции *n*- или *o*-хинодиметанов.¹⁹²

6. 1-Триалкилсилил-1,3-алкадиены

При окислении 1-триалкилсилил-1,3-алкадиенов в водно-органических растворах хлоридов и бромидов щелочных металлов¹⁹⁸ образуются только кинетически и термодинамически контролируемые аддукты присоединения по терминальной двойной связи.

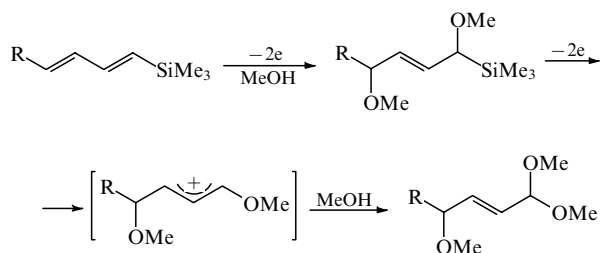


$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}; \text{R}' = \text{H}, \text{Me}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br};$

$\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{OMe}, \text{OEt}, \text{OAc}.$

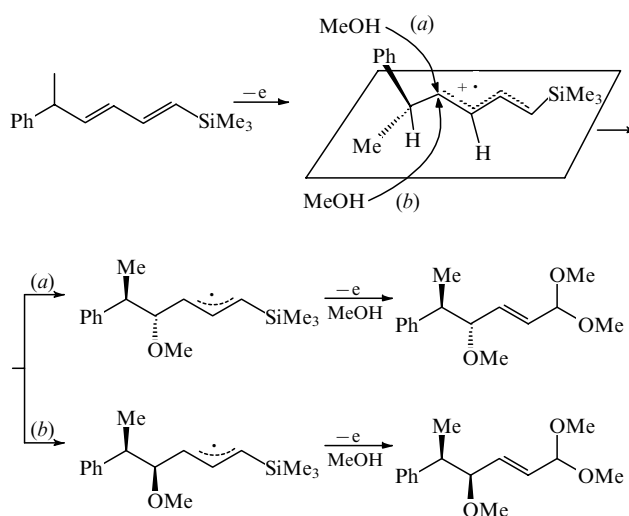
Высокая региоселективность электрохимического галогенирования объясняется авторами протеканием одно-электронного окисления ненасыщенной молекулы с образованием катион-радикала, спиновая плотность которого, как показано квантово-химическими расчетами расширенным методом Хюккеля, локализована преимущественно на терминальном атоме углерода сопряженной системы. Однако региоселективность такого присоединения в соответствии с правилом Марковникова определяется, видимо, все же не спиновой плотностью, а возможностью резонансной стабилизации катионного интермедиата.

Окисление 1-триметилсилил-1,3-диенов в метаноле¹⁹⁹ на углеродном электроде приводит к 1,1,4-триметоксиалкенам (29–76%). Последние легко гидролизуются разбавленной HCl до соответствующих α,β -ненасыщенных альдегидов.



Суммарно процесс идет с потреблением $\sim 4.2 \text{ F}$ электричества на 1 моль диена, из которых первая половина расходуется на образование силилированного аллильного полупродукта, а вторая половина — на его дальнейшее окисление, аналогично описанному в работе¹⁸⁷. Образуются исключительно *транс*-продукты. Диастереоселективность окисли-

тельного метоксилирования 5-фенил-1-триметилсилил-1,3-гексадиена связана с предпочтительной атакой метанола с наименее стерически затрудненной стороны катион-радикала.¹⁹⁹ Суммарный выход стереомеров — 53%.



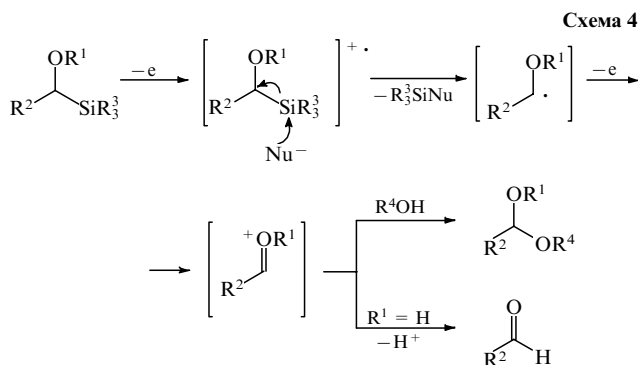
7. β -Силиловые эфиры

Основной особенностью соединений, содержащих кремний в β -положении по отношению к гетероатому (O, S, N), *p*-орбитали которого иногда участвуют в сопряжении с π -системой (если таковая имеется в молекуле), является достаточно сильное взаимодействие связывающей $\sigma_{\text{C-Si}}$ -орбитали с неподеленной электронной парой гетероатома. Этот эффект, хотя и зависит от природы гетероатома и взаимной ориентации взаимодействующих орбиталей, обычно сильно повышает уровень ВЗМО молекулы, увеличивая легкость ее электроокисления (уменьшая $E_{\text{Ок}}$ на 200–800 мВ). Под влиянием этого эффекта атом кремния становится более электрофильным, особенно после переноса электрона, что находит отражение в высокой скорости нуклеофильных реакций по этому центру.

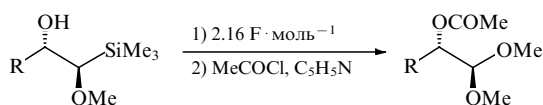
С использованием квантово-химических расчетов энергии ВЗМО как функции торсионного угла Si-C-O-C показано,²⁰⁰ что при угле 0° (конфигурация с перпендикулярным расположением C-Si -связи и *p*-орбиталей кислорода) уровень ВЗМО относительно низок и отвечает в основном $\sigma_{\text{C-Si}}$ -орбитали. Энергия ВЗМО повышается с увеличением торсионного угла и становится максимальной при угле $\sim 95^\circ$. В этой конфигурации C-Si -связь и *p*-орбиталь кислорода практически параллельны и могут эффективно перекрываться. Максимальная дестабилизация атомом кремния ВЗМО в этом положении достигает 0.9 эВ. Результаты квантово-химических расчетов полностью согласуются с характером изменения потенциалов окисления (E_p) алкоксисиланов, в которых вращение вокруг связи C-O ограничено и диэдральный угол имеет фиксированное значение (циклические кремнийзамещенные эфиры в табл. 11). Введение в молекулу еще одной силильной группы вызывает дальнейшее уменьшение E_p , свидетельствующее о еще большем повышении уровня ВЗМО. Дополнительный кислородсодержащий заместитель также понижает потенциал окисления (предположительно, из-за увеличения статистического веса конформеров, благоприятных для более легкого переноса электрона) (табл. 11).²⁰⁰

Анодные процессы β -силиловых эфиров, как правило, сопровождаются окислительным разрывом связи $\text{C}_\alpha\text{-Si}$ и присоединением присутствующего в растворе нуклеофила к образующемуся карбкатиону.

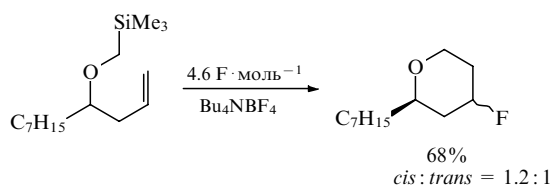
Предполагается,²⁰⁵ что окисление алкоксисиланов протекает по схеме 4.



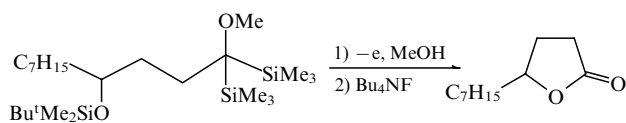
Этот процесс был использован в качестве одного из этапов итерационного синтеза оптически активных полиолов.²⁰⁶



К образованию C—C-связи с замыканием цикла приводит электроокисление ненасыщенных α -силилзамещенных эфиров.²⁰⁷ Проведение процесса на фоне PF_6^- или BF_4^- дает смесь циклических *цис*- и *транс*-фторпроизводных.



β -Гемдисиановая метоксиметильная группа является своеобразным «скрытым карбоксилем», который может быть активизирован электроокислением.²⁰⁸ Так, окисление гемдисиана, имеющего защищенную (в виде *трет*-бутилдиметилсилилового эфира) гидроксильную группу, сопровождается циклизацией. Эта реакция была использована на заключительном этапе синтеза γ -ундекалактона.^{208–210}



При окислении алкоксисиланов, содержащих триметилгермилную группу, которая катионоидно элиминирует легче триметилсилильной, удается получить ацилсиланы.²⁰² Тридеканойлтриметилсилан (выход 49%) образуется вместе с некоторым количеством метилтридеканата, причем последний является продуктом окисления самого ацилсилана в гальваностатических условиях и получается с 96% выходом при пропускании $5 \text{ F} \cdot \text{моль}^{-1}$ электричества.

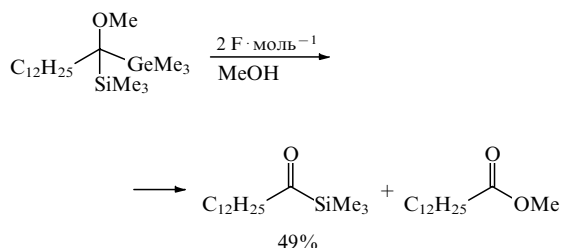


Таблица 11. Потенциалы окисления (отн. Ag/AgCl) ацилсиланов и алкоксисиланов.

Соединение	E_p , В	$E_{1/2}$, В	Ссылки
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{C}(\text{O})\text{SiMe}_3$	1.45		201
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}(\text{O})\text{SiMe}_3$		1.62	202
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}(\text{O})\text{SiPhMe}_2$		1.37 ^a	203
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}(\text{O})\text{SiPh}_2\text{Me}$		1.38 ^a	203
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}(\text{O})\text{SiPh}_3$		1.40 ^a	203
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{OMe})\text{SiMe}_3$	1.6	1.46 ^a	203
$\text{MeOCH}_2\text{SiMe}_3$	1.9		200
$\text{MeOCH}(\text{SiMe}_3)_2$		1.85	202, 204
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{SiMe}_3$		1.54	202, 204
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}(\text{SiPhMe}_2)\text{OMe}$	1.60 ^b	~1.9	204
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{OMe}$	1.72 ^b		205
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}(\text{SiPhMe}_2)\text{OSiMe}_2\text{Bu}^t$	1.95 ^b		205
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}(\text{SiPhMe}_2)\text{OH}$	1.70 ^b		205
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{SiPhMe}_2)\text{OH}$	1.70		200
$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{SiMe}_3$		1.07 ^c	206
$\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{SiMe}_3$		1.20 ^c	206
$\text{NCC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{SiMe}_3$		1.02 ^c	206
$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{SiMe}_3$		2.06 ^c	206
$\text{ClO}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{SiMe}_3$		2.14 ^c	206
	2.15 ^b		205
		1.84	200
	1.67 ^b		205
		1.53	200
	2.08 ^b		205
		1.70	200
		1.83	202, 204
	1.63	1.50	200
	1.45	1.38	200
	1.82		200
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{OMe}$	1.48		200
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}(\text{OMe})_2\text{SiMe}_3$	1.50		200
	1.47	1.27	200
	1.45	1.36	200
	1.50	1.55	200
	2.0		200

^a $v = 10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$; ^b $v = 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$; ^c отн. НКЭ.

8. β -Силилсульфиды

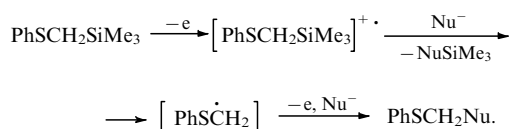
В молекулах β -силилсульфидов действуют те же электронные эффекты, что и в молекулах эфиров, но они значительно слабее, поскольку уровень энергии $3p$ -орбиталей атома S заметно выше, чем у C—Si-связи, и эти орбитали взаимодействуют не столь эффективно, как в молекулах кислородных аналогов. Реакции с участием β -силилсульфидов подобны соответствующим реакциям β -силиловых эфиров и обусло-

влены легкостью катионоидного элиминирования триметилсилильной группы в реакциях анодного замещения.

Потенциалы окисления β-силлизамещенных сульфидов несколько ниже, чем незамещенных соединений. Введение дополнительных органилтио- или триметилсилильных групп не вызывает дальнейшего понижения E_p (табл. 12).

Алкоксилирование и ацетоксилирование β-силлизамещенных сульфидов происходит при анодном окислении последних в присутствии спиртов и карбоновых кислот (схема 5).^{189, 197, 207} В зависимости от природы нуклеофила продукты реакции получаются с различными выходами (25–66%).

Схема 5



1-Фенилтио-1-триметилсилилалканы при окислении (суммарно $4 \text{ F} \cdot \text{моль}^{-1}$ на процесс) в присутствии одноосновных спиртов дают соответствующие ацетали с высокими выходами (64–84%).²¹⁰ Процесс включает два этапа. Сначала образуется 1-метокси-1-фенилтиоалкан ($2 \text{ F} \cdot \text{моль}^{-1}$), который может быть зафиксирован хроматографически в ходе реакции или выделен из реакционной смеси. Его дальнейшее двухэлектронное окисление сопровождается разрывом C–S-связи и приводит к ацеталю.

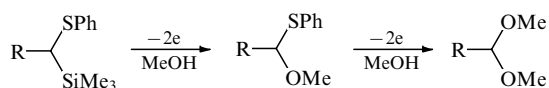
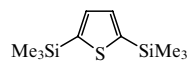
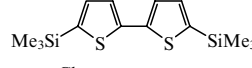
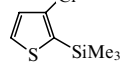
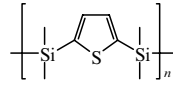


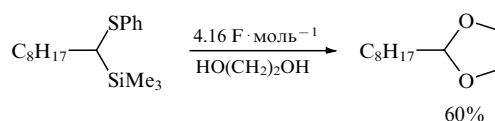
Таблица 12. Потенциалы окисления β-силлизамещенных сульфидов и тиофенов.

Соединение	E_p , В ^a (отн. Ag/AgCl)	Ссылки
PhSCH ₂ SiMe ₃	1.10 (1.15)	200 194
MeSCH(Ph)SiMe ₃	0.99 ^b	189
C ₈ H ₁₇ CH(SPh)SiMe ₃	1.10 1.25	200 210
C ₈ H ₁₇ C(SPh) ₂ SiMe ₃	1.20	200
C ₈ H ₁₇ C(SiMe ₃) ₂ SPh	1.10	200
RHSiMe ₃ ^c	0.99 ^d	211
RBu ^t SiMe ₃ ^c	0.95 ^d	211
RPhSiMe ₃ ^c	0.85 ^d	211
R(SiMe ₃) ₂ ^c	0.70 ^d	211
R(SnMe ₃)SiMe ₃ ^c	0.44 ^d	211
	1.92 ^e	212
	1.14 ^e	212
	1.92 ^e	212
	0.85 ^e	212
	2.05 ^e	216

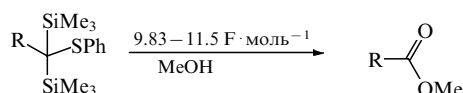
^a В скобках приведено значение $E_{1/2}$, отн. НКЭ; ^b отн. Ag/AgNO₃

(нас.); ^c R = ; ^d отн. Ag/0.1 М AgNO₃; ^e отн. НКЭ;

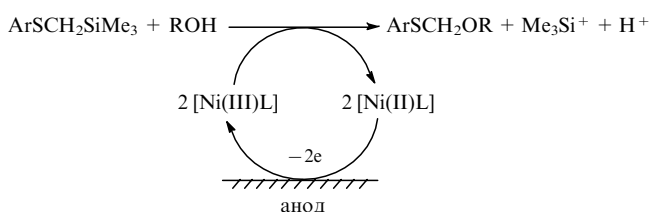
Проведение процесса в присутствии двухосновных спиртов позволяет получать циклические ацетали.²¹⁰



1-Фенилтио-1,1-бис(триметилсилил)алканы при электроокислении в MeOH превращаются в соответствующие метиловые эфиры карбоновых кислот.²⁰⁹

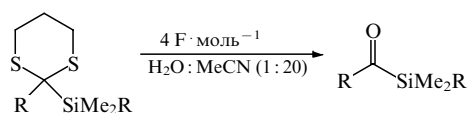


Было проведено алкоксилирование β-триметилсилил-арилсульфидов, — процесс, аналогичный представленному на схеме 5, — с помощью гомогенного редокс-катализа цикламмовым комплексом Ni(III).²¹³



Ar = *p*-Tol, Ph; L — циклам.

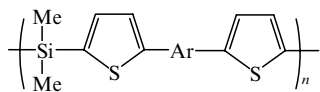
Триметилсилильная группа в положении 2 1,3-дитианов несколько понижает потенциал их необратимого окисления, но не в такой степени, как алкильная группа (табл. 12).²¹¹ Незначительный β-эффект Me₃Si-группы связан с ее экваториальным расположением. При наличии двух триметилсилильных групп у атома C(2) 1,3-дитианов ориентация одного из них становится благоприятной для взаимодействия его σ_{C–Si}-орбитали с 3*p*-орбиталью атома S, что повышает легкость окисления такого дитиана. Этот эффект еще более значителен для Me₃Sn-заместителя из-за большей соизмеримости по энергии σ_{C–Sn}-связи с 3*p*-орбиталью атома S. При окислении 2-триалкилсилил-1,3-дитианов связь C–Si не затрагивается; выход соответствующих ацилсиланов равен 70–96%.²¹⁴ Если заместитель R содержит ненасыщенный фрагмент, получаются α,β-ненасыщенные ацилсиланы.



R = Me, Bu^t.

При окислении арил(триметилсилилметил)селенидов^{121, 217} β-эффект Me₃Si-группы вызывает принципиальное изменение характера потенциал-определяющей реакции электрогенерированных катион-радикалов (E + C_{dim} + Cl₁, а не E + Cl₁ + E, как для арилалкилселенидов), хотя этот эффект является наименьшим в ряду β-силлизированных изоструктурных соединений элементов VIA группы (Δ*E*_{1/2} ≅ 50 мВ). Окисление арил(триметилсилилметил)селенидов и -сульфидов в ненуклеофильной среде²¹⁷ сопровождается разрывом связей Se–C_{sp³} и S–C_{sp³}, а не Si–C_{sp³} (ср.^{189, 197, 207, 210}).

Описано вольтамперное поведение α, α' -²¹² и β -силилзамещенных политиофенов,²¹⁵ политиофенов на основе тетра-тиенилсилана (C₄H₃Si)₄Si,²¹⁶ полимеров со звеньями



(Ar — моно- и полиядерные замещенные ароматические фрагменты)²¹⁸ и полимеров, полученных из 2,5-бис(триметилсилил)тиофена, бис(2-тиенил)диметилсилана, 1,2-бис(2-тиенил)тетраметилдисилана и бис(2-тиенил)дифенилсилана.²¹⁹ Электрополимеризацию силилзамещенных тиофенов проводили (подобно полимеризации незамещенного тиофена) окислением мономеров в растворе нитробензола в гальваностатическом режиме.^{212, 215, 216, 219}

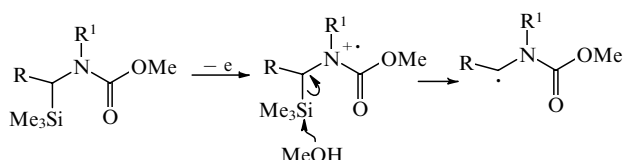
9. β -Силиламины и карбаматы

На основании вольтамперного поведения силилированных циклических аминов производных пирролидина, пиперидина и пергидроазепина²²⁰ ($n = 1$; $i/v^{1/2} = \text{const}$, отсутствие обратимости пика окисления при скорости развертки $v = 1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ и -35°C) предполагается образование малостабильного катион-радикала. Заместители у атома Si, размер цикла и наличие метильных групп мало влияют на E_p (табл. 13), тогда как появление CH₂-фрагмента между атомами Si и N снижает значение E_p на 1.3–1.4 В по сравнению со значениями E_p для соединений, не содержащих силильного заместителя.

Подобное изменение потенциалов, характерное и для ароматических *N*-(триметилсилилметил)аминов,¹⁹⁴ связано с резонансным взаимодействием триметилсилилметильной группы с наводимым при переносе заряда катионным центром катион-радикала. Это взаимодействие усиливается при переходе от исходного соединения к переходному состоянию.

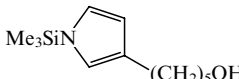
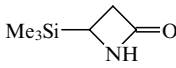
Понижение потенциалов окисления азотсодержащих соединений за счет введения β -триметилсилильной группы сравнительно невелико для аминов и более значительно для карбаматов.²⁰⁰ Такое проявление β -эффекта связано с тем, что сопряжение с карбонильной группой понижает уровень энергии *p*-орбитали атома азота в молекулах карбаматов, способствуя тем самым ее более эффективному перекрыванию со связывающей $\sigma_{\text{C-Si}}$ -орбиталью.

Препаративные процессы, протекающие с участием таких соединений, подобны процессам с участием β -силиловых эфиров и сульфидов. Они включают анодное замещение триметилсилильной группы на подходящий нуклеофил. Карбаматы, активированные силильной группой, подвергаются электроокислению с разрывом C—Si-связи и региоселективному метоксилированию α -углеродного атома.²²³ Соответствующие α -метоксикарбаматы получают с выходами 68–100%.

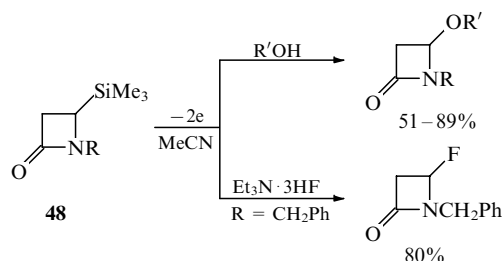


N-Замещенные 4-триметилсилазетидин-2-оны (48) также дают продукты алкоксилирования и ацилоксилирования. При добавлении Et₃N·3HF в раствор электролита образуются фторированные продукты анодного замещения.²²⁴

Таблица 13. Потенциалы окисления силилзамещенных аминов (отн. НКЭ).

Соединение	E_p , В	$E_{p/2}$, В	Ссылки
PhNHCH ₂ SiMe ₃		0.44 ^a	194
Ph ₂ NCH ₂ SiMe ₃		0.41 ^a	194
PhNHCH ₂ SiMe ₂ Ph		0.45 ^a	194
PhNHCH ₂ SiMeBu ₂		0.48 ^a	194
PhNHCH ₂ SiMe ₂ (C ₈ H ₁₇)		0.48 ^a	194
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ NHCH ₂ SiMe ₃		0.26 ^a	194
Ph ₂ N(CH ₂) ₂ SiMe ₃		0.74 ^a	194
PhNH(CH ₂) ₂ SiMe ₃		0.60 ^a	194
Ph ₂ N(CH ₂) ₃ SiMe ₃		0.75 ^a	194
Me(Me ₃ SiO) ₂ SiCH ₂ NC ₄ H ₈	0.56		220
Me(Me ₃ SiO) ₂ SiCH ₂ NC ₆ H ₁₂	0.50		220
Me(Me ₃ SiO) ₂ Si(CH ₂) ₂ NC ₄ H ₈	0.77		220
Me(Me ₃ SiO) ₂ Si(CH ₂) ₃ NC ₆ H ₁₂	0.72		220
Me ₃ SiR ^b	1.00		220
Me ₃ SiCH ₂ NC ₅ H ₁₀	0.65		220
Me ₃ SiCH ₂ R ^b	0.62		220
Me ₃ Si(CH ₂) ₂ R ^b	0.90		220
Me ₃ Si(CH ₂) ₂ R ^c	0.90		220
Me ₃ Si(CH ₂) ₃ R ^b	0.90		220
Me ₃ Si(CH ₂) ₃ R ^c	0.90		220
Me ₃ SiNC ₄ H ₉	1.35		221
Me ₃ SINCH ₂ H ₁₀	1.00		220
Me ₃ SiN-  -CH ₂ OH	1.173 ^d		221
PhNHSiMe ₃		0.73 ^d	194
Et ₃ SiNEt ₂		1.23	222
Me ₂ (NC ₅ H ₁₀)SiC≡CH		1.29	222
MeVin(NC ₅ H ₁₀)SiC≡CH		1.00	222
Me ₂ Si(NEt ₂) ₂		1.35	222
MeVinSi(NEt ₂) ₂		1.08	222
MeSi(NEt ₂) ₃		1.12	222
VinSi(NEt ₂) ₃		0.98	222
Ph(CH ₂) ₂ N(CO ₂ Me)CH ₂ SiMe ₃	1.45		200, 223
Me ₃ Si-  -C(=O)NH	1.75 ^e		224
Силатраны	1.4–1.8		225

^a $v = 20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$; ^b R = ; ^c R = ; ^d E_0 ; ^e отн. Ag/AgCl.



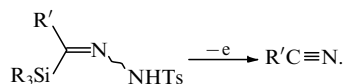
R = H, PhCH₂;

R' = Ac, Me, CH₂CHMe₂, CH₂CH=CH₂, (CH₂)₂CH=CH₂, PhCH₂.

Окисление [(*N*-метилбензиламино)метил]триметилсилана в присутствии MeOH или EtOH — единственный пример реакции, когда в β -силилзамещенном азотсодержащем соединении связь C—Si не подвергается окислительному

расщеплению, а рвется связь C—N.¹⁸⁹ При этом образуются не алкоксилированные продукты, а бис(метилбензил-амино)метан.

Электроокисление тозилгидразонов ацилсиланов в неразделенной ячейке приводит к соответствующим нитрилам. Процесс идет с потреблением 3.2–4.4 F·моль⁻¹ электричества.²⁰³



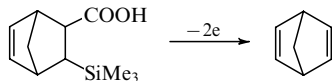
В разделенной ячейке образование нитрилов идет при участии каталитического количества электричества ($Q = 0.26-0.8 \text{ F}\cdot\text{моль}^{-1}$); выходы нитрилов существенно выше.

10. β-Силилзамещенные производные карбоновых кислот

Анодное окисление β-триметилсилилзамещенных карбоновых кислот дает в качестве конечных продуктов исключительно терминальные олефины, что связано с контролем процесса триметилсилильной группой²²⁶ на стадии карб-катиона, образующегося в результате окислительного декарбоксилирования исходной молекулы.

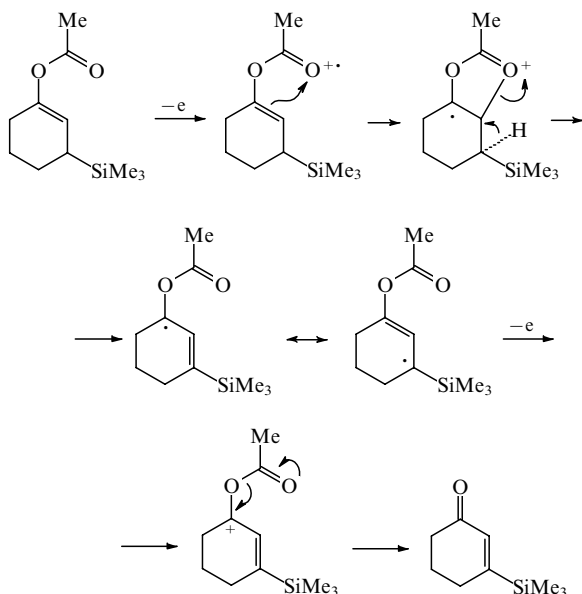


Окислительное декарбоксилирование-десилилирование было использовано в синтезе 2,5-норборнадиена.¹⁵⁸



11. β-Силилзамещенные енолацетаты

Единственным известным примером, когда триметилсилильная группа не подвергается окислительному элиминированию из аллильного положения, является окисление β-силилзамещенных енолацетатов, приводящее к α,β-ненасыщенным β-силилциклоалкенонам.²²⁷

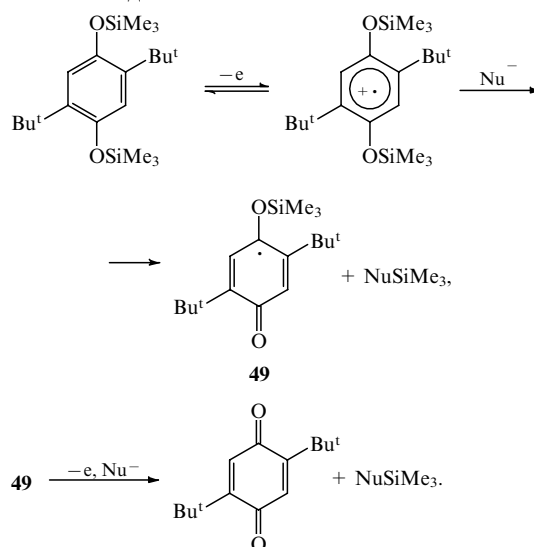


Полагают, что процесс включает циклизацию первичного катион-радикала, который после депротонирования дает α-радикал, стабилизированный атомом кремния. Этот эффект, а также антипараллельное расположение C_β—H-связи по отношению к рвущейся связи C—O⁺ в оксониевом интермедиате приводит к тому, что расщеплению подвергается C_β—H-, а не C_β—Si-связь, как в аллил- и бензилсиланах.

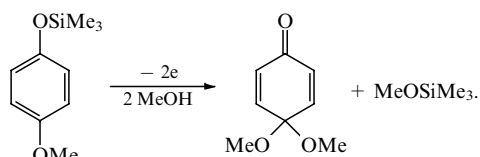
12. Силоксисоединения

Потенциалы окисления триалкилсилоксибензолов практически определяются первой связанной с ароматическим кольцом силоксигруппой; введение второй такой группы лишь незначительно изменяет E_p²²⁸ (табл. 14).

Триметилсилиловые эфиры гидрохинона при электроокислении теряют Me₃Si-фрагменты и через промежуточное образование радикалов **49** переходят в соответствующие хиноны с выходами 65–92%.²²⁸



Моносилилированный 4-метокси-1-(триметилсилокси)-бензол в аналогичных условиях дает 4,4-диметокси-2,5-циклогексадиенон (выход 99%).²²⁸



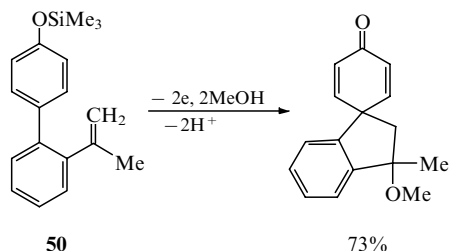
Анодное окисление триметилсилилового эфира 4-(2'-алкилфенил)фенола (**50**), проводимое в MeOH (Pt-анод,

Таблица 14. Потенциалы окисления триалкилсилоксибензолов R¹R²R³R⁴C₆H₂ в MeCN/0.1 M LiClO₄ (Pt-электрод, ν = 0.1B·с⁻¹).

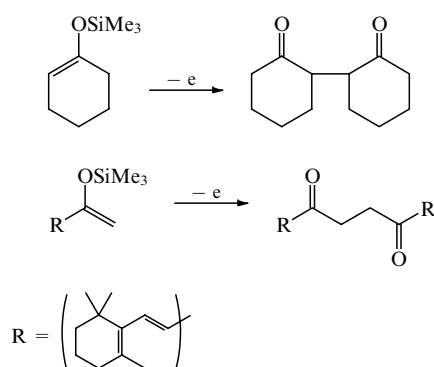
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	E _p , В (отн. НКЭ)
1-Me ₃ SiO	4-Me ₃ SiO	H	H	1.10
1-Me ₃ SiO	4-Me ₃ SiO	2-Cl	H	1.25
1-Me ₃ SiO	4-Me ₃ SiO	2-Bu ^t	5-Bu ^t	1.05
1-Bu ^t Me ₂ SiO	4-Bu ^t Me ₂ SiO	2-Bu ^t	5-Bu ^t	1.07
1-Me ₃ SiO	4-Me ₃ SiO	2-MeO	H	1.05
1-Me ₃ SiO	4-MeO	H	H	1.14
9-Me ₃ SiO ^a	10-Me ₃ SiO	H	H	0.78

^a 9,10-Бис(триметилсилокси)антрацен.

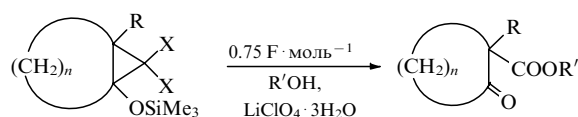
0–10°C), сопровождается элиминированием триметилсилильной группы и внутримолекулярной циклизацией с участием двойной связи алкенильного заместителя.²²⁹



Силиловые эфиры енолов при электроокислении дают γ -дикетоны. Последние образуются в результате димеризации либо первичных катион-радикалов, либо радикалов, получающихся при окислительном разрыве Si–O-связи.²³⁰

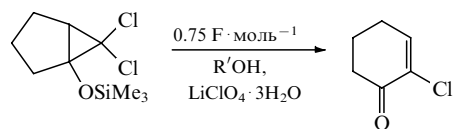


β -Кетозиферы образуются при электроокислении 1-триметилсилоксибицикло[$n.1.0$]алканов²³¹ в спирте в присутствии $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в разделенной ячейке на Pt-электроде.



$n = 4, 5, 10$; $R = \text{H, Me}$; $X = \text{H, Br, Cl}$.

1-Триметилсилокси-6,6-дихлорбицикло[3.1.0]гексан в тех же условиях дает лишь продукт расширения цикла.



Отмечено, что максимальный выход β -кетозиферов наблюдается при $-13 \div -10^\circ\text{C}$, но природа этого эффекта, также как и роль $\text{Fe}(\text{III})$, не обсуждается.

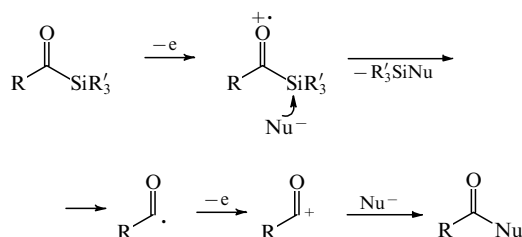
13. α -Силиловые эфиры

Потенциалы окисления ацилсиланов, в которых атом кремния связан с акцепторной карбонильной группой, меньше потенциалов соответствующих алкоксисиланов (см. табл. 11).^{201, 203} На основании концепции $\sigma_{\text{C-Si}}-p_{\text{O}}$ -сопряжения, такое соотношение объясняется жесткой фиксацией орбиталей в карбонильном соединении, обеспечивающей их эффективное перекрывание, и возможностью свободного вращения вокруг связи C–O в алкоксисиланах, т.е. меньшей вероятностью эффективного сопряжения в этих соединениях. Однако в случае адиабатического ступенчатого переноса

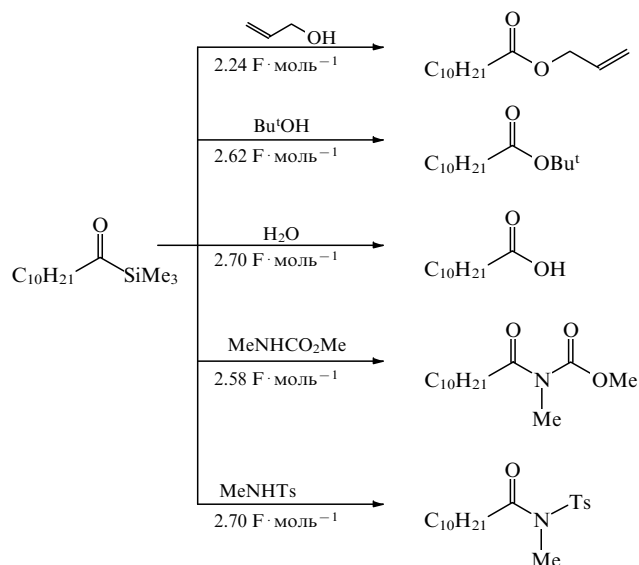
электрона при окислении (предполагающего наличие первичного катион-радикала на координате реакции) стабилизация катион-радикала за счет β -эффекта силильной группы должна быть одинакова для двух соединений (благодаря свободному вращению). Поэтому данный экспериментальный факт связан, скорее, с более короткой связью C=O по сравнению с C–O. Это обеспечивает более эффективное перекрывание взаимодействующих орбиталей, дестабилизирующее ВЗМО исходной молекулы, что приводит к понижению потенциала окисления ацилсиланов.

Препаративное окисление ацилсиланов, подобно окислению аллил- и бензилсиланов, протекает с разрывом C–Si-связи и приводит к продуктам электрофильных взаимодействий карбокатионного интермедиата.^{201, 203, 232} Предполагается, что процесс образования карбокатиона включает нуклеофильную атаку по первичному катион-радикалу ацилсилана (схема 6).

Схема 6



Электроокисление ацилсиланов в присутствии 5–6-кратного избытка нуклеофильного реагента приводит к соответствующим продуктам анодного замещения с выходами 69–92%.²⁰¹



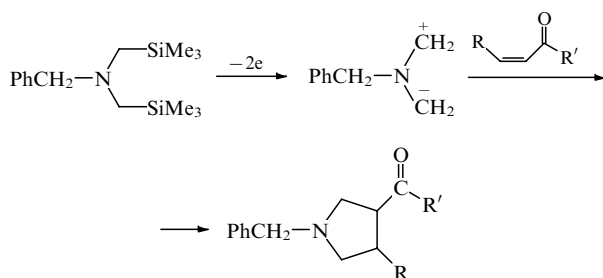
14. N-Силиламины

Появление силильной группы у атома азота в анилине (см. табл. 13) вызывает повышение E_{Ox} по сравнению с незамещенным соединением, что согласуется с акцепторными свойствами α - Me_3Si -группы.¹⁹⁴

Одноэлектронное окисление силиламинов на Pt-электроде рассмотрено в работе²²². Для алкилпроизводных преобладает индуктивный механизм передачи электронной плотности, в то время как для винилпроизводных на основании данных ЭПР электрогенерированного катион-радикала $[\text{MeVinSi}(\text{NEt}_2)_2]^+$ делается вывод о делокализации положительного заряда и спиновой плотности в группировке N–Si–N. Однако в последнем случае сопряжение по системе связей C=C–Si–N отсутствует. Зависимости

$\varepsilon_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{p/2}}$ для алкил- и винилзамещенных силиламинов передаются отдельными прямыми для каждого семейства соединений, что связано с различием в механизмах передачи электронных эффектов.

Электроокисление бис(триметилсилилметил)бензиламина в ДМФА представляет собой удобный метод генерации 1,3-диполей, которые вступают в реакцию с активированными олефинами.²³³ Выходы продуктов циклоприсоединения колеблются в пределах 8–61% в зависимости от природы заместителей в молекуле олефина.

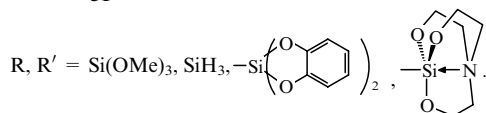
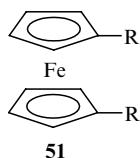


R = H, CO₂Me, Ph; R' = OMe, OBu^t, H.

Использование AcONa или KF в качестве фонового электролита существенно для успешного протекания циклоприсоединения.

15. Соединения гипервалентного кремния

Сравнение потенциалов окисления моно- и биспентакоординированных систем с силатрановыми ($E_{1/2} = -0.07$ и $+0.21$ В отн. НКЭ) или силилкатахольными фрагментами ($E_{1/2} = +0.07$ и $+0.31$ В отн. НКЭ) с потенциалами окисления 1,1'-бис(силлзамещенных)ферроцена (**51**) ($E_{1/2} = +0.55$ В)²³⁴ обнаружило интересный электронный эффект: значительное понижение потенциала $E_{1/2}$ обратимой пары Fe(II)/Fe(III) наблюдается для анионных и пентакоординированных производных, тогда как для бис(триметоксисилл)ферроцена обнаружено его небольшое повышение ($\Delta E_{1/2}$ бис(триметоксисилл)ферроцена относительно незамещенного ферроцена составляет $+0.09$ В).

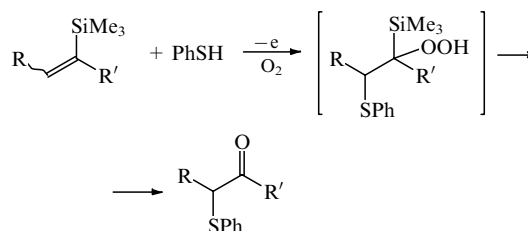


Таким образом, координационное число оказывается важным фактором, определяющим электронные свойства кремнийорганических соединений: электроноакцепторные в случае тетракоординированных и электронодонорные для пентакоординированных производных (независимо от геометрии). Хотя четкого объяснения подобному эффекту нет, предполагают, что электронная плотность в пентакоординированных кремнийорганических соединениях делокализована на окружающие лиганды. В этом случае кремний, выступая как электронодонор, становится более электрофильным. В силатранах имеет место сильная передача электронной плотности от азота к железу через кремний, благодаря бисапикальному расположению этих атомов в тригональной бипирамиде.

Вольтамперные кривые R-силатранов (R = Me, Et, Vin, Ph) ($v = 0.2-0.5$ В·с⁻¹) практически обратимы, а потенциал окисления сильно зависит от природы R, что свидетельствует о сохранении N→Si-взаимодействий в ходе электродного процесса.²²⁵

VII. Электрохимические процессы с участием органических соединений кремния

Электроокисление алкенилсиланов в присутствии PhSH при барботировании в раствор молекулярного кислорода, идущее с потреблением каталитического количества электричества ($Q = 0.16-1.19$ Ф·моль⁻¹), представляет прямой и региоспецифический путь синтеза α-фенилтиозамещенных карбонильных соединений.²³⁵ Выходы продуктов сильно зависят от природы заместителей R и R'.

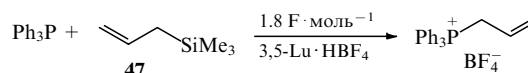


R	R'	Выход, %
C ₆ H ₁₃	H	12
H	C ₈ H ₁₇	73
H	C ₈ H ₁₇ CH(OH)CH ₂	93
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	13

Окисление ($Q = 0.04-3.77$ Ф·моль⁻¹) 0.5 ммоль 1-фенилтио-1-(триметилсилил)алкенов в присутствии 2–6 эквивалентов тиофенола приводит к образованию продукта с двумя фенилтиогруппами (R' = SPh) с выходом 60–99%.

Окислительному разрыву в процессе электрохимически инициируемого окисления 1-фенилтио-1-(триметилсилил)алкенов подвергается исключительно C–Si-связь, при этом C–S-связь не затрагивается. Предложен цепной радикальный механизм процесса, включающий радикальное присоединение фенилтио-радикала по двойной связи, взаимодействие образующегося C-радикала с кислородом, отрыв перокси-радикалом атома H[•] от PhSH, ведущий к гидропероксиду и регенерации фенилтио-радикала. Разложение гидропероксида с элиминированием Me₃Si-фрагмента дает конечное карбонильное соединение.

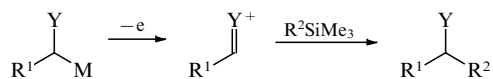
Аллилсиланы взаимодействуют с катионными интермедиатами, образующимися при анодном окислении трифенилфосфина.²³⁶ В реакции с электрогенерированным катион-радикалом Ph₃P^{•+} триметилсилильная группа в аллилтриметилсилане **47** также ведет себя как «супер-протон».



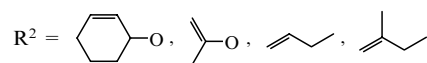
Lu — лутидин.

В качестве стабильных продуктов выделены аллилфосфониевые соли с выходом 21–72%. Природа кремнийсодержащих продуктов не уточняется.

Осуществлено электроокислительное сочетание кремний-защищенных нуклеофилов с рядом α-замещенных гетероатомных (O, S, N) органостаннанов и органосиланов.^{197, 237}

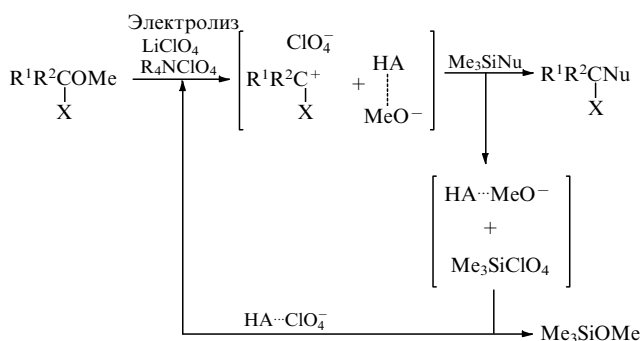


M = SiMe₃, SnBu₃; Y = OR³, NR₂³, CO₂Me, OCO₂Me, SR³;

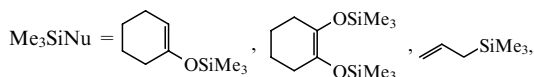


В работе²³⁸ описано большое количество реакций ацеталей, альдегидов и кетонов с соединениями электрофильного кремния, катализируемых электрохимически генерированными кислотами (HA) (схема 7). Процессы альдольной конденсации, аллилирования, цианирования и гидридного присоединения протекают по общей схеме, включающей активацию субстрата электрогенерированной из перхлората кислотой и образование карбениевого иона, стабилизированного ClO₄⁻-анионом.

Схема 7



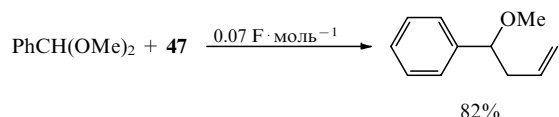
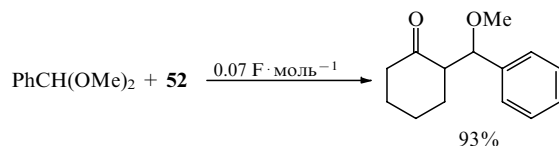
X = OR³, NR³R⁴;



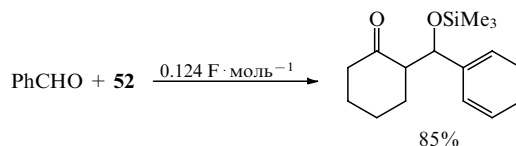
52

Me₃SiCN, Et₃SiH.

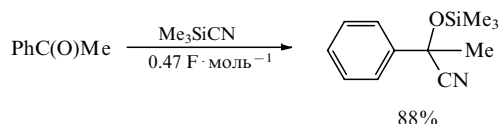
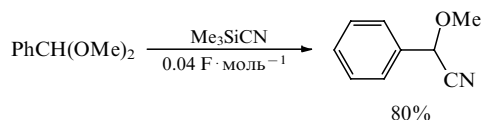
Катион легко подвергается нуклеофильной атаке присутствующим в растворе Me₃SiNu с образованием продукта со связью C—Nu. На этом этапе предполагается участие в процессе Me₃SiClO₄, который быстро гидролизует метоксид-анионом с образованием метокситриметилсилана и регенерацией HA. Электрохимическая эффективность подобных циклических процессов весьма высока (*Q* = 0.01–0.87 F·моль⁻¹).



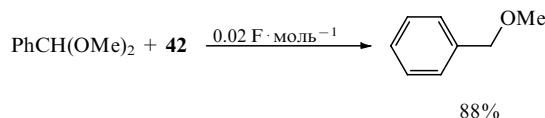
Реакция силилового эфира 52 с альдегидами дает продукты восстановительного присоединения.



Метилловые эфиры циангидринов получают из ацеталей в реакциях с участием триметилсиланитрила. Кетоны в тех же условиях дают триметилсилиловые эфиры циангидринов.

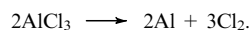


Реакция диметилацеталей с силаном 42 дает продукты формального замещения одной метоксигруппы гидрид-ионом.



Интермедиаты электроокисления (Me₃Si)₂ и (Me₃Si)₂NH взаимодействуют с циклогексеном с образованием циклогексилтриметилсилана.^{63, 69}

Описано получение Me₄Si с электрохимической регенерацией компонентов реакции.²³⁹ К расплаву AlCl₃/NaCl с суспензированным алюминием, служащим акцептором галогена, добавляется SiCl₄ и MeCl. Тетраметилсилан образуется с количественным выходом, а AlCl₃ восстанавливается электрохимически с регенерацией Al.



Описан ряд процессов «прямого» электросинтеза органических производных кремния с использованием Si-содержащих электродов: например, осуществлены синтезы тетраорганосилонов, тетраорганоксисилонов и органополисилоновых жидкостей электролизом соответствующих галогенидов и спиртов на кремниевом аноде в присутствии минеральных солей (хлориды и бромиды Al, Mg и Li).²⁴⁰

Тетраэтилсилан 45 получен как в анодном, так и в катодном процессе в результате радикальной атаки этильных радикалов (электрогенерированных окислением EtMgBr или восстановлением EtBr) по атому Si, входящему в состав электродов.²⁴¹ При использовании в данном процессе этилхлорида или акрилонитрила кремнийорганические продукты не образуются.

Тетраэтоксисилан получают окислением EtOH в присутствии (NH₂)₂CO·HCl + (NH₂)₂CO или Et₃N·HCl + Et₃N на аноде из ферросилиция.^{3, 242–245} В зависимости от фонового электролита, его концентрации и плотности тока выход продукта реакции меняется от 3.3 до 60% в расчете на растворившийся ферросилиций.²⁴⁴

VIII. Заключение

Характер силильного замещения (α - или β -замещение) ароматических или гетероатомных молекул изменяет их электрохимическую реакционную способность в соответствии с действием силильной группы на граничные орбитали. α -Замещение понижает уровень НВМО и облегчает реакции восстановления, тогда как β -замещение повышает уровень ВЗМО и понижает ПИ, что обуславливает большую легкость анодного окисления таких соединений.

Для процессов электровосстановления хлорсиланов свойствен, видимо, активационный тип переноса электрона (несмотря на высокую прочность связи Si—Cl), приводящий к силильным радикалам, которые восстанавливаются при потенциале образования до силил-анионов. По этой причине катодные процессы с участием хлорсиланов протекают по ионному механизму.

Основным фактором, определяющим характер реакций кремнийорганических катион-радикальных интермедиатов в анодных реакциях, является чрезвычайная легкость катионного элиминирования триалкилсилильных групп. Поэтому кремнийорганические производные весьма привлекательны для процессов функционализации органических соединений в реакциях анодного замещения.

Рассматривая работы по электрохимии кремнийорганических соединений, можно отчетливо разделить их на две группы. К первой группе относятся работы теоретического характера, использующие электрохимический метод для получения характеристик ГМО и изучения орбитальных взаимодействий, ко второй — чисто препаративные работы (синтетические, опирающиеся на электрохимическую генерацию активных интермедиатов и электрохимическое инициирование реакций в объеме раствора). Работы первой группы обычно оперируют со значениями потенциалов обратимых редокс-пар (ион-радикальные компоненты которых настолько стабильны, что существуют в растворе длительное время, не вступая в какие-либо реакции), а вторые обычно характеризуются неконтролируемыми условиями, часто вообще без использования потенциалов как характеристики реакционной способности.

Очевидно, что этими двумя направлениями не исчерпываются возможности органической электрохимии и потому вполне закономерно ожидать появления новых работ в этой области. Следует ожидать появления работ по изучению элементарных стадий электрохимических процессов, кинетики и термодинамики электронного переноса и сопутствующих химических реакций, поскольку именно механистические исследования могут создать научную базу, позволяющую управлять реакционной способностью интермедиатов (а значит, и природой конечных продуктов) еще на стадии переноса заряда и потенциал-определяющих реакций.

Литература

- W.J.Settineri, L.D.McKeever. In *Technique of Electroorganic Synthesis*. Wiley-Interscience, New York, 1975. P.398
- G.A.Tedoradze. *J. Organomet. Chem.*, **88**, 1 (1975)
- M.Devaud. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 87 (1976)
- C.Г.Майрановский. *Успехи химии*, **45**, 604 (1976)
- А.П.Томилов, А.В.Бухтиаров. *Хим. пром.-ств*, **2**, 91 (1978)
- A.J.Bard, H.Lund. *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*. Marcel Dekker, New York, 1980
- E.M.Genies, A.F.El Omar. *Electrochim. Acta*, **28**, 541 (1983)
- А.П.Томилов, Ю.М.Каргин, И.Н.Черных. *Электрохимия элементоорганических соединений (элементы IV, V и VI групп Периодической системы)*. Наука, Москва, 1986. С.6
- L.Walder. In *Organic Electrochemistry*. (Ed. H.Lund). New York, 1991. P.809
- Ю.М.Каргин, В.В.Жуйков, Ю.Г.Будникова, Д.С.Фаттахова. *Электрохимия*, **28**, 498 (1992)
- J.Yoshida. *Kagaku Kogyo (Osaka)*, **67**, 151 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 72640 (1993)
- N.G.Connelly. *NATO ASI, Ser. C*, **385**, 317 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 40321h (1994)
- J.Yoshida. *Top. Cur. Chem.*, **40** (1994)
- E.A.Abrahamson, C.A.Reynolds. *Anal. Chem.*, **24**, 1827 (1952)
- A.L.Allred, L.W.Bush. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3352 (1968)
- W.G.Boberski, A.L.Allred. *J. Organomet. Chem.*, **88**, 73 (1975)
- P.Duchek, R.Ponec, V.Chvalovsky. *J. Organomet. Chem.*, **271**, 101 (1984)
- P.Duchek, R.Ponec, V.Chvalovsky. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **51**, 967 (1986)
- T.Koizumi, T.Fuchigami, T.Nonaka. *Electrochim. Acta*, **33**, 1635 (1988)
- И.М.Тюрин, В.Н.Флеров, В.К.Гончарук. *Журн. общ. химии*, **41**, 490 (1971)
- A.B.Thomas, E.G.Rochow. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1843 (1957)
- R.J.P.Corriu, G.Dabosi, M.Martineau. *J. Organomet. Chem.*, **222**, 195 (1981)
- R.J.P.Corriu, G.Dabosi, M.Martineau. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 457 (1979)
- R.J.P.Corriu, G.Dabosi, M.Martineau. *J. Organomet. Chem.*, **186**, 19 (1980)
- A.L.Allred, C.Bradley, T.H.Newman. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5081 (1978)
- M.Bordeau, C.Biran, P.Pons, M.-P.Leger, J.Dunoguès. *J. Organomet. Chem.*, **382**, 21 (1990)
- C.Duprat. Thesis. Univ. Bordeaux I, Bordeaux, 1995
- T.Shono, H.Ohmizu, S.Kawakami, H.Sugiyama. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 5029 (1980)
- T.Ishiwata, T.Nonaka, M.Umezawa. *Chem. Lett.*, 1631 (1994)
- V.Zhouikov, Y.Kargin. In *The VIII IUPAC Conference on Organic Synthesis, Helsinki, 1990*. P.169
- V.Jouikov, G.Salaheev. *Electrochim. Acta*, **41**, 2623 (1996)
- R.J.P.Corriu, G.Dabosi, M.Martineau. *J. Organomet. Chem.*, **150**, 27 (1978)
- R.J.P.Corriu, G.Dabosi, M.Martineau. *J. Organomet. Chem.*, **186**, 25 (1980)
- В.В.Лешкова, В.Н.Князев Б.Г.Власова, В.А.Дроздов. *Журн. общ. химии*, **15**, 1742 (1973)
- A.Kunai, E.Toyoda, T.Kawakami, M. Ishikawa. *Organometallics*, **11**, 2899 (1992)
- C.Jammegg, S.Graschy, E.Hengge. *Organometallics*, **13**, 2397 (1994)
- E.Hengge, H.Firgo. *J. Organomet. Chem.*, **212**, 155 (1981)
- A.Kunai, T.Ueda, E.Toyoda, M.Ishikawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 287 (1994)
- R.E.Dessy, W.Kitching, T.Chivers. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 453 (1966)
- R.J.P.Corriu, G.Dabosi, M.Martineau. *J. Organomet. Chem.*, **188**, 63 (1980)
- C.Biran, M.Bordeau, P.Pons, M.-P.Leger, J.Dunoguès. *J. Organomet. Chem.*, **382**, 17 (1990)
- M.Umezawa, M.Takeda, H.Ichikawa, T.Ishikawa, T.Nonaka. In *The 40th ISE Meeting, Vol. II, Kyoto, Japan, 1989*. P.857
- E.Hengge, G.Litscher. *Angew. Chem.*, **88**, 414 (1976)
- P.Boudjouk. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4992 (1982)
- А.В.Бухтиаров, Е.А.Чернышев, О.В.Кузьмин, Б.К.Кабанов, В.Н.Гольшин, А.П.Томилов. *Журн. общ. химии*, **54**, 2399 (1984)
- J.Gobet, H.Tannenberger. *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 109 (1988)
- Е.Д.Лавриненко-Омечинская, В.В.Пеньковский, Г.С.Шаповал, Т.Л.Краснова, Е.А.Чернышев. *Журн. общ. химии*, **46**, 734 (1976)
- E.Hengge, G.Litscher. *Monatsh. Chem.*, **109**, H5, 1217 (1978)
- M.Bordeau, C.Biran, M.P.Leger-Lambert, F.Sparau, D. Deffieux. In *Inorganic, Organometallic Polymers II. Advanced Materials, Intermediates*. (Eds P.Wislan-Neilson, H.R.Allcock, K.J.Wynne). American Chemical Society, Washington, 1994. P.18
- T.Shono, S.Kashimura. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 619 (1990)
- T.Shono, S.Kashimura, M.Ishifune, R.Nishida. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1160 (1990)
- T.Shono, S.Kashimura, R.Nishida. In *The 59th National Meeting of Chemical Society of Japan, Yokohama, 1990*. P. 3 D710
- E.Hengge, G.Litscher. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 370 (1976)

54. A. Kunai, T. Kawakami, E. Toyoda, M. Ishikawa. *Organometallics*, **10**, 893 (1991)
55. A. Kunai, T. Kawakami, E. Toyoda, M. Ishikawa. *Organometallics*, **10**, 2001 (1991)
56. T. Shono. *Kino Zaikyo*, **12/2**, 15 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 7964 (1992)
57. C. Biran, M. Bordeaux, M. P. Leger. In *Inorganic, Organometallic Polymers with Special Properties*. (Ed. R. M. Lain). Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1990. P. 79
58. M. Umezawa, M. Takeda, H. Ichikawa, T. Ishikawa, T. Koizumi, T. Fuchigami, T. Nonaka. *Electrochim. Acta*, **35**, 1867 (1990)
59. T. Shono, Y. Matsumura, S. Katoh, N. Kise. *Chem. Lett.*, 463 (1985)
60. Л. А. Григорьева, В. В. Жуйков, В. З. Латыпова, Е. П. Лебедев, В. А. Бабурина. В кн. *IX Всесоюз. совещ. по полярографии, Усть-Каменогорск*, 1987. С. 140
61. В. В. Жуйков, Л. А. Григорьева, Ю. М. Каргин, Е. П. Лебедев. В кн. *Всесоюз. конф. по электрохимии органических соединений, Караганда*, 1990. С. 170
62. В. В. Жуйков. В кн. *Первый кремнийорганический микросимпозиум*. ГНИИХТЭОС, Москва, 1994. С. 2
63. V. Jouikov, L. Grigorieva. *Electrochim. Acta*, **41**, 2489 (1996)
64. A. Kunai, O. Ohnishi, T. Sakurai, M. Ishikawa. *Chem. Lett.*, 1051 (1995)
65. C. Duprat, C. Biran, M. Bordeaux, T. Constantieux, K. Gil, F. Serein-Spirau. *The IVth Journ. GSO*. Univ. Paul Sabatier, Toulouse, 1995. P. C502
66. C. Biran, M. Bordeaux, T. Constantieux, P. Gervail, J. Dunoguès. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2107 (1995)
67. А. с. 1556081 СССР; *Бюл. изобрет.* (1990)
68. А. с. 1550896 СССР; *Бюл. изобрет.* (1990)
69. Л. А. Григорьева. Дис. канд. хим. наук. КХТИ, Казань, 1990
70. В. В. Жуйков, В. З. Латыпова, Л. А. Григорьева, Е. П. Лебедев, В. А. Бабурина. В кн. *Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений*. ИРИОХ СО АН СССР, Иркутск, 1989. С. 23
71. A. Kunai, E. Toyoda, T. Kawakami, M. Ishikawa. *Electrochim. Acta*, **39**, 2089 (1994)
72. M. Umezawa, H. Ichikawa, T. Ishikawa, T. Nonaka. *Denki Kagaku*, **59**, 421 (1991)
73. A. L. Allred, C. A. Ernst, M. A. Ratner. In *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements*. (Ed. A. L. Reinold). Elsevier, Amsterdam, 1977. P. 307
74. R. D. Miller, J. Michl. *Chem. Rev.*, **89**, 1359 (1989)
75. M. Umezawa, M. Takeda, H. Ichikawa, T. Ichikawa, T. Koizumi, T. Nonaka. *Electrochim. Acta*, **36**, 621 (1991)
76. M. Bordeaux, C. Biran, M. P. Leger-Lambert, J. Dunoguès. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1476 (1991)
77. A. Watanabe, T. Komatsubara, M. Matsuda, Y. Yoshida, S. Tagawa. *J. Polym. Sci., Technol.*, **5**, 545 (1992)
78. Пат. 05247217 Япония; *Chem. Abstr.*, **120**, 135472 (1994)
79. Пат. 05247218 Япония; *Chem. Abstr.*, **120**, 135473 (1994)
80. Пат. 05247216 Япония; *Chem. Abstr.*, **120**, 135471 (1994)
81. Пат. 04348128 Япония; *Chem. Abstr.*, **119**, 73387 (1993)
82. A. Watanabe, O. Ito, T. Miwa. *Jpn. J. Appl. Phys. 2, Lett.*, **34/9A**, L1164 (1995)
83. А. В. Бухтиаров, А. П. Томилов, В. П. Будько. *Электрохимия*, **16**, 1274 (1980)
84. P. Pons, C. Biran, M. Bordeaux, J. Dunoguès, S. Sibille, J. Perichon. *J. Organomet. Chem.*, **321**, C27 (1987)
85. J. I. Yoshida, K. Muraki, H. Funahashi, N. Kawabata. *J. Organomet. Chem.*, **284**, C33 (1985)
86. J. I. Yoshida, K. Muraki, H. Funahashi, N. Kawabata. *J. Org. Chem.*, **51**, 3996 (1986)
87. S. Torii, H. Tanaka, T. Katoh, K. Morisaki. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3207 (1984)
88. T. Ohno, H. Nakahiro, K. Sanemitsu, T. Hirashima, I. Nishiguchi. *Tetrahedron Lett.*, **233**, 5515 (1992)
89. C. Biran, M. Bordeaux, F. Serein-Spirau, M. P. Leger-Lambert, J. Dunoguès. *Synth. Commun.*, **23**, 1727 (1993)
90. P. Pons, C. Biran, M. Bordeaux, J. Dunoguès. *J. Organomet. Chem.*, **358**, 31 (1988)
91. P. Pons. Thesis. Univ. Bordeaux I, Bordeaux, 1990
92. M. Bordeaux, C. Biran, P. Pons, M. P. Leger-Lambert, J. Dunoguès. *J. Org. Chem.*, **57**, 4705 (1992)
93. Пат. 2681866 Франция; *Chem. Abstr.*, **119**, 72833 (1993)
94. Пат. 2234511 Великобритания; *РЖХим.*, **2**, Н159П (1992)
95. V. Jouikov, V. Krasnov. *J. Organomet. Chem.*, **498**, 213 (1995)
96. В. В. Жуйков, В. В. Ивков, Ю. М. Каргин. В кн. *Конф. по электрохимии органических соединений, Тамбов. (ЭХОС-94). ИЭЛАН, Москва*, 1994. С. 25
97. J. P. Pillot, M. Birot, F. Dubondin, M. Bordeaux, C. Biran, J. Dunoguès. In *Frontiers of Organosilicon Chemistry*. (Eds A. R. Bassindale, P. P. Gaspar). Edinburgh, 1990. P. 40
98. A. J. Fry, J. Touster. *J. Org. Chem.*, **54**, 4829 (1989)
99. C. Moreau, F. Spirau, C. Biran, M. Bordeaux. In *The IVth Journ. GSO*. Univ. Paul Sabatier, Toulouse, 1994. P. P101
100. C. Moreau. Thesis. Univ. Bordeaux I, Bordeaux, 1995
101. D. Deffieux. Thesis. Univ. Bordeaux I, Bordeaux, 1993
102. C. Biran, M. Bordeaux, D. Bonafoux, D. Deffieux, C. Duprat, C. Moreau, F. Spirau. *J. Electrochim. (Strasbourg)*, CT8-1 (1995)
103. А. В. Бухтиаров, В. Н. Гольшин, В. А. Родников, О. В. Кузьмин, Л. Н. Некрасов, Г. Р. Хомченко. *Электрохимия*, **22**, 665 (1986)
104. F. Aymard, J. Y. Nedelec, J. Perichon. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 8623 (1994)
105. G. K. S. Prakash, D. Deffieux, A. K. Youdin, G. A. Olah. *Synlett*, 1057 (1994)
106. A. J. Fry, J. Touster, U. N. Sirisoma. *J. Electrochem. Soc.*, **137/3**, 521 (1990)
107. A. J. Fry, J. Touster, U. N. Sirisoma, B. Raimundo. In *Electroorganic Synthesis*. (Eds R. D. Little, N. L. Weinberg). Marcel Dekker, New York, 1991. P. 99
108. G. K. S. Prakash, H. A. Buchholz, D. Deffieux G. A. Olah. *Synlett*, 819 (1994)
109. G. K. S. Prakash, H. A. Buchholz, D. Deffieux G. A. Olah. *J. Org. Chem.*, **59**, 7532 (1994)
110. T. Shono, S. Kashimura, H. Murase. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 896 (1992)
111. S. Kashimura, M. Ishifune, H. Ishida, T. Shono. In *International Symposium on Electroorganic Synthesis, Kurashiki*, 1994. P. 114
112. S. Kashimura, Y. Murai, M. Ishifune, H. Masuda, H. Murase, T. Shono. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 4805 (1995)
113. S. Kashimura, M. Ishifune, T. Shono. In *International Symposium on Electroorganic Synthesis, Kurashiki*, 1994. P. 194
114. T. Troll, W. Elbe, G. W. Ollmann. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2961 (1984)
115. T. Troll, G. W. Ollmann. *Electrochim. Acta*, **29**, 467 (1984)
116. N. Kise, H. Kaneko, N. Uemoto, J. Yoshida. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 8839 (1995)
117. S. Grelier, T. Constantieux, D. Deffieux, M. Bordeaux, J. Dunoguès, J. P. Picard, C. Palomo, J. M. Aizpurua. *Organometallics*, **13**, 3711 (1994)
118. D. Bonafoux, M. Bordeaux, C. Biran, J. Dunoguès. *J. Organomet. Chem.*, **493**, 27 (1995)
119. А. В. Бухтиаров, В. В. Михеев, А. В. Лебедев, О. В. Кузьмин, А. П. Томилов. *Журн. общ. химии*, **58**, 684 (1988)
120. V. V. Jouikov, V. Z. Latypova, L. A. Grigorieva, V. A. Baburina, E. P. Lebedev. In *The II International Conference on Heteroatom Chemistry, Albany, NY*, 1989. P. 23
121. Д. С. Фаттахова. Дис. канд. хим. наук. КХТИ, Казань, 1993
122. В. В. Жуйков, В. З. Латыпова, Л. А. Григорьева, Е. П. Лебедев, В. А. Бабурина, О. Г. Яковлева. В кн. *VII Всесоюз. конф. по электрохимии, Черновцы*, 1988. Т. 3. С. 179
123. S. Torii, T. Inokuchi, N. Hasegawa. *Chem. Lett.*, 639 (1980)
124. В. В. Жуйков, Д. С. Фаттахова, В. В. Ивков, Ю. М. Каргин. *Электрохимия*, **32**, 297 (1996)
125. V. V. Jouikov. In *International Symposium on Electroorganic Synthesis, Kurashiki*, 1994. P. 132
126. V. Jouikov, D. Fattahova. In *The Vth International Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto, Japan*, 1991. P. 112
127. V. V. Jouikov, D. S. Fattahova. *J. Electrochim. (Grenoble)*, CA 6.36 (1993)
128. В. В. Жуйков, Д. С. Фаттахова, Ю. М. Каргин. В кн. *Конф. по электрохимии органических соединений. (ЭХОС-94), Тамбов. ИЭЛАН, Москва*, 1994. С. 75
129. V. Jouikov, L. Grigorieva. *Electrochim. Acta*, **40**, 325 (1995)
130. G. G. Pitt, R. N. Carey, E. C. Toren. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3806 (1972)

131. А.Н.Егорочкин. *Успехи химии*, **61**, 1092 (1992)
132. M.D.Curtis, A.L.Allred. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2554 (1965)
133. H.Watanabe, M.Aoki, H.Matsumoto, Y.Nagai, T.Sato. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1019 (1977)
134. В.М.Казакова, И.Г.Макаров, М.Е.Курек, Е.А.Чернышев. *Журн. структ. хим.*, **9**, 525 (1968)
135. H.Bock, H. Alt. *Angew. Chem.*, **80**, 906 (1968)
136. И.Г.Макаров, В.М.Казакова, Н.Г. Комаленкова. *Докл. АН СССР*, **195**, 1368 (1970)
137. F.Correa-Duran, A.L.Allred, D.E.Glover, D.E.Smith. *J. Organomet. Chem.*, **49**, 353 (1973)
138. И.Г.Макаров, В.М.Казакова. *Журн. структ. хим.*, **9**, 996 (1968)
139. A.V.Ilyasov, Y.A.Levin, I.D.Morozova. *J. Mol. Struct.*, **19**, 671 (1973)
140. A.G.Evans, B.Jerome, N.H.Rees. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 447 (1973)
141. K.Mochida. *Chem. Lett.*, 805 (1986)
142. H.Bock, H.Alt. *Angew. Chem.*, **79**, 932 (1967)
143. R.A.Benkeser, C.A.Tincher. *J. Organomet. Chem.*, **13**, 139 (1968)
144. C.Eaborn, R.A.Jackson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2055 (1974)
145. S.Kashimura, M.Ishifune, Y.Murai, N.Moriyoshi, T.Shono. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 5041 (1995)
146. H.Bock, H.Alt. *Chem. Ber.*, **103**, 1784 (1970)
147. H.Bock, H.Seidl. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5694 (1968)
148. И.Г.Макаров, В.М.Казакова, Н.Г.Толстикова, Е.А.Чернышев. *Журн. структ. хим.*, **10**, 595 (1969)
149. H.Bock, H.Alt, H.Seidl. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 355 (1969)
150. R.E.Dessy, L.A.Bares. *Acc. Chem. Res.*, **5**, 415 (1972)
151. E.Carberry, R.West, G.E.Glass. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5446 (1969)
152. A.L.Allred, R.T.Smart, D.A.Van Beek. *Organometallics*, **11**, 4225 (1992)
153. B.Chepherd, R.West. *Chem. Lett.*, **2**, 183 (1988)
154. С.Г.Майрановский, В.А.Пономаренко, Н.В.Барашкова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1951 (1964)
155. С.Г.Майрановский, В.А.Пономаренко, Н.В.Барашкова, А.Д.Снегова. *Докл. АН СССР*, **134**, 387 (1960)
156. Д.С.Фаттахова, Е.А.Аввакумова, В.В.Жуйков. В кн. *Конф. по электрохимии органических соединений. (ЭХОС-94), Тамбов. ИЭЛАН, Москва, 1994*. С.15
157. В.В.Жуйков, К.Бирани, М.Бордо, Ж.Дюногес. *Журн. общ. химии*, (1997) (в печати)
158. H.Schäfer, D.Hermeling. *Angew. Chem.*, **96**, 338 (1984)
159. M.Okano, K.Mochida. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1381 (1991)
160. A.Kunai, T.Kawakami, E.Toyoda, T.Sakurai, M.Ishikawa. *Chem. Lett.*, 1945 (1993)
161. Н.Т.Берберова, О.Ю.Охлобыстин. *Журн. общ. химии*, **51**, 224 (1981)
162. А.А.Хапичева, Н.Т.Берберова, Е.С.Климов, О.Ю.Охлобыстин. *Журн. общ. химии*, **55**, 1533 (1985)
163. Н.Т.Берберова. Автореф. дис. д-ра хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 1991
164. Y.Kimata, H.Suzuki, S.Satoh, A.Kuriyama. *Organometallics*, **14**, 2506 (1995)
165. A.Diaz, M.Seymour, K.H.Pannell, J.M.Rozell. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 503 (1990)
166. A.Diaz, R.D.Miller. *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 834 (1985)
167. Г.Т.Федорова, Н.П.Харитонов. *Журн. общ. химии*, **51**, 834 (1981)
168. Н.П.Харитонов, Б.П.Нечаев, Г.Т.Федорова. *Журн. общ. химии*, **39**, 824 (1969)
169. R. Klingler. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6626 (1979)
170. О.Ю.Охлобыстин, Н.Т.Берберова. *Докл. АН СССР*, **332**, 599 (1993)
171. K.Mochida, A.Itani, M.Yokoyama, T.Tsuchiva, S.Worley, J.Kochi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2149 (1985)
172. В.В.Жуйков. *Журн. общ. химии*, (1997) (в печати)
173. W.G.Boberski, A.L.Allred. *J. Organomet. Chem.*, **88**, 65 (1975)
174. S.Fukuzumi, T.Kitano, K.Mochida. *Chem. Lett.*, 1741 (1990)
175. M.Okano, K.Mochida. *Chem. Lett.*, 701 (1990)
176. J.Y.Becker, E.Shakkour, R.West. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 5633 (1992)
177. H.Watanabe, K.Yoshizumi, T.Muraoka, M.Kato, Y.Nagai, T.Sato. *Chem. Lett.*, 1683 (1985)
178. R.J.Klingler, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4790 (1980)
179. E.M.Genies, A.F.El Omar. *Electrochim. Acta*, **28**, 547 (1983)
180. G.K.S.Prakash, S.Quaiser, H.A.Buchholz, J.Casanova, G.A.Olah. *Synlett*, 113 (1994)
181. I.Y.Alyev, I.N.Rozhkov, I.L.Knunyants. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2469 (1976)
182. D.Lucas, Y.Mugnier, A.Antinolo, A.Otero, M.Fajardo. *J. Organomet. Chem.*, **435**, C3 (1992)
183. H.Bock, H.Alt. *Angew. Chem.*, **79**, 934 (1967)
184. H.Bock, W.Kaim. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4429 (1980)
185. K.Mizuno, M.Yasueda, Y.Otsuji. *Chem. Lett.*, 229 (1988)
186. E.Bacocchi, T.D.Giacco, C.Rol, G.V.Sebastiani. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 3573 (1989)
187. J.-I.Yoshida, T.Murata, S.Isoe. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3373 (1986)
188. K.Ohga, P.S.Mariano. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 617 (1982)
189. T.Koizumi, T.Fuchigami, T.Nonaka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 219 (1989)
190. G.Distefano, A.Ricci, R.Danieli, A.Foffani, G.Innorta, S.Torroni. *J. Organomet. Chem.*, **65**, 205 (1974)
191. В.В.Жуйков. *Журн. общ. химии*, (1997) (в печати)
192. T.Koizumi, T.Fuchigami, T.Nonaka. *Electrochim. Acta*, **33**, 1635 (1988)
193. K.Mizuno, M.Ikeda, Y.Otsuji. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 461 (1985)
194. B.E.Cooper, W.J.Owen. *J. Organomet. Chem.*, **29**, 33 (1971)
195. H.Bock, V.Lechner-Knoblauch. *J. Organomet. Chem.*, **294**, 295 (1985)
196. K.Mizuno, Y.Ishii, T.Ohshika, Y.Otsuji. In *International Symposium on Electroorganic Synthesis, Kurashiki, 1994*. P.184
197. J.-I.Yoshida, M.Itoh, S.Isoe. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 547 (1993)
198. В.И.Кошутин, Л.Н.Максимова. *Электрохимия*, **15**, 280 (1979)
199. J.-I.Yoshida, T.Murata, S.Isoe. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 211 (1987)
200. J.-I.Yoshida, T.Maekawa, T.Murata, S.-I.Matsunaga, S.Isoe. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1962 (1990)
201. J.-I.Yoshida, S.-I.Matsunaga, S.Isoe. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5293 (1989)
202. J.-I.Yoshida, Y.Morita, M.Itoh, Y.Ishichi, S.Isoe. *Synlett*, 843 (1992)
203. J.-I.Yoshida, M.Itoh, S.Matsunaga, S.Isoe. *J. Org. Chem.*, **57**, 4877 (1992)
204. J.-I.Yoshida, Y.Ishichi, K.Nishiwaki, S.Shiozawa, S.Isoe. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 2599 (1992)
205. J.-I.Yoshida, T.Murata, S.Isoe. *J. Organomet. Chem.*, **345**, 23 (1988)
206. J.-I.Yoshida, T.Maekawa, Y.Morita, S.Isoe. *J. Org. Chem.*, **57**, 1321 (1992)
207. J.-I.Yoshida, Y.Ishichi, S.Isoe. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7594 (1992)
208. J.-I.Yoshida, S.-I.Matsunaga, T.Murata, S.Isoe. *Tetrahedron*, **47**, 615 (1991)
209. J.-I.Yoshida, S.-I.Matsunaga, S.Isoe. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 219 (1989)
210. J.-I.Yoshida, S.Isoe. *Chem. Lett.*, 631 (1987)
211. R.Glass, A.Radspinner, W.Pal Singh. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4921 (1992)
212. M.Lemair, W.Buchner, R.Garreau, H.A.Hoa, A.Guy, J.Roncali. *J. Electroanal. Chem.*, **281**, 293 (1990)
213. T.Takiguchi, T.Nonaka. *Chem. Lett.*, 1217 (1987)
214. K.Suda. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 1355 (1992)
215. D.Adebimpe. *J. Electroanal. Chem.*, **348**, 447 (1993)
216. J.Roncali, A.Guy, M.Lemaire, R.Garreau, H.A.Hoa. *J. Electroanal. Chem.*, **312**, 277 (1991)
217. В.В.Жуйков, Д.С.Фаттахова. *Журн. общ. химии*, **66**, 1931 (1996)
218. S.-H.Yi, S.Ohashi, K.Ogino, H.Sato, H.Nomori. *Synth. Met.*, **61**, 247 (1993)
219. H.Masuda, Y.Taniki, K.Kaeriyama. *Synth. Met.*, **55**, 1246 (1993)
220. K.Broka, J.P.Strdins, I.Sleiksa, E.Lukevics. *Latv. Khim. Zh.*, **5**, 575 (1992)
221. C.P.Andrieux, P.Audebert, P.Napiot, J.M.Saveant. In *Proceedings of J. Heyrovsky Centennial Congress on Polarography. The 41st Organic Jointly Meeting ISE. Vol. 2. Prague, 1990*. P.C.Th 2
222. Ю.В.Колодяжный, А.П.Садименко, Л.П.Садименко, К.И.Ткаченко, А.И.Прокофьев, М.М.Моргунова, О.А.Осипов. *Журн. общ. химии*, **47**, 230 (1977)
223. J.-I.Yoshida, S.Isoe. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 6621 (1987)
224. K.Suda, K.Hotoda, T.Takanami. In *International Symposium on Electroorganic Synthesis, Kurashiki, 1994*. P.130

225. K.Broka, V.Glezer, J.Stradins. In *Proceedings of J. Heyrovsky Centennial Congress on Polarography. The 41st Organic Jointly Meeting ISE. Vol. 2. Prague, 1990*. P.C.Th 14
226. T.Shono, H.Ohmizu, N.Kise. *Chem. Lett.*, 1517 (1980)
227. L.C.Lin, L.L.Chueh, S.C.Tsay, J.R.Hwu. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 4093 (1995)
228. R.T.Stewart. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4999 (1980)
229. J.Swanton, K.Carpenter, Y.Chen, M.Kerns, G.Morrow. *J. Org. Chem.*, **58**, 3308 (1993)
230. H.J.Schäfer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 911 (1981)
231. S.Torii, T.Okamoto N.Ueno. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 293 (1978)
232. J.-I.Yoshida, S.-I.Matsunaga, T.Maekawa, S.Isoe. *J. Electrochem. Soc.*, **137/3**, 624 (1990)
233. S.Torii, H.Okamoto. In *International Symposium on Electroorganic Synthesis, Kurashiki, 1994*. P.133
234. G.Cerveau, C.Chuit, E.Colomer, R.J.P.Corriu, C.Reye. *Organometallics*, **9**, 2415 (1990)
235. S.Nakatani, J.Yoshida, S.Isoe. *Tetrahedron*, **49**, 2011 (1993)
236. T.Takanami, K.Suda, H.Ohmori, M.Masui. *Chem. Lett.*, 1335 (1987)
237. J.-I.Yoshida, Y.Morita, Y.Ishichi, S.Isoe. *Tetrahedron Lett.*, 5247 (1994)
238. S.Torii, T.Inokuchi, S.Takagishi, H.Horike, H.Kuroda, K.Uneyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2173 (1987)
239. W.Sundermeyer, W.Verbeek. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 1 (1966)
240. А.с. 112928 СССР; *Бюл. изобрет.*, (5), 36 (1958)
241. В.В.Жуйков, Ю.М.Каргин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 379 (1995)
242. А.В.Бухтиаров, М.Н.Луканин, А.П.Томилов. В кн. *Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений. ИРИОХ СО АН СССР, Иркутск, 1977*. С.158
243. А.В.Бухтиаров, А.П.Томилов, М.Н.Луканин. *Электрохимия*, **14**, 809 (1978)
244. А.В.Бухтиаров, А.П.Томилов, М.Н.Луканин, В.П.Будько. *Журн. прикл. химии*, **52**, 880 (1979)
245. А.с. 642313 СССР; *РЖХим.*, **1**, Л298П (1980)

ELECTROCHEMICAL REACTIONS OF ORGANOSILICON COMPOUNDS

V.V.Jouikov

Kazan State University

18, Ul. Lenina, 420008 Kazan, Russian Federation, Fax +7(843-2)38-0994

Data on the processes of electrochemical reduction and oxidation of organosilicon compounds of various classes, as well as of interaction of these compounds with electrogenerated reagents, are generalised and surveyed systematically. The electrochemical reactivity of organic derivatives of silicon is considered with regards to their structure and reaction conditions.

Bibliography — 245 references.

Received 20th May 1996