

# Реакции дегидроконденсации органилсиланов с образованием связи Si—Si

**В.Б.Пухнаревич, М.Г.Воронков, Л.И.Копылова**

*Иркутский государственный педагогический университет*

664011 Иркутск, ул. Нижняя Набережная, 6, факс (395)224–0559

*Иркутский институт химии Сибирского отделения Российской академии наук*

664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, факс (395)235–6046

Систематизированы и обобщены данные о каталитической дегидроконденсации органилсиланов с образованием связи Si—Si. Рассмотрены механизм и общие закономерности (влияние природы реагентов и катализатора, растворителя, условий) реакции, катализируемой циклопентадиенильными комплексами переходных металлов. Обсуждены электрохимические и другие методы дегидроконденсации органилсиланов.

Библиография — 220 ссылок.

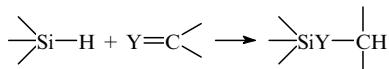
## Оглавление

I. Введение	150
II. Каталитическая дегидроконденсация органилгидросиленов	151
III. Электрохимическая дегидроконденсация органилгидросиленов	161
IV. Другие реакции	162
V. Заключение	162

## I. Введение

Кремнийорганические соединения со связью Si—H, в частности органилсианы типа  $R_{4-n}SiH_n$  ( $n = 1–3$ ), — весьма реакционноспособные вещества,<sup>1</sup> в связи с чем они представляют значительный теоретический и практический интерес.

Так, присоединение силанов к ненасыщенным субстратам, содержащим связи C=C, C=N, N=N, C=O, C≡C, N≡N, — реакция гидросилилирования<sup>2</sup> — является одним из важнейших путей синтеза различных кремнийорганических соединений.<sup>1–8</sup> Эта уникальная реакция позволяет в одну стадию формировать связи Si—C, а также группировки Si—O—C и Si—N—C.



Y = R<sub>2</sub>C, O, HN и др.

Органилсианы в отличие от углеводородов — своих формальных аналогов — легко вступают в реакции дегидро-

**В.Б.Пухнаревич.** Доктор химических наук, профессор кафедры химии ИГПУ. Телефон: (395)246–3122.

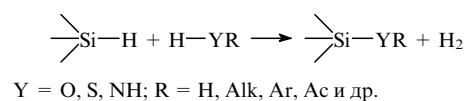
**М.Г.Воронков.** Академик, советник РАН, ИрИХ СО РАН. Телефон: (395)246–2400, e-mail: voronkov@irioch.irk.ru

**Л.И.Копылова.** Доктор химических наук, профессор кафедры экологии и естествознания ИГПУ. Телефон: (395)246–3123.

Область научных интересов авторов: химия элементоорганических соединений; строение, реакционная способность и практическое применение органических и неорганических соединений кремния; реакции гидрометаллизации, дегидроконденсации, катализируемые комплексами переходных металлов.

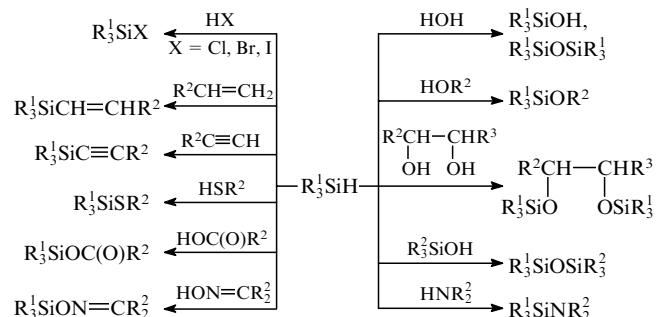
Дата поступления 8 декабря 1998 г.

конденсации с OH-, NH-, SH- и CH-кислотами. Хорошо изучены реакции дегидроконденсации с такими соединениями как вода, спирты, фенолы, неорганические и карбоновые кислоты, амины, тиолы и др.



Чаще всего реакции гидросилилирования и дегидроконденсации катализируются соединениями переходных металлов и нуклеофилами. На схеме 1 представлены примеры использования реакции дегидроконденсации органилсианов для получения кремнийорганических соединений.

Схема 1

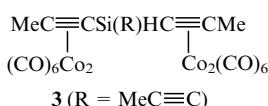
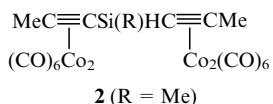
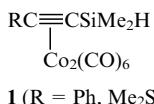


Синтетическое применение дегидроконденсации силанов с гидроксилсодержащими органическими соединениями и ее механизм достаточно подробно освещены в обзорах<sup>1,9–14</sup>. Из более поздних исследований следует отметить изучение алкоголизаmono-, ди- и тризамещенных силанов предельными и непредельными первичными и вторичными спиртами и диолами в присутствии комплексов меди ([Ph<sub>3</sub>PCuH]<sub>6</sub>),<sup>15</sup>

титана,<sup>16</sup> марганца ( $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}]_2$ ),<sup>17</sup> растворимых и закрепленных на силикагеле комплексов платины, палладия, никеля, рутения и родия,<sup>18–20</sup> а также алкоголиза дисиланов в присутствии фторида тетрабутиламмония.<sup>21</sup>

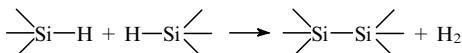
Реакции дегидроконденсации силанов с фенолами, аммиаком, аминами, тиолами, карбоновыми кислотами менее изучены.<sup>11</sup> Среди последних достижений можно отметить фенолиз, катализируемый фторидом калия,<sup>22,23</sup> аммонолиз (аммиаком и гидразинами) фенилметил-, дифенилметил- и метилдихлорсиланов в присутствии диметилтитаноцена.<sup>24–27</sup> Описано получение четвертичных аммониевых дифторсиликатов взаимодействием  $\text{R}_2\text{R}^2\text{SiH}$  с  $\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{HFF}^-$  (см.<sup>28</sup>). Реакция непредельных органических кислот с диметилхлорсиланом и последующее внутримолекулярное гидросилилирование образующихся  $\beta,\gamma$ -ненасыщенных ацилоксисиланов, катализируемое комплексами Pt(II) с 1,5-циклооктадиеном (COD), приводят к силаоксациклопентанонам. Последние могут быть преобразованы в эфиры оксикарбоновых кислот. Эта методология использована в стереоселективном синтезе метилового эфира (*2S,3R*)-3-гидрокси-*N*-Вос-пролина.<sup>29</sup> Продукты гидросилирирования стирола, окт-1-ина, фенилацетиlena фенил- и дифенилсиланом вступают в реакцию дегидроконденсации с арентиолами  $\text{ArSH}$  ( $\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) в присутствии хлорида три(трифенилфосфин)родия.<sup>30</sup>

В комплексах **1–3**mono-, ди- и триэтилсиланов с октакарбонилдикобальтом в отсутствие нуклеофильных или металлокомплексных катализаторов происходит дегидроконденсация за счет взаимодействия связи Si—H с водой, спиртами, карбоновыми кислотами, первичными аминами и др.<sup>31,32</sup>



Достаточно подробно исследованы реакции дегидроконденсации силанов с CH-кислотами (алканами, алкенами, алкинами и их производными).<sup>11,33–39</sup>

Долгое время дегидроконденсация кремнийорганических соединений, содержащих связи Si—H, с образованием дисиланов оставалась малоизученной и привлекла широкое внимание лишь недавно.



Все возрастающий интерес к кремнийорганическим соединениям, содержащим связи Si—Si, связан с возможностью получения на их основе органических и неорганических производных олиго- и полисиланов, обладающих специфическими структурными, электронными, оптическими и химическими свойствами.<sup>40,41</sup> Такие олиго- и полисиланы нашли применение для получения керамических материалов,<sup>42–64</sup> полупроводников,<sup>4,42,48,49,65–69</sup> фоторезистов,<sup>42,44,46,48,49,70–77</sup> фотоинициаторов полимеризации алканов и т.д.<sup>42</sup>

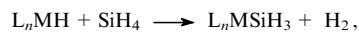
В настоящем обзоре обобщены работы, посвященные изучению реакции дегидроконденсации органилсиланов (иногда неправильно называемой «дегидрополимеризацией»), протекающей с образованием связи Si—Si.

## II. Катализическая дегидроконденсация органилгидросиланов

### 1. Катализ соединениями элементов IIIB группы

Сведения об использовании комплексных соединений элементов IIIB группы в качестве катализаторов реакции дегидроконденсации силанов весьма скучны.

Энергия активации и энталпия реакции дегидроконденсации силана в присутствии комплексов лантанидов  $\text{L}_n\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}, \text{Sm}$ ), рассчитанные в работе<sup>78</sup>, свидетельствуют о возможности ее протекания. Предполагают, что первая стадия процесса включает силирирование интермедиата **4**. Вторая стадия приводит к образованию дисилана и регенерации интермедиата **4**.



**4**

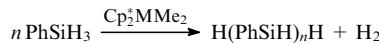


**4**

Несколько известно в настоящее время, среди элементов IIIB группы в дегидроконденсации активны только производные лантанидов и актинидов.<sup>78–80</sup> Так,  $\text{PhSiH}_3$  в присутствии  $\text{Cp}_2^*\text{NdCH}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Mes}$ ) при  $80^\circ\text{C}$  в течение двух дней превращается в маслообразный полифенилсилан с молекулярной массой ( $M$ ) 600.<sup>80</sup>

Активным катализатором дегидроконденсации фенилсилана является также димерный гидридный комплекс лантаноцена  $[\text{Cp}_2^*\text{LaH}]_2$ .<sup>80,81</sup> При этом из  $\text{PhSiH}_3$  образуется смесь  $\text{PhSiH}_2\text{SiH}_2\text{Ph}$  и  $(\text{PhSiH}_2)_2\text{SiHPh}$ .

Циклопентадиенильные комплексы актинидов также катализируют реакции дегидроконденсации органилсиланов. Так, циклопентадиенильные производные диметилурана и тория уже при комнатной температуре в течение 6 ч превращают фенилсилан в 1,2-дифенилдисилан ( $\text{M} = \text{Th}$ ) или олигомер ( $\text{M} = \text{U}$ ) с выходами 70 и 30% соответственно.<sup>82</sup>



$\text{M} = \text{U}, \text{Th}$ .

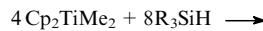
По своей каталитической активности диметилметаллоцены, являющиеся производными актинидов, несколько уступают изоструктурным титано- и цирконоценам.<sup>82</sup>

Дегидроконденсация силанов типа  $\text{Si}_a\text{H}_b\text{R}_c^1$  ( $\text{R}^1 = \text{Alk}, \text{Ar}$ , алкенил,  $\text{AlkO}$ ,  $\text{Hal}$ ,  $\text{NHR}^2$ ;  $a \geq 2$ ;  $b \geq 1$ ;  $(b+c) = (2a+2)$ ) происходит в инертной атмосфере в присутствии  $\text{Cp}_2\text{MR}_2^3$  ( $\text{M} = \text{Th}, \text{U}$ ).<sup>83–85</sup>

### 2. Катализ соединениями элементов IVB группы

#### a. Катализ алкил- и арилметаллоценами $\text{CpMR}_3$ , $\text{Cp}_2\text{MR}_2$ , $\text{Cp}_2\text{MPh}_2$

Впервые о дегидроконденсации силанов, таких как  $\text{PhSiH}_3$ ,  $\text{MeSiH}(\text{OR})_2$  и  $\text{HSi}(\text{OR})_3$ , в присутствии диметилтитаноцена было сообщено Харродом с соавт. в 1984 г.<sup>86</sup> Перечисленные силаны при комнатной температуре в среде углеводородного растворителя или без него реагируют с диметилтитаноценом, давая гидридный комплекс титана и соответствующие производные дисилана.



Триалкил- и триарилсиланы, а также хлорсиланы не вступают в реакцию дегидроконденсации даже при  $80–120^\circ\text{C}$ .<sup>82,86,87</sup>

**Таблица 1.** Сравнительная катализическая активность металлоценов производных элементов IV–VII групп в реакции дегидроконденсации органилгидросиланов  $\text{RSiH}_3$  и  $\text{R}_2\text{SiH}_2$ .

$\text{R}_{4-n}\text{SiH}_n$	Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$	Продукты реакции	Выход, %	Средняя молекулярная масса		Ссылки
						$M_n$	$M_w$	
PhSiH <sub>3</sub>	(MeCp) <sub>2</sub> TiMe <sub>2</sub>	20	6	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	85	—	—	82
	(MeCp) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	20	6	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	100	—	—	82
	CpCp <sup>*</sup> TiMe <sub>2</sub>	20	40	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	80	—	—	82
	[CpCp <sup>*</sup> ZrH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	23	0.25	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	11	2430	8360	48
	[CpCp <sup>*</sup> ZrH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	23	15	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	14	2300	11950	48
	CpCp <sup>*</sup> ZrMe <sub>2</sub>	20	40	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	100	—	—	82
	CpCp <sup>*</sup> ZrMe <sub>2</sub>	23	24	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	—	1700	6100	48
	CpCp <sup>*</sup> ZrMe <sub>2</sub>	23	54	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	—	2340	8250	48
	Cp <sub>2</sub> TiMe <sub>2</sub>	20	168	H(SiHPh) <sub>10</sub> H <sup>a</sup>	88	—	—	110
	Cp <sub>2</sub> TiPh <sub>2</sub>	110	24	H(SiHPh) <sub>160</sub> H <sup>b</sup>	83	730	960	49
	Cp <sub>2</sub> TiPh <sub>2</sub>	110	24	H(SiHPh) <sub>30</sub> H <sup>b</sup>	99	620	700	49
	Cp <sub>2</sub> TiPh <sub>2</sub>	110	24	H(SiHPh) <sub>40</sub> H <sup>b,c</sup>	40	620	780	49
	Cp <sub>2</sub> Ti(OPh) <sub>2</sub>	20	24	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	25	—	2400	110
	Cp <sub>2</sub> Ti(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe-4) <sub>2</sub>	20	48	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	25	—	3100	110
	Cp <sub>2</sub> Ti(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-4) <sub>2</sub>	25	72	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	30	—	2200	110
	Cp <sub>2</sub> Ti(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CN-4) <sub>2</sub>	25	72	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	30	—	2200	110
	Cp <sub>2</sub> Ti(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-4) <sub>2</sub>	25	72	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	30	—	2300	110
	Cp <sub>2</sub> TiMe <sub>2</sub>	20	15	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	25	—	2700	110
	Cp <sub>2</sub> Zr(OPh) <sub>2</sub>	20	72	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	10	—	3200	110
	CpCp <sup>*</sup> Zr[Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]Me	23	0.4	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	—	1720	4750	48
	CpCp <sup>*</sup> Zr[Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]Me	23	24	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	—	1990	7660	48
	CpCp <sup>*</sup> Zr[Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]Me	23	48	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	—	2240	10150	48
	Cp <sup>*</sup> (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Me)Zr[Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]Me	23	48	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	—	1560	6110	48
	( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	23	24	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	—	1270	3080	48
	Cp <sup>*</sup> ( $\eta^5$ -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SiMe <sub>3</sub> )ZrH <sub>2</sub>	23	14	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	—	1660	8630	48
	CpSiMe <sub>2</sub> CpZr[Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]Me	23	24	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	—	1910	5090	48
	CpSiMe <sub>2</sub> CpZr[Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]Me	23	48	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	—	1730	5250	48
	CpSiMe <sub>2</sub> CpZrMe <sub>2</sub>	23	3	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	—	1880	3770	48
	CpSiMe <sub>2</sub> CpZrMe <sub>2</sub>	23	48	H(SiHPh) <sub>n</sub> H	—	1570	3890	48
	Cp <sub>2</sub> V	100–120	40	H(SiHPh) <sub>2</sub> H, H(SiHPh) <sub>3</sub> H	40 20	—	—	82
	Cp <sub>2</sub> VM <sub>2</sub>	100–120	40	H(SiHPh) <sub>2</sub> H, H(SiHPh) <sub>3</sub> H	40 20	—	—	82
Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	Cp <sub>2</sub> TiMe <sub>2</sub>	25	29	[Ph <sub>2</sub> SiH] <sub>4</sub>	100	—	—	111
9,10-Дигидро-9-силаантрацен ( <b>5a</b> )	Cp <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	90	10	Димер, Тример	12 87	—	—	111
10,11-Дигидро-5Н-дibenzo[ <i>b,f</i> ]силен-пин ( <b>5b</b> )	Cp <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	105	72	Димер	20 <sup>d</sup>	—	—	111
Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	Cp <sub>2</sub> TiPh <sub>2</sub>	110	24	[Ph <sub>2</sub> SiH] <sub>2</sub>	72	—	—	49
	Cp <sub>2</sub> TiPh <sub>2</sub>	110	24	[Ph <sub>2</sub> SiH] <sub>2</sub>	66 <sup>e</sup>	—	—	49
	Cp <sub>2</sub> TiPh <sub>2</sub>	110	24	[Ph <sub>2</sub> SiH] <sub>2</sub>	72 <sup>c</sup>	—	—	49
	Cp <sub>2</sub> Ti(OPh) <sub>2</sub>	80	5	[Ph <sub>2</sub> SiH] <sub>2</sub>	10	—	—	110
MePhSiH <sub>2</sub>	Cp <sub>2</sub> TiPh <sub>2</sub>	110	24	(MePhSiH) <sub>2</sub> , H(MePhSi) <sub>3</sub> H	14 32	—	—	49
	Cp <sub>2</sub> TiPh <sub>2</sub>	110	24	(MePhSiH) <sub>2</sub> , H(MePhSi) <sub>3</sub> H	15 <sup>e</sup> 23 <sup>c</sup>	—	—	49
	Cp <sub>2</sub> TiPh <sub>2</sub>	110	24	(MePhSiH) <sub>2</sub> , H(MePhSi) <sub>3</sub> H	7 88	—	—	49

<sup>a</sup> В присутствии акцептора водорода; <sup>b</sup> высшая степень полимеризации; <sup>c</sup> в присутствии циклооктена; <sup>d</sup> 52% неидентифицированных олигомеров; <sup>e</sup> в присутствии дец-1-ена.

Впоследствии Харрод с соавт. опубликовали серию работ<sup>82,88–100</sup>, посвященных дегидроконденсации монозамещенных силанов ( $\text{RSiH}_3$ , R = Ph, Bn, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), дизамещенных силанов ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiH}_2$ ,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ ;  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Bu}$ ), триалкоксисиланов ( $\text{RO}_3\text{SiH}$  (R = Me, Et),  $\text{Me}(\text{EtO})_2\text{SiH}$  и 1,3,5,7-тетраметилциклотрасилана, катализируемой диалкилтианоценами Cp<sub>2</sub>MR<sub>2</sub> (M = Ti, Zr; R = Me, Bn, но не Ph). В дальнейшем ряд катализаторов дегидроконденсации силанов был значительно расширен. Показано,<sup>82,89–91</sup> что высо-

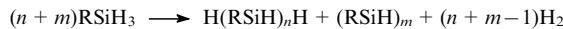
кую катализическую активность в этой реакции проявляют моно(цикlopентадиенил)триалкил- и ди(цикlopентадиенил)-диалкилпроизводные металлов IVB группы (Ti, Zr, Hf).

Важнейшим преимуществом указанных выше катализаторов по сравнению с неорганическими,<sup>24,29,101–107</sup> комплексными или металлоорганическими соединениями<sup>108,109</sup> является их способность в сравнительно мягких условиях катализировать образование олигомеров, содержащих в цепи 10–20 атомов кремния.<sup>82</sup> В присутствии цикlopenta-

диенильных комплексов ванадия образуются лишь димеры и тримеры (табл. 1).

Катализическая активность стерически затрудненного (цикlopентадиенил)диметилтитана, а также его циркониевого аналога в реакции дегидроконденсации фенилсилана понижена.<sup>82</sup> Попытки осуществить дегидроконденсацию фенилсилана в присутствии  $Cp_2HfMe_2$  при 20 и 90°C (12 ч) оказались безуспешными.

Дегидроконденсация силанов  $RSiH_3$ , катализируемая диметилтитано- и диметилцирконоценами, обычно приводит к смеси линейных и циклических олигомеров, соотношение которых зависит от природы исходного силана и условий реакции.<sup>92, 93, 112</sup>



Так, фенилсилан образует преимущественно линейные олигомеры, а гексилсилан — смесь линейных и циклических олигомеров. Бензилсилан в присутствии диметилтитаноцена превращается в основном в гексабензилциклогексасилан (выход ~35%).<sup>92</sup>

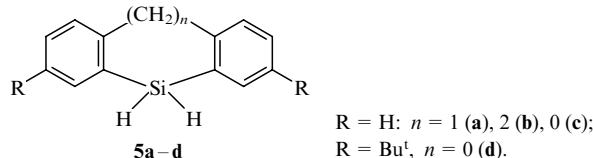
Реакционная способность  $RSiH_3$  при катализе диметилтитаноценом убывает в ряду (в скобках приведены относительные скорости реакции при 20°C)  $Ph(13) > Bn(1) = C_6H_{13}(1)$ . При катализе диметилцирконоценом порядок реакционной способности  $Ph(100) > Bn(15) > C_6H_{13}(5)^{91}$ .

Цирконоцены катализируют реакцию дегидроконденсации замещенных фенилсиланов  $X C_6H_4 SiH_3$ , содержащих в бензольном кольце фторалкильную, аллокси-, арилокси-, ацилокси-, гидрокси- или алкиламиногруппы.<sup>110</sup> Так, из 4-(диметиламино)фенилсилана получен полимер с  $M = 1330^{110}$ .

Дегидроконденсация метилсилана, катализируемая диметилтитано- или диметилцирконоценом при 50°C и 10 ати, является единственным удобным методом синтеза полиметилсилана.<sup>92</sup> Молекулярная масса образовавшегося сшитого полиметилсилана довольно высока (~10000).

Дизамещенные силаны, такие как  $MeSiH_2Ph$  или  $Ph_2SiH_2$ , менее реакционноспособны, чем  $RSiH_3$ . В присутствии диметилтитано- или диметилцирконоценов при 60–80°C они образуют преимущественно димеры и тримеры —  $RH_2SiSiH_2R$ ,  $(R_2Si)_2SiHR$ .<sup>91, 92</sup> Катализическая активность металлоценов  $Cp_2MMe_2$  в этой реакции уменьшается в ряду  $Zr > Ti \gg Hf^{89, 91, 92}$ . При использовании в качестве катализатора цирконоцена, приготовленного *in situ* реакцией  $Cp_2ZrCl_2$  с  $BuLi$ , метилфенилсилан превращается в линейный олигомер  $H(MePhSi)_nH$ , где  $n = 5, 6^{113}$ . В отличие от него бутилметилсилан,<sup>91, 92</sup> а также и другие силаны  $R_3SiH$  (см.<sup>42</sup>) не изменяются в присутствии диметилтитано- или диметилцирконоценов даже при 100°C.

Изучена дегидроконденсация дибензосилагетероциклов **5a–d**.<sup>112</sup>



Дегидроконденсация 9,10-дигидро-9-силаантрацена **5a** при 20°C в присутствии диметилтитаноцена не происходит. При катализе диметилцирконоценом при 90°C соответствующий тример образуется с высоким выходом. В аналогичных условиях в присутствии этих же катализаторов 10,11-дигидро-5Н-дibenzo[b,f]силикепин (**5b**) не изменяется. 9-Силафлуорен (**5c**) при катализе диметилтитаноценом в толуоле в отсутствие кислорода через 29 ч превращается в нерастворимый в обычных органических растворителях пентамер.

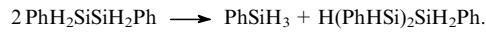
В качестве эффективных катализаторов реакции дегидроконденсации фенилсилана предложены комплексы титана и циркония с [2-(дизопропиламино)этил]цикlopентадиениль-

ным лигандом:  $[Cp(CH_2)_2NPr_2^i]_2MMe_2$  ( $M = Ti, Zr$ ),  $[Cp(CH_2)_2NPr_2^i]_2TiBr_2$  и  $[Cp(CH_2)_2NPr_2^i]_2Ti(OPh)_2$ .<sup>114</sup>

В качестве катализаторов дегидроконденсации  $PhSiH_3$ ,  $MePhSiH_2$ ,  $Ph_2SiH_2$ ,  $BnSiH_3$  используют<sup>97–99</sup> бинарные смеси диметилтитаноцена с одним эквивалентом триалкил- или алкиларилфосфина; при этом образуются микрокристаллические продукты.

Авторам работы<sup>49</sup> удалось провести дегидроконденсацию трифенил-, дифенил- и метилфенилсиланов в присутствии  $Cp_2TiPh_2$  (110°C, 24 ч в атмосфере аргона). При этом из дифенилсилана образуется 1,1,2,2-тетрафенилдисилан (72%), а из метилфенилсилана — 1,2,3-триметил-1,2,3-трифенилтрисилан (32%) и 1,2-диметил-1,2-дифенилдисилан (14%). При использовании циклооктена в качестве акцептора выделяющегося при дегидроконденсации водорода выход трисилана повышается до 80%. Дегидроконденсация фенилсилана в аналогичных условиях протекает легче и приводит к полифенилсиланам с терминальными атомами водорода и  $M = 340–17300$ . Фенилсилан в присутствии  $Cp_2TiPh_2$  при 140°C в течение 3 ч дает циклический силан с числом звеньев шесть.<sup>115</sup> Триэтилсилан в аналогичных условиях дает гексатриэтилдисилан с незначительным выходом (0.6%).

Реакции дегидроконденсации 1,2-дифенилдисилана, катализируемые диметилтитано- или диметилцирконоценом, протекают очень быстро: через 30 мин образуется тетramer  $H(PhSiH)_4H$  с выходом 40%.<sup>91</sup> Наличие в продуктах реакции  $PhSiH_3$  и  $H(PhHSi)_2SiH_2Ph$  обусловлено, по-видимому, параллельно протекающим диспропорционированием исходного 1,2-дифенилдисилана



Повышенная реакционная способность 1,2-дифенилдисилана обусловлена меньшей энергией связей Si—H во фрагменте  $-H_2Si-SiH_2-$  по сравнению с их энергией в группировке  $SiH_3$ .

Дегидроконденсацией силанов типа  $Si_aH_bR_c$  ( $R = Alk, Ar$ , алкенил,  $AlkO$ , Hal,  $NR_2$ ;  $a \geq 2$ ;  $b \geq 1$ ;  $(b+c) = (2a+2)$ ), катализируемой диалкилметаллоценами  $Cp_2MAlk_2$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ), получены жидкие линейные полимеры, содержащие от трех до семи звеньев мономера.<sup>83–85</sup>

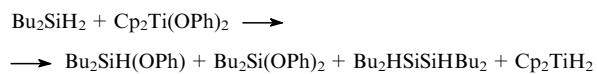
Дегидросоконденсация фенилсилана с 1,2-диметилдисиланом в присутствии  $Cp_2MMe_2$  ( $M = Ti, Zr$ ) приводит к олигомеру  $H[(MeSiH)_x(PhSiH)_y]_nH$ .<sup>116</sup>

При реакции  $Me_2HSiSiH_2Me$  с 1,2-диметилдисиланом образуется олигомер  $H[(MeHSi)_x(Me_2Si)_y]_nH$ . Строение этих олигомеров установлено методом хромато-масс-спектрометрии.<sup>116</sup>

## 6. Катализ аллокси- и арилоксиметаллоценами и аллоксидами титана

Изучена дегидроконденсация фенил-, дифенил- и дибутилсилана, катализируемая диаллокси- и дифеноксититаноценом и его производными  $Cp_2Ti(OR)_2$  ( $R = Alk, Ph, 4-MeC_6H_4, 4-MeOC_6H_4, 4-ClC_6H_4, 4-CNC_6H_4$ ) и дифеноксицирконоценом  $Cp_2Zr(OPh)_2$ .<sup>117–120</sup> При этом дегидроконденсация  $PhSiH_3$  приводит к смеси линейных и циклических олигомеров (15 мин, 50°C, суммарный выход 25%). Скорость реакции и состав образующихся олигомеров в этом случае сопоставимы с полученными при использовании в качестве катализаторов  $Cp_2TiMe_2$  (см.<sup>87</sup>) или бинарной смеси  $Cp_2TiCl_2 - 2BuLi$ .<sup>113</sup>

Дифенилсилан в присутствии  $Cp_2Ti(OPh)_2$  при 100°C образует димер  $Ph_2SiHSiHPh_2$  (выход 10%).<sup>111</sup> Дибутилсилан при 110°C в присутствии 5 мол.%  $Cp_2Ti(OPh)_2$  даетmono- и дифеноксипроизводные за счет взаимодействия с катализатором.

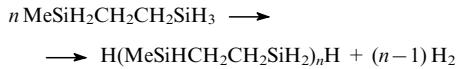


Для начала реакции требуется предварительное нагревание реакционной смеси; при этом наблюдается индукционный период от 15 до 120 мин. Возможно, на одной из начальных стадий реакции происходит восстановление связей Ti—OPh в катализаторе с образованием промежуточного гидридного комплекса.<sup>119</sup> Замещенные в бензольном кольце производные дифеноксититаноцена  $Cp_2Ti(O\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-)_2$  ( $\text{X} = \text{Me}, \text{Cl}, \text{CN}, \text{OMe}$ ) обладают более высокой катализической активностью. Фенилсилан в присутствии таких комплексов уже при  $20^\circ\text{C}$  образует те же продукты, что и при  $50^\circ\text{C}$  в присутствии дифеноксититаноцена (см. табл. 1).<sup>119</sup>

Дегидроконденсация дифенилсилана, катализируемая дифеноксицирконаценом, происходит при 20°C с выделением водорода. Однако и в этом случае наблюдается индукционный период и требуется предварительное нагревание реакционной смеси (50°C, 15 мин). При этом в продуктах реакции содержится меньше циклических олигомеров, чем при использовании дифеноксититаноцена.<sup>119</sup>

Сообщено<sup>121</sup> о дегидроконденсации фенилсилина в присутствии диметоксида дициклопентадиенилциркония в качестве катализатора.

Описана<sup>119</sup> дегидроконденсация 1,4-дисилапентана, катализируемая дифеноксититаноценом. Скорость этой реакции ниже, чем в случае фенилсилина и близка к наблюдаемой при использовании в качестве катализаторов диметилтитаноцена и  $Cp_2TiCl_2 - 2BuLi$ .<sup>122</sup> Вначале активируют катализатор при  $0^\circ C$ , после чего проводят реакцию при  $20^\circ C$ . При этом реагируют исключительно группы  $SiH_3$ , что приводит к линейному олигомеру, содержащему фрагменты  $SiMeH_2$ , который при нагревании превращается в нерастворимый полимер сшитой структуры.<sup>119</sup>

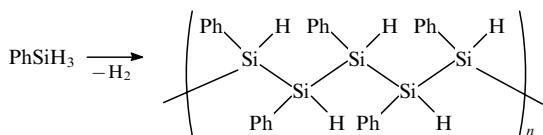


В качестве катализаторов дегидроконденсации алкил- и арилсиланов использованы также алкоксипроизводные титана, не содержащие циклопентадиенильных лигандов, такие как  $Ti(OPr^i)_4$  и  $MeTi(OPr^i)_3$ .<sup>117</sup>

### **в. Каталит хлоридами металлоценов и системами $Cp_2MHal_2 - RLi(RMgX)$**

По своей каталитической активности дихлориды металлоценов  $Cp_2MCl_2$  подобны  $Cp_2MMe_2$  ( $M = Ti, Zr$ ).<sup>90, 123</sup> Активность  $Cp_2HfCl_2$  значительно ниже, чем  $Cp_2HfMe_2$ , но ее удается повысить добавлением MeLi в молярном соотношении 1 : 2. При этом, очевидно, происходит полное замещение обоих атомов хлора на метильные группы. Дегидроконденсация фенилсилина в присутствии смеси  $Cp_2HfCl_2$  и MeLi приводит к циклофенилсиланам с выходом 15%.<sup>90</sup> При соотношении реагентов 1 : 3 или 1 : 4 выход  $(PhSiH)_n$  составляет лишь 25%; при этом молекулярная масса образующихся фенилцикlosиланов выше, чем при использовании в качестве катализаторов диметилтитано- или диметилцирконоцена.<sup>90</sup> При использовании смеси этилен-1,2-бис(тетрагидроинденил)дихлорциркония с MeLi (соотношение 1 : 2) циклофенилсиланы образуются с выходом 42%.<sup>123</sup>

Дегидроконденсация фенилсилана, катализируемая производными цирконоцида типа  $\text{Cp}_2\text{ZrX}(\text{Y})$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}; \text{Y} = \text{Cl}, \text{Alk}$ ), приводит к образованию стереорегулярного полифенилсилана с хорошими выходами.<sup>124–126</sup>



Предполагали,<sup>90</sup> что дегидроконденсация фенилсилина, катализируемая комплексами Zr, содержащими этиленбис-

(тетрагидроинденильные) или -инденильные лиганды также приведет к образованию стереоограниченных полифенилсиликанов, в отличие от реакции, катализируемой бисцикlopентадиенильными комплексами Ti и Zr, которая дает атактические полимеры. По данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и гель-проникающей хроматографии в этой реакции образовалась смесь линейных и циклических олигомеров, что затрудняло интерпретацию микроструктуры полимера. Следует напомнить, что, например, для гексафенилциклогексасилана возможны 9 стереоизомеров, имеющих 23 хиральных центра.<sup>90</sup>

Подробно изучена дегидроконденсация гидросиланов  $\text{RSiH}_3$  ( $\text{R} = \text{Bu}^n$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{Ph}$ ), катализируемая системой  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2 - 2 \text{BuLi}$  ( $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ).<sup>127-130</sup> Ход реакции контролировали методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. При дегидроконденсации фенилсилана образовались линейные олигомеры с  $M = 1775$  и  $614$  ( $M_w : M_n = 1.17$  и  $1.01$  соответственно при использовании  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) и  $M = 1308$  и  $600$  ( $M_w : M_n = 1.09$  и  $1.03$  соответственно при использовании  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ). Таким образом, на молекулярную массу продуктов дегидроконденсации фенилсилана влияет природа катализатора. Молекулярная масса возрастает в ряду  $\text{Hf} \ll \text{Ti} \ll \text{Zr}$ , так же как и при применении индивидуальных металлоценов.<sup>82</sup> При катализе системой  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2 - 2 \text{BuLi}$  из дифенилсилана за 1 ч при  $20^\circ\text{C}$  образовался только 1,1,2,2-тетрафенилдисилан. При повышении температуры до  $50^\circ\text{C}$  через 5 ч образуются и высшие олигомеры, вплоть до декафенилпентасилиана (выход 17%). При использовании системы  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2 - 2 \text{BuLi}$  ( $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ) бутилсилан в сходных условиях превращается в смесь линейных и циклических олигомеров, содержащих до 11 атомов кремния. Из нее выделены два индивидуальных диастереомера тетрабутилтетрасилиана. Примечательно, что если при  $\text{M} = \text{Ti}$  соотношение диастереомеров в процессе реакции остается постоянным, то при  $\text{M} = \text{Zr}$  диастереомеры образуются с различной скоростью.

Гексилсилан в присутствии системы  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - 2 \text{BuLi}$  образует линейные и циклические тетра- и гептамеры.<sup>127</sup>

Изучена дегидроконденсация  $R^1R^2SiH_2$  ( $R^1 = Ph$ ,  $R^2 = Me$ ;  $R^1 = R^2 = Ph$ ;  $R^1 = 3\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = Me$ ) и дифенилдиалкилсиланов **5a,b,d** в присутствии  $Cp_2MCl_2 - 2BuLi$  ( $M = Ti$ ,  $Zr$ ,  $Hf$ ).<sup>113</sup> При дегидроконденсации  $MePhSiH_2$  ( $90^\circ C$ , 24 ч) активность этих катализаторов возрастает в ряду  $Hf < Ti < Zr$ . Продуктами реакции являются в основном линейные олигомеры, содержащие от двух до восьми атомов кремния. Более стерически затрудненный дифенилдисиilan при  $20 - 90^\circ C$  образует лишь тетрафенилдисиilan. Аналогично реагирует и 9-силафлуорен (**5d**), давая через 2 ч соответствующий дисиilan с выходом 82%. Дегидроконденсация 9,10-дигидро-9-силаантрацена (**5a**) в присутствии бинарного катализатора протекает гораздо медленнее, чем при использовании диметилтитаноцена.

Дибензосилепин (**5b**) при 90°C в присутствии любых катализитических систем на основе циркония остается неизменным. Использование этил-, изопропил- или бутилмагнийхлоридов вместо BuLi (90°C, 24 ч, толуол) существенно уменьшает долю три- и тетрамеров. Бинарная система  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ -BuLi является эффективным катализатором дегидроконденсации диорганилсиланов, но, в отличие от диметилтитаноцена, она приводит к образованию в основном короткоцепных олигомеров.<sup>113</sup>

Синдиотактические полифенилсиланы с высокой  $M_w$  ( $> 10000$ ) получены дегидроконденсацией фенилсилана в присутствии смеси комплекса циркония ( $\text{Cp}^*[\text{Cp}(\text{CH}_2)_n \cdot \cdot \cdot \text{NMe}_2]\text{ZrCl}_2$  ( $n = 2, 3$ ) или  $\text{Cp}^*[\text{Cp}(\text{CH}_2)_n\text{CHMe}_2]\text{ZrCl}_2$  ( $n = 1, 2$ )) с двумя эквивалентами  $\text{BuLi}$ .<sup>131, 132</sup>

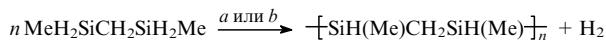
Как чистый диметилтитаноцен, так и его смесь с бутиллитием, существенно теряют свою катализитическую активность в присутствии кислорода воздуха.<sup>122</sup>

Изучена дегидроконденсация силанов (как симметричных —  $H(PhMeSi)_2H$ ,  $H(BuMeSi)_2H$ , так и несимметрич-

ных —  $\text{HPh}_2\text{SiSiPhMeH}$ ,  $\text{HPhMeSiSiMe}_2\text{H}$ ,  $\text{HPhMeSiSiPrMeH}$ ,  $\text{HPh}_2\text{SiSiPhH}_2$ ), катализируемая системой  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2 - 2 \text{BuLi}$  ( $M = \text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ) в присутствии циклооктена.<sup>133, 134</sup> При соотношении дисилан : циклооктен :  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2 = 30 : (> 30) : 1$  из  $\text{HPh}_2\text{SiSiPhMeH}$  и  $\text{HPhMeSiSiMe}_2\text{H}$  быстро образуются три силаны, идентифицированные методом хромато-масс-спектрометрии. Дегидроконденсация  $\text{HPh}_2\text{SiSiPhH}_2$  дает  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  и  $\text{PhSiH}_3$ , которые в дальнейшем превращаются в смесь линейных и циклических полисиланов. Эти данные свидетельствуют о том, что дегидроконденсация сопровождается расщеплением связи Si—Si в исходном дисилане.

В присутствии  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2 - \text{BuLi}$  ( $M = \text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ) осуществлены реакции дегидроконденсации  $\text{RSiH}_3$  и  $\text{RH}_2\text{SiSiH}_2\text{R}$ , в которых заместитель R является металлоценовой группировкой  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ . Дегидроконденсация  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiH}_3$  и  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiH}_2\text{SiH}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cr}$  приводит к металлоорганическим олигосиланам, охарактеризованным спектроскопическими и хроматографическими методами.<sup>135</sup>

Дегидроконденсация 2,4-дисилапентана, катализируемая системами  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - 2 \text{BuLi}$  и  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 - 2 \text{MeLi}$ , приводит к новым поли(силакарбо)силанам, содержащим в главной цепи фрагменты  $\text{SiCH}_2\text{Si}$ .<sup>43, 128</sup>

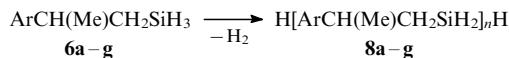


*a)*  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - 2 \text{BuLi}$ ; *b)*  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - 2 \text{MeLi}$ .

Эта реакция дает в основном олигомеры (50–80%); ди- и тримерные продукты образуются в незначительных количествах. Выход олигомеров существенно зависит от природы металла в металлоцене, продолжительности реакции и концентрации мономера. Катализическая система  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - 2 \text{BuLi}$  более эффективна, чем  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 - 2 \text{MeLi}$  (выходы олигомеров составляют 80 и 50% соответственно). Степень конденсации этих мономеров немного выше, чем для  $\text{PhMeSiH}_2$ ; молекулярная масса образовавшихся мономеров невысока, что свидетельствует об их частично спицой структуре.<sup>86, 89, 113</sup> Более высокая реакционная способность 2,4-дисилапентана по сравнению с фенилметилсиланом объясняется благоприятными стерическими факторами.

### г. Катализ системой $\text{Cp}_2\text{MCl}_2 - \text{Al}$

Осуществлена дегидроконденсация 3-арилпропилсиланов **6a–g**, а также 2-фенил-1,3-дисилапропана ( $\text{H}_3\text{SiCH}_2 - \text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{SiH}_3$ , **7**), катализируемая  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2 - \text{Al}$  ( $M = \text{Ti}$ ,  $\text{Hf}$ ).<sup>44, 45</sup>



$\text{Ar} = \text{Ph}$  (**a**),  $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$  (**b**),  $2,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**c**),  
 $\text{ClC}_6\text{H}_4$  (**d**, смесь изомеров),  $4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{Cl}$  (**e**, смесь изомеров),  
 $\text{PhOC}_6\text{H}_4$  (**f**, смесь изомеров),  $\text{C}_{10}\text{H}_7$  (**g**, смесь изомеров).

Замещенные полисиланы **8a–g**, полученные из соединений **6a–g**, имеют преимущественно линейную структуру и молекулярную массу от 800 до 1028 (степень полимеризации равна 3–7,  $M = \text{Hf}$ ) и от 800 до 1300 (степень полимеризации равна 6–16,  $M = \text{Ti}$ ), т.е. больше, чем у аналогичных полиярилалкилсиланов, синтезированных в присутствии других катализитических систем.<sup>42, 46</sup> Катализическая активность системы  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2 - \text{Al}$  ниже, чем ее титанового аналога (выходы полисиланов составляют 31–84 и 79–99% соответственно).

Скорость реакции увеличивается как с повышением концентрации катализатора (от 0.5 до 10 мол.-% ( $M = \text{Ti}$ ) или от 1.0 до 6.5 мол.-% ( $M = \text{Hf}$ )), так и температуры процесса до 90°C. Дегидроконденсация соединения **7**, катализируемая  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 - \text{Al}$ , протекает гладко и общий выход полисиланов достигает 90%.<sup>44</sup> Из полученной смеси методом колоночной хроматографии выделены два полимерных продукта реак-

ции, один из которых — вязкий слабосшитый растворимый полисилан ( $M_w = 1046$ ,  $M_n = 819$ ,  $n = 11$ ), другой — белый твердый полностью спицой нерастворимый полимер.

Дегидроконденсация органилсиланов **6b** и **6d**, **6b** и **6f**, **6d** и **6f**, катализируемая  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 - \text{Al}$ , приводит к соответствующим соолигомерам (выходы 51–86%) с  $M_w = 678$ –994 и  $M_n = 405$ –538 (степень сополимеризации равна 7).<sup>44</sup>

### д. Катализ тройной системой $\text{Cp}_2\text{MCl}_2 - \text{RLi} - \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и катионными бис(циклопентадиенильными) комплексами циркония и гафния

Дегидроконденсация фенилсиланов в присутствии тройной катализитической системы  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{CpCp}^*\text{MCl}_2 - 2 \text{BuLi} - \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $M = \text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ )) приводит к полифенилсиланам с  $M = 10910$ –13790.<sup>47, 95, 96</sup> Примечательно, что при проведении процесса в присутствии только  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  в течение 10 дней при 20°C молекулярная масса образующегося полифенилсилана достигает лишь 2450. В обоих случаях соотношение линейных и циклических полимеров остается одинаковым.<sup>47</sup> Добавление  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  к катализитической системе  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2 - \text{BuLi}$  изменяет соотношение циклических и линейных продуктов дегидроконденсации от 45:55 до 15:85. Катализическая активность цирконоценов как в присутствии  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , так и в его отсутствие увеличивается в ряду  $\text{Cp}_2^*\text{Zr} \ll \text{Cp}_2\text{Zr} \approx (\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Zr} < \text{CpCp}^*\text{Zr}$  (ср. <sup>136</sup>). Системы  $\text{Cp}_2\text{TiMe}_2 - \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  и  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{THF})(\text{BPh}_4)]$ , успешно применяющиеся для полимеризации алканов,<sup>137</sup> не катализируют дегидроконденсацию фенилсилана.<sup>47</sup>

В работе<sup>138</sup> описана дегидроконденсация органилсиланов в присутствии тройной катализитической системы, содержащей металлоцен IVB группы, trimetilsilyльное производное щелочного металла и ТГФ.<sup>138</sup> Так, из фенилсилана в присутствии  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2 - \text{Me}_3\text{SiLi} - \text{THF}$  получают полимер с  $M = 6800$ .

Изучена дегидроконденсация фенилсилана в присутствии катионных бис(циклопентадиенильных) комплексов Zr и Hf. Они получены *in situ* реакцией  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$  ( $M = \text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ) с  $[\text{Bu}_3\text{NH}]^+[\text{B}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-$  или  $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (см. <sup>48</sup>). Активность этих катализаторов оказалась невысокой. Общий выход циклофенилсиланов при 23°C не превышает 13%. При использовании в качестве катализаторов дегидроконденсации системы  $\text{CpCp}^*\text{ZrMe}_2 - [\text{Bu}_3\text{NH}]^+ \cdot [\text{B}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-$  (23°C, 1 ч)  $M$  образовавшихся линейных и циклических полифенилсиланов относительно высока и достигает 2810. При этом изменения аниона и металла в металлоцене (Zr или Hf) существенно не влияют на протекание процесса.<sup>48</sup>

### е. Катализ металлоценами, содержащими кремнийорганические группировки у атома металла

В качестве катализаторов дегидроконденсации органилсиланов предложено использовать также металлоцены ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ) с кремнийорганическими группировками у атома металла. В присутствии таких катализаторов ди- и тризамещенные силаны образуют линейные (при температуре  $\leq 60^\circ\text{C}$ ) или циклические (при температуре  $\geq 80^\circ\text{C}$ ) полисиланы.<sup>48, 65, 91, 94, 100, 139–147</sup> Например, дегидроконденсация фенилсилана, катализируемая  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  при 30°C (24 ч) приводит к линейному полисилану (92%,  $M = 1890$ ); при 80°C образуется циклический олигофенилсилан (95%,  $M = 738$ ).<sup>139</sup>

Дегидроконденсацией арилсиланов  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SiH}_3$  ( $R = \text{H}$ ; 4-, 3-, 2-Me; 4-, 3-, 2-CF<sub>3</sub>) в присутствии  $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\text{Me}$  получены полигибридометилфенил-, полиметилфенилсиланы, а также полифенилсилан.<sup>65</sup> Реакционная способность  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SiH}_3$  в процессе дегидроконденсации уменьшается в зависимости от радикала R в ряду (в скобках приведены относительные скорости реакции) 4-CF<sub>3</sub> (1.34) ~ 3-CF<sub>3</sub> (1.33) >

$> \text{H}$  (1.00)  $> 4\text{-Me}$  (0.95)  $\sim 3\text{-Me}$  (0.93)  $\gg 2\text{-Me}$  (0.18)  $\sim 2\text{-CF}_3$  (0.14). Эти данные свидетельствуют о том, что на скорость реакции влияют как электронные, так и стерические эффекты заместителей в ароматическом ядре. Наименьшей активностью обладают 2-замещенные фенилсиланы. Молекулярные массы полученных в аналогичных условиях полигифторметилфенилсиланов и полифенилсиланов примерно одинаковы.

Сильные комплексы металлоценов Zr и Hf типа  $\text{CpCp}'\text{M}(\text{SiR}_3^1)\text{R}^2$  ( $\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Cp}^*; \text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}; \text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3; \text{R}^2 = \text{Alk}, \text{SiMe}_3, \text{Cl}$ ) также являются эффективными катализаторами реакции дегидроконденсации арилсиланов, причем молекулярная масса линейных и циклических полимеров изменяется в широких пределах в зависимости от природы катализатора и условий реакции.<sup>48, 140–142</sup>

Фенилсилан в присутствии  $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\text{Me}$  и  $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\text{Cl}$  через 15 мин образует полимеры с  $M = 990$ , а через 7 ч — с  $M = 1240$ , содержащие от 10 до 20 мономерных единиц  $\text{SiHPh}$ . Среди них идентифицирован фенилсиликосилан (от пяти до восьми атомов кремния).<sup>14, 48</sup> Следует отметить, что при катализе диметилцирконоценом через 24 ч образуется полифенилсилан с  $M_n = 560$ . Более активными в этой реакции оказались цирконоцины со смешанными цикlopентадиенильными лигандами (незамещенным и частично или полностью метилированным). Молекулярная масса линейного полимера  $\text{H}(\text{PhHSi})_n\text{H}$ , образовавшегося в присутствии  $\text{CpCp}'\text{Zr}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\text{Me}$ , достигает 3000 через 15 мин и 5260 через 48 ч. Полимер линейной и циклической структуры содержит в полисилановой цепи около 70 атомов кремния (см. табл. 1).<sup>48</sup>

Дегидроконденсация метилфенил- и дифенилсиланов, катализируемая алкиновыми цирконо- и титаноценовыми комплексами типа  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{L})(\text{RC}\equiv\text{CSiMe}_3)$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}; \text{L} = \text{THF}, \text{Py}$ ), приводит к олигомерам; фенилсилан в этих условиях образует полимеры.<sup>148, 149</sup>

Изучена катализическая активность циркониевого и титанового комплексов  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Zr}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\text{Cl}$  (**9**) и  $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{Si}(\text{SnMe}_3)_3]\text{Cl}$  (**10**) в реакции дегидроконденсации фенилсилана и дигидрилстаниана.<sup>143</sup> По данным хроматомасс-спектрометрии в присутствии комплекса **9** из фенилсилана через 24 ч образуется вязкая смесь линейных  $\text{H}(\text{PhHSi})_n\text{H}$  и циклических  $(\text{PhSiH})_n$  ( $n = 5, 6$ ) олигомеров ( $M_n = 900$ ,  $M_w = 1810$ ). При катализе комплексом  $\text{CpCp}'\text{Zr}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\text{Cl}$ , не содержащим в цикlopentадиенильном кольце триметилсилильной группировки, в аналогичных условиях образуется смесь линейных и циклических полисиланов с  $M_n = 1870$ ,  $M_w = 3280$ . При дегидроконденсации дигидрилстаниана в присутствии комплекса **9** образуются полидигидрилстанианы с широким спектром молекулярного распределения ( $M_w = 4800$ ,  $M_n = 1420$ ). Взаимодействие комплекса **10** с эквивалентным количеством фенилсилана в  $\text{C}_6\text{D}_6$  приводит с количественным выходом к смеси продукта метатезиса **11** и продукта восстановительного элиминирования **12** в соотношении 2 : 1.<sup>143</sup>



10

11

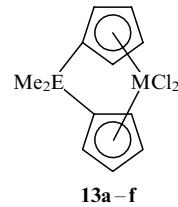
12

При дегидроконденсации 1,4- $\text{RH}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{SiH}_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{C}_6\text{H}_{13}$ ), катализируемой  $\text{CpCp}'\text{Zr}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\text{Me}$ , в мягких условиях (20°C) образуются линейные олигомеры  $\text{RH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SiHRSiHR})_n\text{C}_6\text{H}_4\text{SiH}_2\text{R}$ .<sup>150</sup> Дальнейшее нагревание полученной смеси олигомеров ( $\text{R} = \text{Me}$  или  $\text{Et}$ ) приводит к увеличению молекулярной массы за счет частичного сшивания полимерных цепей свободными Si—H-группами. Термолиз при 1100°C нерастворимого полимера сшитой структуры  $\text{EtH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SiHETSiHET})_n\text{C}_6\text{H}_4\text{SiH}_2\text{Et}$  дает более высокий выход керамики (67%), чем при использовании соответствующих низкомолекулярных олигомеров (35%).<sup>150</sup>

Сообщают о применении в качестве катализатора дегидроконденсации фенилсилана тройной системы  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OMe})_2-(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}-3\text{ THF}$ .<sup>121</sup>

### ж. Каталит анса-металлоценами

Изучена дегидроконденсация фенил- и метилфенилсилана, катализируемая анса-металлоценами (**13a–f**),<sup>144, 145, 151, 152</sup> которые используют для получения изо- и синдиотактических полипропиленов.<sup>153, 154</sup>



$E = \text{Si}; M = \text{Ti}$  (**a**),  $\text{Zr}$  (**b**),  $\text{Hf}$  (**c**);  
 $E = \text{C}; M = \text{Ti}$  (**d**),  $\text{Zr}$  (**e**),  $\text{Hf}$  (**f**).

Метилфенилсилан в присутствии анса-металлоценов с сокатализатором  $\text{BuLi}$  (соотношение 22 : 1 : 2) в толуоле при 90°C образует низкомолекулярные олигомеры — соответствующие ди-, три- и тетрасиланы, — причем содержание тетрамеров в реакционной смеси незначительно (1.8–5.5% по данным ГЖХ). В присутствии анса-гафноцена тетрасилан вообще не образуется. Активность анса-металлоценов, оцененная по выходу дисилана через 24 ч, падает в ряду  $\text{Ti} > \text{Hf} > \text{Zr}$ .

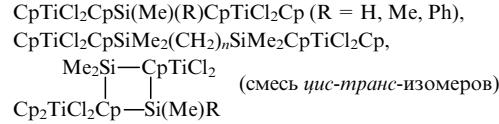
Катализатор	13a	13c	13b	13d	13f	13e
Выход дисилана по ГЖХ	36	30	22	58	37	25

В то же время активность дихлоридов металлоценов в реакции дегидроконденсации метилфенилсилана уменьшается в ряду  $\text{Hf} (37) > \text{Ti} (32) > \text{Zr} (15)$  (в скобках приведены выходы дисилана по ГЖХ). 1,2-Диметил-1,2-дифенилдисилан и 1,2,3-триметил-1,2,3-трифенилтрисилан, полученные из метилфенилсилана, представляют собой смеси диастереомеров. Дегидроконденсация фенилсилана, катализируемая анса-металлоценами  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$  и  $\text{Hf}$ , в отсутствие растворителя приводит к смеси полифенилсиланов линейного и циклического строения, причем молекулярная масса линейного полимера увеличивается в ряду  $\text{Ti} < \text{Zr} < \text{Hf}$ .<sup>144</sup> В аналогичных условиях (соотношение силан : комплекс :  $\text{BuLi} = 24 : 1 : 2$ , 13–24 ч, 20°C) молекулярная масса полифенилсиланов, полученных в присутствии анса-металлоценов, всегда ниже, чем при использовании в этой реакции обычных металлоценов.

### з. Каталит биядерными комплексами титана и циркония

При дегидроконденсации фенил-,ベンзил-,гексил- и дифенилсиланов, катализируемой биядерными комплексами титана  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-HSiHPh})_2\text{TiCp}_2$  и  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-H})(\mu\text{-HSiHPh})\text{TiCp}_2$ , образуются обычно олигомеры.<sup>100</sup> В качестве сокатализаторов, существенно повышающих скорость этой реакции, используют алкены, активизирующее действие которых возрастает в ряду циклогексен  $<$  пент-2-ен  $<$  пент-1-ен  $\sim$  норборнен  $\sim$  стирол.

Сообщено<sup>146</sup> о возможности использования в качестве катализаторов дегидроконденсации фенилсилана биядерных комплексов титаноцена, например



В реакциях образуются смеси линейных и циклических полифенилсиланов.<sup>146</sup> В качестве сокаталитатора применяют BuLi.

### 3. Катализ соединениями элементов VB – VIIIB группы

Сведения об использовании соединений металлов VB – VIIIB групп в качестве катализаторов реакции дегидроконденсации органических полисиланов весьма немногочисленны. Ванадоцен  $\text{Cp}_2\text{V}$  и диметилванадоцен  $\text{Cp}_2\text{VM}\text{e}_2$  при  $20^\circ\text{C}$  эту реакцию не катализируют.<sup>82</sup> Однако в кипящем толуоле фенилсилан в присутствии этих соединений превращается в смесь димера  $\text{PhH}_2\text{SiH}_2\text{Ph}$  (40%) и тримера  $(\text{PhSiH}_2)_2\text{SiHPh}$  (20%). Высшие металлоцены  $\text{Cp}_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) в аналогичных условиях ( $100–120^\circ\text{C}$ , 123 ч) не катализируют дегидроконденсацию фенилсилана. Гидридные комплексы ниобия и тантала  $\text{Cp}_2\text{MH}_3$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) также не катализируют эту реакцию ни при повышенной температуре ( $115–120^\circ\text{C}$ ), ни при УФ-облучении.<sup>82</sup> В то же время триметилсилильные производные танталоценена  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{SiMe}_3)\text{Cl}_3$  активно димеризуют фенилсилан. При этом наряду с 1,2-дифенилдисиланом образуются продукты восстановления катализатора — триметилсилан и гидридный комплекс тантала  $[\text{Cp}^*\text{TaHCl}_3]_n$ .<sup>46</sup>

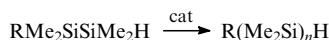
Циклопентадиенильные комплексы хрома, молибдена и вольфрама —  $\text{Cp}_2\text{Cr}$ ,  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  и  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  — при комнатной температуре, а также при облучении не катализируют дегидроконденсацию  $\text{PhSiH}_3$ .<sup>82</sup> Циклопентадиенильные комплексы хрома, такие как  $(\eta^6-\text{H}_3\text{SiC}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ , являются катализаторами дегидроконденсации силианов; при этом образуются соответствующие полисиланы, содержащие в боковой цепи карбонилы хрома.<sup>155</sup>

Некоторые бинарные карбонильные комплексы марганца катализируют реакцию дегидроконденсации фенилсилана при  $100^\circ\text{C}$ .<sup>68</sup>

### 4. Катализ соединениями элементов VIIIIB группы

Первое сообщение об использовании комплексов платины как катализаторов реакции дегидроконденсации пентаметилдисилана и симметричного тетраметилдисилана появилось в 1970 г.<sup>156</sup> Впоследствии эти реакции были описаны как реакции диспропорционирования, катализируемые фосфиновыми комплексами металлов платиновой группы.<sup>157</sup>

Было найдено, что при  $90^\circ\text{C}$  (18 ч) в присутствии бис(триэтилфосфин)дихлорида платины пента- и тетраметилдисиланы превращаются соответственно в димер  $(\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2)_2$  или смесь олигомеров  $\text{H}(\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2)_n\text{H}$  ( $n = 2–6$ ).<sup>156–158</sup>



$\text{R} = \text{H, Me}; n = 2–6$ ; cat = *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [NiCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] и др.

Этиленбисфосфиновый комплекс платины ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ ) при комнатной температуре не вызывает дегидроконденсацию таких силианов, как  $\text{Ph}_3\text{SiH}$ ,  $\text{Me}_2\text{PhSiH}$ ,  $\text{Et}_3\text{SiH}$  и  $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ .<sup>109, 112</sup> Однако  $\text{MePhSiH}_2$  и  $\text{Et}_2\text{SiH}_2$  в его присутствии превращаются в димеры с выходами 27 и 95% соответственно.<sup>109</sup> Примечательно, что в случае  $\text{Et}_2\text{SiH}_2$  легче происходит дегидроконденсация, чем гидросилирование гекс-1-ена. При попытке гидросилирования гекс-1-ена смесью  $\text{Et}_3\text{SiH}$  и  $\text{Et}_2\text{SiH}_2$  получаются лишь продукты дегидроконденсации  $\text{Et}_2\text{HSiSiHEt}_2$  и  $\text{Et}_2\text{HSiSiEt}_3$  в соотношении 7 : 1. При этом не образуется гексаэтилдисилан. При гидросилировании гекс-1-ена диэтилдисиланом в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (катализатор Спайера) или  $\text{Ph}_2\text{PtCl}_2$  продукт дегидроконденсации — тетраэтилдисилан — также не обнаружен.<sup>109</sup>

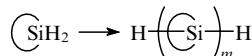
Дегидроконденсация ациклических и циклических дизамещенных силианов  $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiH}_2$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk}; (\text{CH}_2)_n$  ( $n = 3–5$ );  $1,2-\text{C}_6\text{H}_4$ ), катализируемая комплексами  $\text{Pt}(\text{COD})_2$  и

$\text{Me}_2\text{Pt}(\text{COD})$ , приводит к полисиланам с высокой молекулярной массой ( $M_w$  до 40000;  $M_n$  до 39000) с выходами 60–95%.<sup>159</sup>

Изучена дегидроконденсация диметилфенилсилана в присутствии платиновых комплексов с различными фосфиновыми лигандами.<sup>160</sup> Их каталитическая активность достаточно низка. Исключением является комплекс  $\text{Pt}(\text{PPhMe}_2)_4$ , в присутствии которого выход 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дифенилдисилана достигает 50%. Метилдифенилсилан в присутствии  $\text{Pt}(\text{PPhMe}_2)_4$  образует 1,2-ди-метилтетрафенилдисилан с низким выходом.<sup>160</sup> Платиновая чернь, а также  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$  не катализируют дегидроконденсацию диметилфенилсилана.<sup>160</sup>

Запатентован метод дегидроконденсации замещенных олигосиланов общей формулы  $\text{H}_a\text{Si}_b\text{R}_c$  ( $\text{R} = \text{Alk, Ar, алкенил, AlkO, Hal, R}_2\text{N}; a \geq 1; b \geq 2; (a + c) = (2b + 2)$ ) в присутствии диалкилдициклопентадиенильных комплексов Pt и Rh.<sup>83</sup>

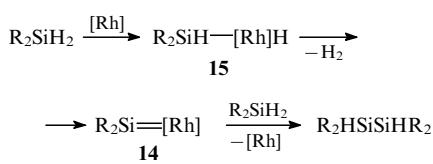
В 1973 г. в качестве катализатора дегидроконденсации гидросиланов предложен  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$  (комплекс Уилкинсона).<sup>108</sup> В его присутствии метилфенилсилан при  $70^\circ\text{C}$  в течение 1 ч превращается в смесь 1,2-диметил-1,2-дифенилдисилана (14%) и 1,2,3-триметил-1,2,3-трифенилтристрилсилана (30%). Дифенилсилан в аналогичных условиях образует 1,1,2,2-тетрафенилдисилан с выходом 38%. Из фенилсилана получаются 1,2-дифенилдисилан и 1,2,3-трифенилтристрилсилан, а из диэтилсилана — 1,1,2,2-тетраэтилдисилан и 1,1,2,2,3,3-гексаэтилтристрилсилан. Дегидроконденсация дibenзосилагетроциклов **5a–d** в присутствии  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$  протекает по схеме<sup>108, 112, 161</sup>



$m = 2, 3$ .

Недостатком катализатора Уилкинсона является то, что он промотирует окисление образующихся связей Si—Si до группировки Si—O—Si, если реакцию проводят в присутствии воздуха.<sup>109, 113</sup>

Возможный механизм реакции предполагает образование в качестве интермедиата силиенового комплекса родия(II) **14**, который возникает в результате  $\beta$ -элиминирования молекулы водорода из комплекса родия(I) **15**.



Результаты дегидроконденсации дизамещенных силианов в присутствии  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$  представлены в табл. 2.<sup>112</sup> Конверсия  $\text{R}_2\text{SiH}_2$  уменьшается в ряду **5c,d** (100%) > **5a** (83%) > **5b** (59%) > **5a** (10%).<sup>113</sup> Добавление циклогексена в качестве акцептора водорода не влияет на активность силианов. При попытке осуществить дегидроконденсацию

Таблица 2. Дегидроконденсация диорганических силианов в присутствии катализатора Уилкинсона (0.4 мол.%, 10 ч,  $25^\circ\text{C}$ ).<sup>112</sup>

$\text{R}_2\text{SiH}_2$	Выход продуктов реакции, %				
	$\text{R}_2\text{SiH}_2$	димер	тример	дисилоксан	другие продукты
$\text{Ph}_2\text{SiH}_2$	41	48			11% ( $\text{Ph}_3\text{SiH}$ )
<b>5a</b>	17	38	42	3	
<b>5b</b>	90	10			
<b>5c</b>					Олигомер
<b>5d</b>					Олигомер

**Таблица 3.** Дегидроконденсация метилфенилсилиана в присутствии комплексов родия (0.1 мол.%).<sup>50</sup>

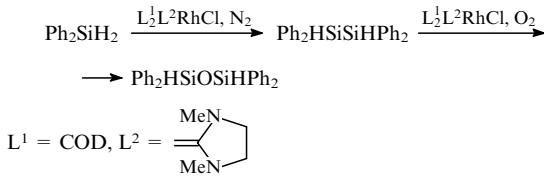
Катализатор	Сокатализатор	<i>t</i> , ч	T, °C	Выход, %		
				MePhSiH <sub>2</sub>	димер	тример
RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	1	80	65.5	16.3	3.9
		1.5	90	29.3	15.4	6.9
RhH(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	PPh <sub>3</sub>	2	100	58.5	14.3	4.0
		2	100	29.3	10.3	4.1
Rh <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub>	PPh <sub>2</sub> Me	2	100	19.2	16.7	3.7
		2	100	69.0	3.3	0
[RhCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> X <sup>+</sup> (см. <sup>a</sup> )		2	100	31.2	25.8	8.8

<sup>a</sup> X = NH(C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>)<sub>3</sub>.

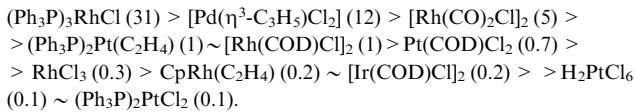
дигидросилаантрацена **5a** в присутствии комплекса [Rh(COD)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (37°C, 25 ч) выделен лишь соответствующий дисилоксан (выход 33%).<sup>112</sup>

Исследована дегидроконденсация метилфенилсилиана, катализируемая различными комплексами родия. При этом в качестве побочных продуктов образуются димер и тример (табл. 3).<sup>50</sup>

Дегидроконденсация дифенилсилиана, катализируемая карбеновыми комплексами родия (20°C, 18 ч), приводит в основном к 1,1,2,2-тетрафенилдисилену.<sup>162</sup> Мониторинг реакции методом ГЖХ свидетельствует о том, что первоначально образующийся дисилен Ph<sub>2</sub>HSiSiHPh<sub>2</sub> окисляется кислородом воздуха в соответствующий дисилоксан.



В реакции гидросилилирования диэтилсилианом, катализируемой комплексами металлов VIII группы, конкурирующим процессом является димеризация диэтилсилиана. В работе<sup>109</sup> определены относительные константы скорости дегидроконденсации диэтилсилиана (18°C, 75 ч) в зависимости от используемого катализатора. Они изменяются в следующем порядке (в скобках приведены  $k_{\text{отн.}}$ ):



Реакционная способность силанов в реакции дегидроконденсации уменьшается в ряду  $\text{RSiH}_3 > \text{R}_2\text{SiH}_2 \gg \text{R}_3\text{SiH}$ . Диметилфенилсилилан в присутствии комплексов платины лишь димеризуется.

Изучена дегидроконденсация соединений типа A(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (A = CH<sub>2</sub>, Alk(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, Me<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ( $n = 2 - 7$ ), Me<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> ( $m = 3 - 8$ )), катализируемая HRh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Реакция приводит к полисиланам, которые далее превращены в карбид кремния.<sup>163</sup>

При дегидроконденсации 1,4-бис(тригидросилил)бензола в присутствии RuCl<sub>2</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4)]<sub>3</sub> получен полимер белого цвета ( $M = 1170$ ) с чередующимися группами SiH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.<sup>164, 165</sup>

## 5. Механизм реакции

Реакция дегидроконденсации органилсилианов является перспективным методом образования связи Si—Si, пригодным

для получения полигидросилиланов с контролируемой длиной цепи. Однако большинство публикаций, посвященных этой реакции, как правило, рассматривают ее препартивные аспекты. Различие условий проведения реакции и порой противоречивые результаты не позволяют достоверно представить механизм каталитической дегидроконденсации органилгидросилиланов.

В настоящее время предложены три достаточно обоснованные схемы постадийного протекания процесса. Они взаимосвязаны и дополняют друг друга.

1. Механизм Харрода включает окислительное присоединение органилсилианов к металлу-комплексообразователю с последующим  $\alpha$ -элиминированием молекулы RH (R = Alk, Ar) и образованием в качестве активного катализитического интермедиата силиленового комплекса типа Cp<sub>2</sub>M = SiHR (M = Ti, Zr). Последний в результате ряда последовательных превращений с участием органилсилиана дает полигидросилиланы.

2. Механизм Тилли основан на реакции метатезиса  $\sigma$ -связи. Реакция протекает через четырехцентровое переходное состояние, включающее связи M—H, M—Si, Si—H и Si—Si, с последующим метатезисом  $\sigma$ -связи M—Si и образованием продуктов дегидроконденсации H(SiHR)<sub>n</sub>H.

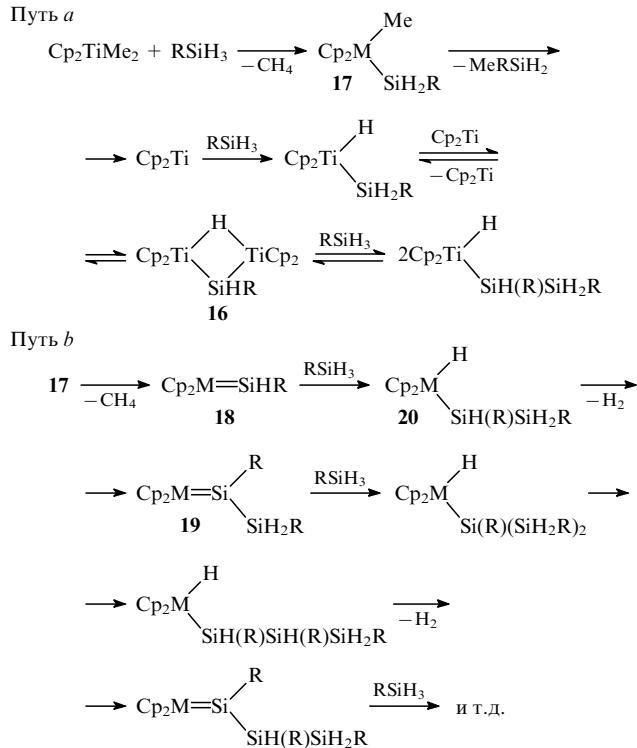
3. Механизм Хенгге включает в качестве активного катализитического интермедиата силилен Me<sub>2</sub>Si:, образующийся по реакции  $\beta$ -элиминирования нового типа в четырехцентровом переходном состоянии. Диметилсилилен далее внедряется в связи Si—H или Si—Si исходного дисилана с образованием линейных или разветвленных олигомеров соответственно.

Рассмотрим эти механизмы более подробно.

Харродом с соавт.<sup>68, 87, 89, 93</sup> предложены две схемы механизма дегидроконденсации органилсилианов (схема 2).

В одном из них<sup>87</sup> предположено, что активным катализитическим интермедиатом является мостиковый гидридный комплекс **16**. Схема включает окислительное присоединение силана к металлоцену с образованием комплекса **17** и последующее  $\alpha$ -элиминирование MeRSiH<sub>2</sub>. Получившийся в результате этого Cp<sub>2</sub>Ti реагирует с силаном, давая комплекс **16**, который и осуществляет рост цепи (схема 2, *a*).

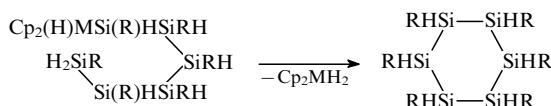
Схема 2



Однако высокая катализитическая активность возможных интермедиатов процесса дегидроконденсации — комплексов Ti и Zr типа **17** с  $\mu$ -H- и  $\mu$ -Si-связями — не подтвердилась.<sup>87, 89, 91, 94, 100</sup>

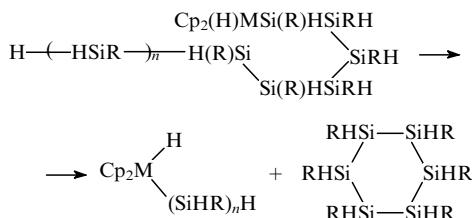
Впоследствии Харрод с соавт.<sup>93</sup> предположили, что интермедиатами в реакции дегидроконденсации являются силиленовые комплексы **18** и **19**. Последний может образоваться при элиминировании водорода из гидридного комплекса **20**. Рост цепи происходит за счет повторяющегося внедрения вновь образующегося силиленового комплекса в связь M—Si (схема 2,б). Эта схема хорошо описывает образование линейного полифенилсилана H(PhSiH)<sub>n</sub>H из PhSiH<sub>3</sub> и H(Ph<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>H из Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>.

Образование циклических продуктов при дегидроконденсации PhSiH<sub>3</sub> и PhCH<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub> в присутствии диметилтитано- или диметилцирконоценов протекает за счет внутримолекулярного метатезиса концевой SiH<sub>2</sub>-группы и связи M—Si растущего конца цепи.<sup>68</sup> Этот процесс наиболее вероятен, когда цепь имеет шесть атомов Si.



M = Ti, Zr.

Возможен второй путь, включающий разрыв связи Si—Si некоторым реакционноспособным интермедиатом и межмолекулярный метатезис.



M = Ti, Zr.

Схема Харрода не объясняет, почему из диорганилдисиала образуются лишь тетраорганилдисиаланы, а не высшие олигомеры.

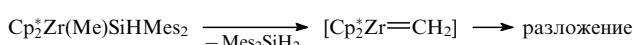
Другой механизм реакции предложен<sup>112</sup> для объяснения появления циклических олигомеров, например 1,2,3-трифенилтрисиала из Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>, в присутствии металлоценовых комплексов титана и циркония. Это либо дегидроконденсация Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> с образовавшимся димером Ph<sub>2</sub>SiHSiHPh<sub>2</sub> (возможно, через силиленовый комплекс), либо диспропорционирование 1,1,2,2-тетрафенилдисиала.

Однако установлено,<sup>161</sup> что в присутствии катализатора Уилкинсона из димерного продукта дегидроконденсации 9,10-дигидро-9-силаантрацена образуется только 7% соответствующего тримера, т.е. диспропорционирование не является основным процессом.

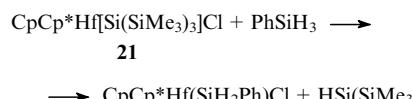
Силиленовые комплексы типа **18** или **19** весьма привлекательны для объяснения механизма дегидроконденсации силанов. В последнее десятилетие их интенсивно изучают.<sup>166</sup> Известны стабилизированные основаниями силиленовые комплексы переходных металлов, которые используют в различных катализитических (гидросилилирование<sup>108</sup>) и photoхимических<sup>167</sup> реакциях.

Тем не менее полагают,<sup>46</sup> что силиленовые комплексы металлов не могут являться интермедиатами дегидроконденсации по двум причинам. Во-первых, комплексы типа CpCp\* $M[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Cl$  катализируют дегидроконденсацию органилдисиаланов, количественно превращаясь при этом в соответствующие полимерные комплексы [CpCp\* $MHCl$ ]<sub>n</sub>.<sup>142</sup> При дегидроконденсации используется только одна  $\sigma$ -связь металла-комплексообразователя. В то же время для образования и последующей реакции силиленового комплекса необходимо участие, по крайней мере, двух

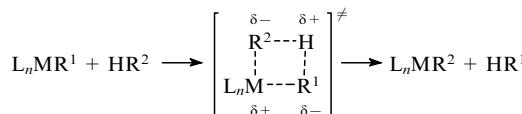
$\sigma$ -связей. Во-вторых, если силиленовые комплексы образуются за счет  $\alpha$ -элиминирования молекулы RH, то это должно приводить к комплексам типа  $M(SiHR^1R^2)R^3$  ( $R^1, R^2, R^3 = H, Alk$ ). Было выделено несколько смешанных алкилсilyльных комплексов, содержащих Si—H-связи, однако их разложение с  $\alpha$ -элиминированием заместителей от атома кремния не происходило. Известен только один случай, когда разложение протекает за счет  $\alpha$ -элиминирования атома водорода от алкильной группы у атома кремния.<sup>168</sup> В этой реакции с количественным выходом образуется димезитилсилан вместе с неидентифицированным цирконийсодержащим соединением. Метан в продуктах реакции не обнаружен.



Тилли<sup>136</sup> предложил иной механизм дегидроконденсации органилдисиаланов, названный метатезисом  $\sigma$ -связи. Он подтвержден кинетическими данными, полученным мониторингом процесса методом ЯМР  $^1H$  в  $C_6D_6$ .<sup>46, 48, 142, 169</sup> При этом в качестве катализатора использован цикlopентадиенильный три(глиметилсilyльный) комплекс гафния **21**, обладающий меньшей реакционной способностью и большей устойчивостью по сравнению с изоструктурными комплексами титана и циркония.



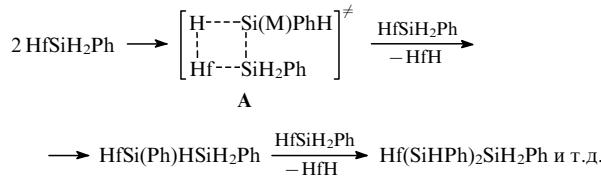
Этими же авторами синтезированы и изучены в реакции дегидроконденсации PhSiH<sub>3</sub> другие силилированные цикlopентадиенильные комплексы гафния: CpCp<sup>\*</sup>Hf(SiHR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)Cl ( $R^1 = H, R^2 = Ph, 4\text{-MeC}_6H_4, Mes, Bn, cyclo-C_6H_{11}$ ;  $R^1 = R^2 = Ph; R^1 = Me, R^2 = Ph$ ).<sup>141, 170</sup> Установлен общий второй порядок реакции и первый порядок как по катализатору, так и по органилдисиалану. Параметры активации процесса ( $\Delta H^\neq = 68.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, \Delta S^\neq = -27 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ) и кинетический изотопный эффект ( $k_H/k_D = 2.5$ ) соответствуют полученным для реакций углеводородов, протекающих путем метатезиса  $\sigma$ -связи.<sup>170, 171</sup>



$R^1, R^2 = H, Alk, Ar;$

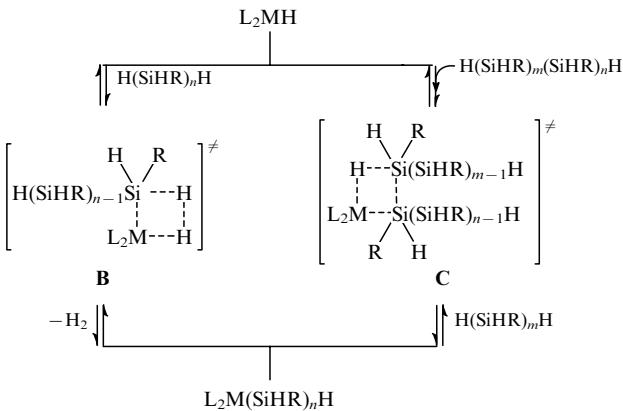
$L_nM = Cp_2^*Sc, Cp_2^*Y, Cp_2^*Lu, [(Me_3Si)_2N]_3U$  и др.

Изучена кинетика термического разложения  $CpCp^*Hf(SiH_2Ph)Cl$ , которая подчиняется уравнению второго порядка с  $\Delta H^\neq = 81.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и  $\Delta S^\neq = -21 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  (см.<sup>142</sup>). Для процесса дегидроконденсации предложено четырехцентровое переходное состояние **A**.



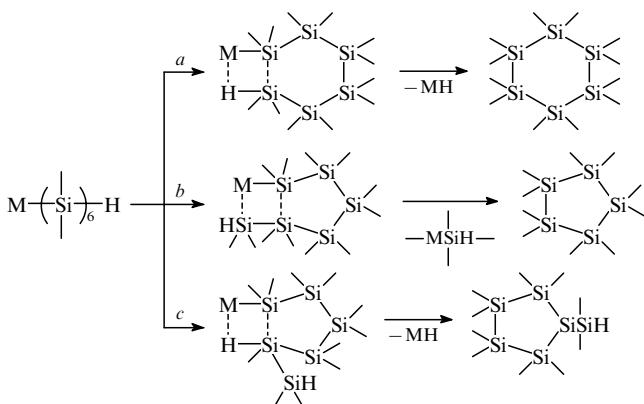
Реакцию разложения комплекса гафния проводили в присутствии эффективных ловушек силилена, таких как  $Et_3SiH$ ,  $(cyclo-C_6H_{11})_3SiH$ ,  $Ph_2SiH_2$ ,  $MePhSiH_2$ , которые не оказали влияния на скорость процесса. Предполагается, что активной каталитической частицей реакции является гидридный комплекс, который взаимодействует преимущественно со стерически более доступной терминалной группой  $SiH_2R$  полисиалановой цепи. Это приводит к появлению поли-

сильной группировки в координационной сфере металла. Образование связей Si—Si (рост цепи) осуществляется путем двухступенчатого метатезиса  $\sigma$ -связи через четырехцентровые переходные состояния **B** и **C**.<sup>142</sup>



В качестве модельной реакции была использована медленная олигомеризация фенилсилана, катализируемая  $\text{CpCp}^*\text{Hf}\cdot(\text{SiH}_2\text{Ph})\text{Cl}$ . В этом процессе идентифицированы интермедиаты дегидроконденсации, например  $\text{CpCp}^*\text{Hf}(\text{SiHPh}\cdot\text{SiH}_2\text{Ph})\text{Cl}$ . Этот комплекс получен встречным синтезом из  $\text{CpCp}^*\text{Hf}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\text{Cl}$  в виде двух диастереомеров, которые были обнаружены методом ЯМР  $^1\text{H}$  в ходе реакции. Добавление двух эквивалентов фенилсилана к  $\text{CpCp}^*\text{Hf}(\text{SiH}_2\text{Ph})\text{Cl}$  приводит через 24 ч к  $[\text{CpCp}^*\text{Hf}(\text{HCl})_n]$  (33%) и смеси  $\text{CpCp}^*\text{Hf}(\text{SiHPhSiH}_2\text{Ph})\text{Cl}$ ,  $\text{PhH}_2\text{SiSiH}_2\text{Ph}$  и  $\text{PhH}_2\text{SiSiH}\cdot\text{PhSiH}_2\text{Ph}$  в соотношении 3:2:3. В дегидроконденсации  $\text{PhSiH}_3$ , катализируемой  $\text{Cp}^*\text{HfH}_2$ , также обнаружены свободные олигофенилсиланы. Вследствие стерических препятствий этот гидрид гафния взаимодействует с Si—H-связью очень медленно, что позволяет наблюдать конверсию фенилсилана в 1,2-дифенилдисилан. Последний еще медленнее превращается в 1,2,3-трифенилтрисилан, и, в конечном итоге, вероятно, в 1,2,3,4-тетрафенилтетрасилан. Корреляция концентрации силана и продолжительности реакции показывает, что расщепление связи Si—Si является важной стадией процесса. В рамках этого механизма появление циклических олигомеров объяснено внутримолекулярным метатезисом  $R(\text{SiH})_n\text{H}$ , где  $n = 5$  (схема 3).<sup>127</sup> Метатезис с участием терминальных связей Si—H (путь *a*) или Si—Si (путь *b*) приводит к пяти- или шестичленным циклам. Метатезис с участием экзоциклических связей Si—H (путь *c*) может приводить к циклам, содержащим кремнийорганические заместители.

Схема 3



Предложенный многоступенчатый механизм дегидроконденсации органилсиланов может послужить основой для дизайна новых катализаторов — координационно-ненасыщенных электрофильных металл-гидридных комплексов,

которые способны участвовать в согласованном процессе метатезиса  $\sigma$ -связи.

Предложенный механизм объясняет многие аспекты реакции дегидроконденсации, в том числе стерические требования к катализатору и субстрату и образование относительно коротких цепей полимеров. Однако этот механизм не достаточно убедительно объясняет различие в поведении сильных комплексов циркония и гафния, с одной стороны, и титана — с другой.

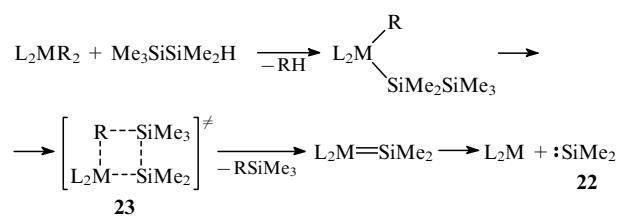
Механизм метатезиса  $\sigma$ -связи использован также для объяснения закономерностей других реакций дегидроконденсации:  $\text{RSiH}_3$ , катализируемой бинарной системой  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2\text{--}2\text{BuLi}$  и  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$ ;<sup>129</sup>  $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiH}_2$  в присутствии комплекса Уилкинсона;<sup>112</sup> 2,4-дисилапентана в присутствии металлоценов Ti и Zr.<sup>43</sup>

Хенгте и Вейнбергер<sup>172</sup> предложили еще один механизм дегидроконденсации органилсиланов в присутствии диметилциркона, используя в качестве модельной реакции автоконденсацию 1,2,3-триметилтрисилана и смеси диастереомеров 1,2,3,4-тетраметилтетрасилана. Превращение этих олигомеров нельзя объяснить с позиции механизма Харрода,<sup>87,89</sup> поскольку при  $\alpha$ -элиминировании должен выделяться  $\text{CH}_4$ .

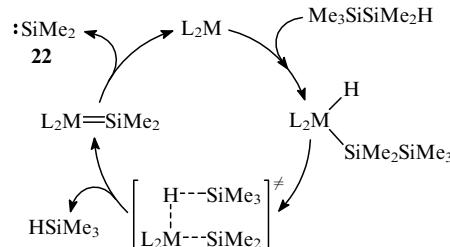
В качестве промежуточного продукта реакции дегидроконденсации  $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{H}$  и  $\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{H}$  в присутствии  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  предложен диметилсилilen  $\text{Me}_2\text{Si}$ : (22, схема 4). Он образуется в результате  $\beta$ -элиминирования из промежуточного сильного комплекса металла **23**. Этот процесс не является классическим элиминированием органического заместителя, находящегося в  $\beta$ -положении к атому металла. Скорее его можно рассматривать как  $\beta$ -связывание при расщеплении четырехцентрового переходного состояния с элиминированием возникающего остатка — так называемое элиминирование  $\beta$ -связи (схема 4, *a,b*). Образующийся диметилсилilen может внедряться как в связь Si—H (схема 4, *c*), так и в связь Si—Si (схема 4, *d*) исходного пентаметилдисилана с образованием гептаметилтрисилана **24**.

Схема 4

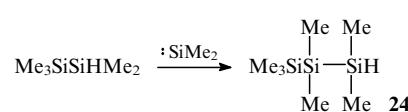
Путь *a*. Образование активной каталитической частицы  $\text{L}_2\text{M}$



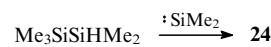
Путь *b*. Дегидроконденсация



Путь *c*. Внедрение силилена в связь Si—H



Путь *d*. Внедрение силилена в связь Si—Si



Возможны два пути дегидроконденсации диорганилдисиланов и высших силанов: метатезис  $\sigma$ -связи, приводящий к образованию полимеров линейного строения с выделением  $H_2$  (схема 5, путь *a*) или  $\beta$ -элиминирование с выделением  $MeSiH_3$  (схема 5, путь *b*) с образованием полимера разветвленного строения.

Путь *a*. Линейный метатезис  $\sigma$ -связи  $H(MeHSi)_3H$

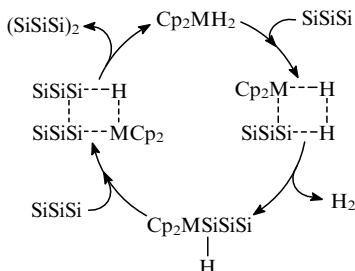
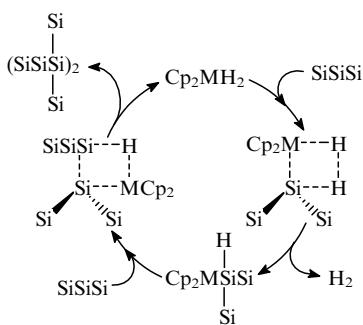


Схема 5

Путь *b*. Разветвленный метатезис  $\sigma$ -связи  $H(MeHSi)_3H$



Рассмотрев приведенные механизмы катализической дегидроконденсации органилсиланов, мы полагаем, что наиболее вероятен механизм, предложенный Тилли,<sup>46</sup> основанный как на кинетических данных, так и на идентификации промежуточных продуктов реакции. Механизм, предложенный Хенгге,<sup>172</sup> привлекает внимание тем, что включает новый тип реакции элиминирования — элиминирование  $\beta$ -связи.

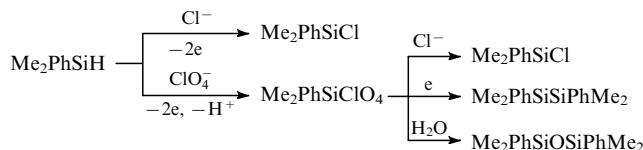
### III. Электрохимическая дегидроконденсация органилгидросиланов

Для синтеза разнообразных кремнийорганических соединений, в том числе функционально замещенных, используют электрохимические реакции.<sup>173</sup> Разработаны методы катодного электровосстановления органилхлорсиланов с образованием замещенных дисиланов,<sup>174–177</sup> олиго- и полисиланов.<sup>178–182</sup> Органилхлорсиланы восстанавливаются с трудом, поэтому в катодных процессах с их участием, как правило, необходима предварительная электрогенерация карбанионов (или других нуклеофилов), которые затем замещают связанный с кремнием атом хлора.<sup>173</sup> Большинство катодных реакций на основе органилхлорсиланов являются вариантами этого процесса.

Анодные реакции кремнийорганических соединений более разнообразны, хотя и менее изучены, чем катодные процессы восстановления.<sup>173, 183–186</sup>

Исследовано электроокисление моно-, ди- и триорганилсиланов  $RSiH_3$  ( $R = Ph, n-C_6H_{13}$ ),  $R^1R^2SiH_2$  ( $R^1, R^2 = Me, Ph$ ) и  $R_3SiH$  ( $R = Et, EtO$ ) на металлических (Pt, Au, Hg)<sup>187–190</sup> и неметаллическом (стеклоуглеродном)<sup>191</sup> электродах. Реакции проводили в ацетонитриле в присутствии  $Bu_4NBF_4$  (см.<sup>187–190</sup>) или  $LiClO_4$ .<sup>191</sup> Органилсиланы имеют низкие значения потенциалов окисления на металлических электродах ( $E_{Red/Ox}$  изменяется от  $-0.05$  до  $0.7$  В). Напротив, потенциал окисления диметилфенилсилана на стеклоугле-

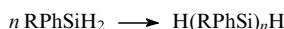
родном электроде достаточно высок ( $E_{Red/Ox} = 2.2$  В). Препартивное электроокисление  $Me_2PhSiH$  в системе DME— $Bu_4NClO_4$  (DME — диметоксиэтан) в присутствии  $CuCl$  или  $CuCl_2$  приводит к смеси соединений, образование которых можно описать следующей схемой:<sup>191</sup>



В зависимости от степени окисления меди и количества пропущенного электрического тока диметилфенилхлорсилан образуется с выходом от 46 до 95%. Выход 1,1,2,2-тетраметил-1,2-дифенилдисилана в этих условиях незначителен. При замене фонового электролита на  $Bu_4NBF_4$  образуется преимущественно диметилфенилфторсилан (выход 90%). По-видимому, в этом случае протекает обменная реакция образовавшегося первоначально  $Me_2PhSiCl$  с  $BF_4^-$  (ср.<sup>180, 192–194</sup>).

Потенциалы окисления исходных мономерных органилсиланов<sup>190</sup> на  $\sim 200$  мВ меньше потенциалов окисления полигорганилсиланов, что препятствует окислению последних с разрывом связи  $Si-Si$ .<sup>173</sup>

При электролизе метилфенил- и дифенилсилана с платиновыми катодом и анодом в системе DME— $Bu_4NBF_4$  в течение 5.3 ч образуются соответствующие олигомеры.<sup>195, 196</sup>

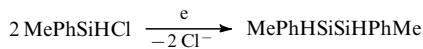


$R = Me: n = 2-6; R = Ph: n = 2-5.$

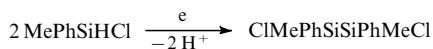
Продукт дегидроконденсации метилфенилсилана с  $M_n = 454$  и коэффициентом молекулярного распределения  $M_w/M_n = 1.05$  по данным ГЖХ является смесь по меньшей мере пяти соединений. Методом масс-спектрометрии в ней идентифицированы 1,2-дифенил-1,2-диметилдисилан ( $n = 2, M = 242$ , выход 10%) и 1,2,3-трифенил-1,2,3-триметилтриксилан ( $n = 3, M = 362$ , выход 14%). Выходы метилфенилолигосиланов с  $n = 4$  и 5 составляют 16 и 6% соответственно.<sup>185</sup> Дифенилсилан (конверсия 38%) в аналогичных условиях превращается главным образом в димер — 1,1,2,2-тетрафенилдисилан — с выходом 23%. Интермедиатами этой анодной реакции, вероятно, являются сильные катион-радикалы, которые затем атакуют соответствующие мономеры или олигомеры с образованием связи  $Si-Si$ .

Полигорганилсиланы типа  $H(RHSi)_n H$  получаются при электролизе органилсиланов  $R^1SiH_3$  ( $R^1 = Alk, Ar, CH_2CH_2R^2$ , где  $R^2$  — перфторалкильная группа) в органическом растворителе, содержащем подходящий электролит. Этим способом с высоким выходом синтезированы ранее неизвестные олиго- и полифторалкилсиланы с  $M = 200-5000$ .<sup>197</sup>

При электролизе органилхлорсиланов  $RSiH_nCl_{3-n}$  ( $n = 1, 2$ ) в системе THF— $Bu_4NBF_4$  в неразделенной ячейке в зависимости от металла электродов получаются два различных продукта конденсации.<sup>198</sup> Электролиз метилфенилхлорсилана с катодом из нержавеющей стали и субкритическим анодом приводит главным образом к 1,2-диметил-1,2-дифенилдисилану, который образуется при катодном восстановлении с элиминированием хлора.

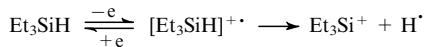


При использовании платиновых электродов процесс катодного восстановления подавляется и доминирует реакция анодного окисления. В этом случае образование связи  $Si-Si$  протекает путем элиминирования протона на аноде.



Катион-радикалы, образующиеся при электрохимическом окислении триорганилсиланов  $R_3SiH$ , идентифицированы в виде аддуктов с тетрацианэтапеном<sup>199</sup> и циклогексеном.<sup>188, 189, 200</sup> Время жизни катион-радикала  $Et_3SiH^{+}$ , зафиксированного методом вращающегося дискового электрода с кольцом, составляет 0.003–0.006 с.<sup>188, 189</sup>

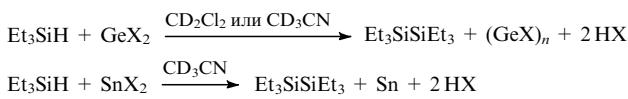
В отсутствие радикальных ловушек эти катион-радикалы распадаются с выбросом атома водорода.



## IV. Другие реакции

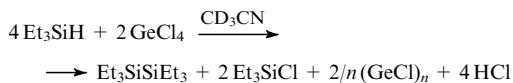
Дегидроконденсация органилсиланов может происходить также под действием ди-*трем*-бутилпероксида.<sup>201–203</sup> Так, при реакции диметилциклопропилсилана с ди-*трем*-бутилпероксидом с небольшим выходом образовался тетраметил-1,2-ди(циклогептол)дисилан,<sup>202</sup> а из диметилфенилсилана получена смесь  $PhMe_2SiSiMe_2H$  (2%),  $PhMe_2SiSiMe_3$  (6%),  $Ph_2MeSiSiMe_3$  (3%) и  $PhMe_2SiSiMe_2Ph$  (3%) с очень незначительным выходом.<sup>203</sup> В заметных количествах (26%) дисилан удалось получить при действии ди-*трем*-бутилпероксида на диметил(2-тиенил)силан.<sup>203</sup>

Недавно обнаружена реакция дегидроконденсации триэтилсилана в гексаэтилдисилан при его взаимодействии с дигалогенидами германия или олова.<sup>204–206</sup>



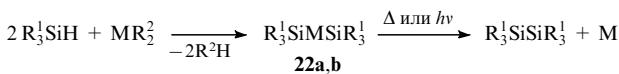
$X = Cl, I$ .

Реакция триэтилсилана с тетрахлоргерманом приводит к смеси гексаэтилдисилана и триэтилхлорсилана в соотношении 1 : 3.<sup>204, 205</sup>



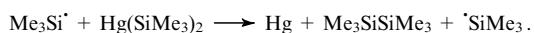
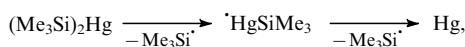
Реакции дихлорида германия с  $Et_3SiH$  легко протекают в более или менее полярных растворителях ( $CD_3CN$  и  $CD_2Cl_2$ ), но не идут в неполярных ( $C_6D_6$ ). Тетрахлоргерман реагирует с  $Et_3SiH$  только в полярном растворителе ( $CD_3CN$ ). Предполагается, что ключевой стадией этих реакций является перенос электрона с образованием ион-радикальных пар  $[Et_3SiH^{+}\cdot GeCl_2^-]$  и  $[Et_3SiH^{+}\cdot GeCl_4^-]$  соответственно.

Термический и фотохимический распад бис(триорганилсилил)ртути и -кадмия **22a,b** можно рассматривать как двухстадийный метод дегидроконденсации триорганилсиланов в гексаорганилдисиланы.<sup>207–212</sup> Соединения **22a,b** получают взаимодействием триорганилсиланов с диалкилпроизводными ртути и кадмия.<sup>207, 209, 213</sup>



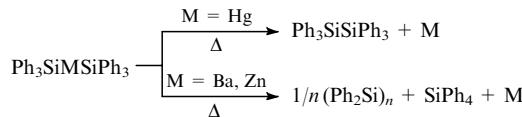
$M = Hg$  (**a**),  $Cd$  (**b**).

Реакция протекает по радикальному механизму с промежуточным образованием радикалов  $R_3Si^\cdot$  (см.<sup>214–217</sup>). Последние могут не только рекомбинировать, но и взаимодействовать с растворителем (особенно в фотохимическом процессе).<sup>213, 218–220</sup>



Термолиз бис(трифенилсилил)ртути, -цинка и -бария протекает с выделением свободного металла.<sup>210</sup> Из ртут-

ного производного образуется гексафенилдисилан, а из соединений бария и цинка — тетрафенилсилан и дифенилсилан, который далее олигомеризуется.<sup>212</sup>



Бис(метилдихлорсилил)- и бис(диметилхлорсилил)ртути, полученные УФ-облучением смеси бис(триметилсилилметил)ртути и метилдихлор- или диметилхлорсиланов соответственно, спонтанно разлагаются выше  $-79^\circ C$  с выделением ртути и образованием замещенных дисиланов.<sup>212</sup>

## V. Заключение

Таким образом, реакция дегидроконденсации кремнийорганических соединений, содержащих связи  $Si-H$ , является перспективным методом получения линейных и циклических олиго- и полиорганилсиланов  $H(R^1R^2Si)_nH$  и  $-(SiR^1R^2)_n-$ , которые находят применение в качестве предшественников керамик, полупроводников, фотрезистов, фотоинициаторов полимеризации алканов и т.д.

Самыми эффективными катализаторами дегидроконденсации являются металлоцены IVB группы  $Cp_2ML_2$  ( $M = Ti, Zr, Hf; L = H, Alk, OAlk, Ar, Hal$ ) и их бинарные системы с такими промоторами, как литийалкилы, триорганилфосфофены, алюминий и др. Они позволяют получать полисиланы линейного и циклического строения в сравнительно мягких условиях. Каталитическая активность металлоценов в зависимости от природы центрального атома металла падает в ряду  $Zr > Ti \gg Hf$ . При использовании гетероядерных металлоценов моносиланы  $RSiH_3$  более активны, чем диорганилсиланы  $R_2SiH_2$ , а триорганилсиланы  $R_3SiH$  в реакцию дегидроконденсации не вступают.

Что касается механизма реакции дегидроконденсации, то, очевидно, он нетривиален и сложен. Дальнейшие исследования, по-видимому, будут направлены на выяснение деталей механизма, чтобы выработать подход к подбору катализаторов с целью повышения селективности процесса получения полисиланов заданного строения.

## Литература

- М.Г.Воронков, В.Б.Пухнаревич. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1056 (1982)
- Э.Я.Лукевич, М.Г.Воронков. *Гидросилирование, гидрогермелирование и гидростаннилирование*. Изд-во АН ЛатвССР, Рига, 1964
- E.Lukevics, M.G.Voronkov. *Organic Insertion Reactions of Group IVB Elements*. Consultants Bureau, New York, 1966
- E.Lukevics, Z.V.Belyakova, M.G.Pomerantseva, M.G.Voronkov. *J. Organomet. Chem. Library*, 5, 1 (1977)
- T.Hiyama, T.Kusumoto. In *Comprehensive Organic Synthesis*. Vol. 8. (Ed. B.M.Trost). Pergamon Press, Oxford, 1991. P. 763
- B.Marciniac, J.Gulinski, W.Urbaniak, Z.Kornetka. In *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*. (Ed. B.Marciniac). Pergamon Press, Oxford, 1992
- В.Б.Пухнаревич, Э.Лукевич, Л.И.Копылова, М.Г.Воронков. *Перспективы гидросилирования*. Зинатне, Рига, 1992
- L.N.Lewis, J.Stein, K.A.Smith, R.P.Messmer, D.G.Legrand, R.A.Scott. In *Progress in Organosilicon Chemistry*. Gordon and Breach, New York, 1995. P. 263
- Э.Лукевич, М.Дзинтара. *Алкоголиз гидросиланов*. Зинатне, Рига, 1985
- E.Lukevics, M.Dzintara. *J. Organomet. Chem.*, 295, 265 (1985)
- J.Y.Corey. In *Advances in Silicon Chemistry*. Vol. 1. Academic Press, New York, 1991. P. 327
- Th.C.Bedard, J.Y.Corey. *J. Organomet. Chem.*, 428, 315 (1992)

13. H.Matsumoto. *Organomet. News*, (2), 34 (1995); *Chem. Abstr.*, **127**, 51016 (1997)
14. K.Kim, K.-D.Kim. *Kobunja Kwahak Kwa Kisul*, **8**, 269 (1997); *Chem. Abstr.*, **127**, 109203 (1997)
15. C.Lorenz, U.Schubert. *Chem. Ber.*, **128**, 1267 (1995)
16. S.Xin, J.F.Harrod. *J. Organomet. Chem.*, **499**, 181 (1995)
17. B.T.Gregg, A.R.Cutler. *Organometallics*, **13**, 1039 (1994)
18. H.K.Скворцов, Л.Н.Бурова, А.Е.Трофимов, Е.Б.Васильева, В.О.Рейхсфельд. *Журн. общ. химии*, **60**, 1087 (1990)
19. Н.А.Ласица. Дис. канд. хим. наук. СПб. технол. ин-т, С.-Петербург, 1993
20. Г.Г.Жигарева, Л.С.Подвисоцкая. *Журн. общ. химии*, **64**, 619 (1994)
21. Y.Tanabe, H.Okumura, A.Maeda, M.Murakami. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 8413 (1994)
22. Z.Zhang, Z.Xia. *Youji Huaxue*, **13**, 63 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 49436 (1993)
23. Z.Zhang, Z.Xia. *Cuihua Xuebao*, **16**, 131 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 286149 (1995)
24. J.F.Harrod. In *Progress in Catalysis*. (Eds K.J.Smith, E.C.Sanford). Elsevier, Amsterdam, 1992. P. 147
25. H.Q.Liu, J.F.Harrod. *Organometallics*, **11**, 822 (1992)
26. M.Scarlete, J.He, J.F.Harrod, I.S.Butler. *NATO ASI Ser., Ser. E*, **297**, 125 (1995); *Chem. Abstr.*, **125**, 426549 (1996)
27. J.He, H.Q.Liu, J.F.Harrod, R.Hynes. *Organometallics*, **13**, 336 (1994)
28. D.Albanese, D.Landini, M.Penso. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 8865 (1995)
29. M.P.Sibi, J.W.Christensen. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 6213 (1995)
30. Y.B.Baruah, K.Osakada, T.Yamamoto. *J. Mol. Catal.*, **A101**, 17 (1995)
31. R.J.P.Coriu, J.J.E.Moreau, H.Praet. *J. Organomet. Chem.*, **376**, C39 (1989)
32. R.J.P.Coriu, J.J.E.Moreau, H.Praet. *Organometallics*, **9**, 2086 (1990)
33. M.G.Voronkov, N.I.Ushakova, I.I.Tsykhanskaya, V.B.Pukhnarevich. *J. Organomet. Chem.*, **264**, 39 (1984)
34. М.Г.Воронков, В.Б.Пухнаревич, Н.И.Ушакова, И.И.Цыханская, А.И.Албанов, В.Ю.Витковский. *Журн. общ. химии*, **55**, 94 (1985)
35. Y.Seki, K.Takeshita, K.Kawamoto. *J. Organomet. Chem.*, **369**, 117 (1989)
36. J.Y.Corey, X.-H.Zhu. *Organometallics*, **11**, 672 (1992)
37. M.L.Christ, S.Sabo-Etienne, B.Chaudret. *Organometallics*, **14**, 1082 (1995)
38. R.Takeuchi, H.Yasue. *Organometallics*, **15**, 2098 (1996)
39. A.M.LaPointe, F.C.Rix, M.Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 906 (1997)
40. R.Walsh. *Acc. Chem. Res.*, **14**, 246 (1981)
41. S.Patai. In *The Chemistry of Functional Group. The Chemistry of Organic Silicon Compounds. Vol. 2. Pt. 3*. (Eds Z.Rappoport, J.Apeloig). Wiley, New York, 1998. P. 2177
42. T.D.Tilley. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, New York, 1989. P. 1415
43. Ph.Roux, J.-P.Pillot, M.Biro, J.Dunogues, P.Lapouyade. *J. Organomet. Chem.*, **499**, 199 (1995)
44. H.-G.Woo, S.-Y.Kim, M.-K.Han, E.J.Cho, I.N.Jung. *Organometallics*, **14**, 2415 (1995)
45. H.-G.Woo, S.-J.Song, H.You, E.J.Cho, I.N.Jung. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 475 (1996); *Chem. Abstr.*, **125**, 34228 (1996)
46. H.-G.Woo, T.D.Tilley. In *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*. (Eds D.R.Uhlmann, D.R.Uhlrich). Wiley, New York, 1992. P. 651
47. V.K.Dioumaev, J.F.Harrod. *Organometallics*, **13**, 1548 (1994)
48. T.Imori, T.D.Tilley. *Polyhedron*, **13**, 2231 (1994)
49. T.Nakano, H.Nakamura, Y.Nagai. *Chem. Lett.*, 83 (1989)
50. M.J.Morris, V.E.McGrath, S.Norris, W.G.Stibbs, R.J.P.Emsley, J.H.Sharp. In *Proceedings of the 11th European Conference on Advances Materials Processes. Vol. 3*. 1992. P. 259; *Chem. Abstr.*, **119**, 97791 (1993)
51. *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*. (Eds R.West, L.L.Hench, D.R.Ulrich). Wiley-Interscience, New York, 1984
52. J.P.Wesson, T.C.Williams. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 65 (1981)
53. C.L.Schilling, J.P.Wesson, T.C.Williams. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 912 (1983)
54. R.West, L.D.David, P.J.Djurovich, H.Yu. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 899 (1983)
55. P.S.Yajima. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 893; 903 (1983)
56. K.W.Wynne, R.W.Rise. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **14**, 297 (1984)
57. S.Yajima, J.Hayashi, M.Omori. *Nature (London)*, **261**, 683 (1976)
58. K.S.Mazdiyashi, R.West, L.D.David. *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 504 (1978)
59. S.Yajima. *Trans. Jpn. Soc. Compos. Mater.*, **3**, 6 (1977); *Chem. Abstr.*, **89**, 130854 (1978)
60. S.Yajima, J.Hayashi, M.Omori, K.Okamura. *Chem. Lett.*, 931, (1975)
61. Y.Hasegawa, K.Okamura. *J. Mat. Sci.*, **20**, 321 (1985)
62. Y.Mu, J.F.Harrod. *Inorganic and Organometallic Polymers and Oligomers*. (Eds J.F.Harrod, R.M.Lainet). Kluwer Academic, Dordrecht, 1991. P. 23
63. Y.Mu, R.M.Lainet, J.F.Harrod. *Appl. Organomet. Chem.*, **8**, 95 (1994)
64. D.Seyforth. *NATO ASI Ser., Ser. E, Appl. Sci.*, **141**, 133 (1988)
65. J.P.Banovetz, H.Suzuki, R.M.Waymouth. *Organometallics*, **12**, 4700 (1993)
66. R.G.Kepler, J.M.Ziegler, L.A.Harra, S.R.Kurtz. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **28**, 362 (1983)
67. R.West, L.D.David, P.I.Djurovich, K.L.Stearley, K.S.V.Srinivasan, H.Yu. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7352 (1981)
68. J.F.Harrod, Y.Mu, E.Samuel. *Polyhedron*, **10**, 1239 (1991)
69. Пат. 07247437 Япония; *Chem. Abstr.*, **124**, 13308 (1996)
70. J.M.Ziegler, L.A.Harra, A.W.Johnson. *Proc. SPIE-Adv. Resist. Technol.*, **539**, 166 (1985)
71. D.C.Hofer, R.D.Miller, G.C.Wilson. *Proc. SPIE-Adv. Resist. Technol.*, **469**, 108 (1984)
72. P.Trefonas III, R.West, R.D.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 72737 (1985)
73. R.West. *J. Organomet. Chem.*, **300**, 327 (1986)
74. L.A.Harra, J.M.Ziegler. *Macromolecules*, **20**, 601 (1987)
75. J.V.Beach, D.A.Loy, Yu-L.Hsiao, R.M.Waymouth. In *Proceedings of the XXVIIth Organosilicon Symposium*. University of Florida, Gainesville, FL, 1995. P-64
76. P.Trefonas, R.West, R.D.Miller, D.Hofer. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 823 (1983)
77. S.J.Holder, R.G.Jones, J.J.Murphy. *J. Mater. Chem.*, **7**, 1701 (1997)
78. T.Ziegler, E.Folga. *J. Organomet. Chem.*, **478**, 57 (1994)
79. Пат. 0532785 Япония; *Chem. Abstr.*, **119**, 73370 (1993)
80. T.Sakakura, H.J.Lautehschlager, M.Nakajima, M.Tanaka. *Chem. Lett.*, 913 (1991)
81. C.M.Forsyth, S.P.Nolan, T.J.Marks. *Organometallics*, **10**, 2543 (1991)
82. C.Aitken, J.-P.Barry, F.Gauvin, J.F.Harrod, A.Malek, D.Rousseau. *Organometallics*, **8**, 1732 (1989)
83. Пат. 4110917 Германия; *Chem. Abstr.*, **118**, 255522 (1993)
84. E.Hengge, M.Weinberger, Ch.Jammegg. *J. Organomet. Chem.*, **410**, C1 (1991)
85. E.Hengge, M.Weinberger. *J. Organomet. Chem.*, **433**, 21 (1992)
86. E.Samuel, J.F.Harrod. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1859 (1984)
87. C.Aitken, J.F.Harrod, E.Samuel. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4059 (1986)
88. C.Aitken, J.F.Harrod, E.Samuel. *J. Organomet. Chem.*, **279**, C11 (1985)
89. C.Aitken, J.F.Harrod, E.Samuel. *Can. J. Chem.*, **64**, 1677 (1986)
90. F.Gauvin, J.F.Harrod. *Can. J. Chem.*, **68**, 1638 (1990)
91. Y.Mu, C.Aitken, B.Cote, J.F.Harrod, E.Samuel. *Can. J. Chem.*, **69**, 264 (1991)
92. J.F.Harrod. *NATO ASI Ser., Ser. E, (Inorg. Organomet. Polym. Spec. Prop.)*, **206**, 87 (1992); *Chem. Abstr.*, **118**, 7409 (1993)
93. C.Aitken, J.Harrod, U.S.Gill. *Can. J. Chem.*, **65**, 1804 (1987)
94. J.F.Harrod, Y.Mu, E.Samuel. *Can. J. Chem.*, **70**, 2980 (1992)
95. V.K.Dioumaev, J.F.Harrod. *Organometallics*, **15**, 3859 (1996)
96. V.K.Dioumaev, J.F.Harrod. *J. Organomet. Chem.*, **521**, 133 (1996)
97. E.Samuel, Y.Mu, J.F.Harrod, Y.Dromzee, Y.Jeannin. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3435 (1990)

98. H.-G.Woo, J.F.Harrod, J.Henique, E.Samuel. *Organometallics*, **12**, 2883 (1993)
99. Sh.Xin, H.-G.Woo, J.F.Harrod, E.Samuel, A.-M.Lebis. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5307 (1997)
100. J.F.Harrod, S.S.Yun. *Organometallics*, **6**, 1381 (1987)
101. R.West, A.R.Wolff, D.J.Peterson. *J. Rad. Curing*, **13**, 35 (1986)
102. R.B.Ganey, J.H.Gaul Jr., T.K.Hilty. *Organometallics*, **2**, 859 (1983)
103. R.D.Miller, E.J.Ginsburg, D.Thompson. *Polym. J. (Tokyo)*, **25**, 807 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 203947 (1993)
104. R.G.Jones, R.E.Benfield, R.H.Gragg, Ph.J.Evans, A.C.Swain. *Polymer*, **35**, 4924 (1994)
105. R.D.Miller, P.K.Jenkner. *Macromolecules*, **27**, 5921 (1994); *Chem. Abstr.*, **121**, 180283 (1994)
106. Z.Pawelec, W.Wojnowski. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **5**, 163 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 144806 (1995)
107. W.Koll, K.Hassler. In *Proceedings of Organosilicon Symposium*. University of Florida, Gainesville, FL, 1995. P-34
108. I.Ojima, S.Inaba, T.Kogure, Y.Nagai. *J. Organomet. Chem.*, **55**, C7 (1973)
109. K.A.Brown-Wensley. *Organometallics*, **6**, 1590 (1987)
110. Пат. 07300529 Япония; *Chem. Abstr.*, **124**, 177277 (1996)
111. H.Li, I.S.Butler, J.F.Harrod. *Organometallics*, **12**, 4553 (1993)
112. L.S.Chang, J.Y.Corey. *Organometallics*, **8**, 1885 (1989)
113. J.Y.Corey, X.-H.Zhu, T.C.Bedard, L.D.Lange. *Organometallics*, **10**, 924 (1991)
114. P.Jutzi, T.Redeker, B.Neumann, H.-G.Stammmer. *Organometallics*, **15**, 4153 (1996)
115. Пат. 05262879 Япония; *Chem. Abstr.*, **120**, 165302 (1994)
116. E.Hengge, M.Weinberger. *J. Organomet. Chem.*, **441**, 397 (1992)
117. T.Sakakura, R.Le.Lagadec, M.Tanaka. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1067 (1996); *Chem. Abstr.*, **126**, 118007 (1997)
118. Пат. 08208843 Япония; *Chem. Abstr.*, **125**, 276906 (1996)
119. S.Bourg, R.J.P.Coriu, M.Enders, J.J.E.Moreau. *Organometallics*, **14**, 564 (1995)
120. P.Jutzi, T.Redeker, B.Neumann, H.-G.Stammmer. *Chem. Ber.*, **129**, 1509 (1996)
121. Пат. 07252363 Япония; *Chem. Abstr.*, **124**, 88253 (1996)
122. R.J.P.Coriu, M.Enders, S.Huille, J.J.E.Moreau. *Chem. Mater.*, **6**, 15 (1994)
123. H.Li, F.Gauvin, J.F.Harrod. *Organometallics*, **12**, 575 (1993)
124. J.P.Banovetz, Y.-L.Hsiao, R.M.Waymouth. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2540 (1993)
125. J.P.Banovetz, K.M.Stein, R.M.Waymouth. *Organometallics*, **10**, 3430 (1991)
126. WO PCT 9702322; *Chem. Abstr.*, **126**, 186889 (1997)
127. J.Y.Corey, X.-H.Zhu. *J. Organomet. Chem.*, **439**, 1 (1992)
128. R.M.Shaltout, J.Y.Corey. In *Proceedings of the XXVIIIth Organosilicon Symposium*. University of Florida, Gainesville, FL, 1995. P-24
129. J.Y.Corey, J.L.Huhmann, R.M.Shaltout, D.M.Kraichely. In *Progress in Organosilicon Chemistry. Vol. 10*. (Eds B.Marciniak, J.Czochnowski). Basel, 1995. P. 387
130. J.Y.Corey, S.M.Rooney. *J. Organomet. Chem.*, **521**, 75 (1996)
131. N.Choi, S.Onozawa, T.Sakakura, M.Tanaka. *Organometallics*, **16**, 2765 (1997)
132. N.Choi, S.Onozawa, T.Sakakura, M.Tanaka. In *Proceedings of the 11th International Symposium on Organosilicon Chemistry. Vol. 2*. Universite Montpellier, Montpellier, 1996. PB 12
133. J.Y.Corey, S.M.Rooney. In *Proceedings of the 11th International Symposium on Organosilicon Chemistry. Vol. 2*. Universite Montpellier, Montpellier, 1996. PA 95
134. S.M.Rouney, J.Y.Corey. In *Proceedings of the XXVIIIth Organosilicon Symposium*. University of Florida, Gainesville, FL, 1995. P-23
135. F.Lunzer, Ch.Marschuer, E.Hengge. In *Proceedings of the 11th International Symposium on Organosilicon Chemistry. Vol. 2*. Universite Montpellier, Montpellier, 1996. PA 85
136. T.D.Tilley. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 22 (1993)
137. R.F.Jordan, C.S.Bajgur, R.Willett, B.Scott. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7410 (1986)
138. Пат. 551771 Европа; *Chem. Abstr.*, **120**, 108031 (1994)
139. Пат. 04334551 Япония; *Chem. Abstr.*, **119**, 96399 (1993)
140. H.-G.Woo, J.F.Walzer, T.D.Tilley. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7047 (1992)
141. H.-G.Woo, T.D.Tilley. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3757 (1989)
142. H.-G.Woo, T.D.Tilley. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8043 (1989)
143. T.Imori, R.H.Heyn, T.D.Tilley, A.L.Rheingold. *J. Organomet. Chem.*, **493**, 83 (1995)
144. R.M.Shaltout, J.Y.Corey. *Tetrahedron*, **51**, 4309 (1995)
145. R.M.Shaltout, J.Y.Corey, N.P.Rath. *J. Organomet. Chem.*, **503**, 205 (1995)
146. J.L.Huhmann, J.Y.Corey, N.P.Rath. In *Proceedings of the XXVIIIth Organosilicon Symposium*. University of Florida, Gainesville, FL, 1995. P. 21
147. E.Hengge, P.Gspaltl. *J. Organomet. Chem.*, **521**, 145 (1996)
148. N.Peulecke, P.Kosse, A.Ohoff, W.Baumann, U.Rosenthal. In *Proceedings of the 11th International Symposium on Organosilicon Chemistry. Vol. 2*. Universite Montpellier, Montpellier, 1996. PB 53
149. N.Peulecke, D.Thomas, W.Baumann, Ch.Fischer, U.Rosenthal. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6655 (1997)
150. T.Imori, H.-G.Woo, J.F.Walzer, T.D.Tilley. *Chem. Mater.*, **5**, 1487 (1993)
151. R.M.Shaltout, J.Y.Corey. *Main Group Chem.*, **1**, 115 (1995)
152. Sh.Xin. Ph.D.Thesis. Diss. Abstr. Int., **57**, 2561 (1996); *Chem. Abstr.*, **125**, 222047 (1996)
153. J.A.Even. In *Catalytic Polymerization of Olefins*. (Eds T.Keil, K.Soga). Wiley, New York, 1986. P. 271
154. J.A.Even, R.L.Jones, A.Razavi. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988)
155. T.D.Tilley, H.-G.Woo. *Polym. Prepr.*, **31**, 228 (1990)
156. K.Yamamoto, H.Okinoshima, M.Kumada. *J. Organomet. Chem.*, **23**, C7 (1970)
157. M.Kumada. *J. Organomet. Chem.*, **500**, 195 (1995)
158. K.Yamamoto, H.Okinoshima, M.Kumada. *J. Organomet. Chem.*, **27**, C31 (1971)
159. Bh.P.S.Chauhan, T.Shimizu, M.Tanaka. *Chem. Lett.*, 785 (1997)
160. M.Tanaka, T.Kobayashi, T.Hayashi, T.Sakakura. *Appl. Organomet. Chem.*, **2**, 91 (1988)
161. J.Y.Corey, L.S.Chang, E.R.Corey. *Organometallics*, **6**, 1595 (1987)
162. M.F.Lappert, R.K.Maskell. *J. Organomet. Chem.*, **264**, 217 (1984)
163. Пат. 05209056 Япония; *Chem. Abstr.*, **120**, 55345 (1994)
164. T.Sakakura, O.Kumberger, R.P.Tan, M.-P.Arthur, M.Tanaka. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 193 (1995)
165. Пат. 06256526 Япония; *Chem. Abstr.*, **122**, 161773 (1995)
166. C.Zybill, D.L.Wilkinson, G.Müller. *Angew. Chem.*, **100**, 574 (1988)
167. T.H.N.Huy, F.Mathey. *Organometallics*, **6**, 207 (1987)
168. D.M.Roddick, R.H.Heyn, T.D.Tilley. *Organometallics*, **8**, 324 (1989)
169. T.D.Tilley. *Commun. Inorg. Chem.*, **10**, 37 (1990)
170. M.E.Thompson, S.M.Baxter, A.R.Bulls, B.J.Burger, M.C.Nolan, B.D.Santarsiero, W.P.Schaefer, J.E.Bercaw. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 203 (1987)
171. K.H.den Haan, Y.Wielstra, J.H.Teuben. *Organometallics*, **6**, 2053 (1987)
172. E.Hengge, M.Weinberger. *J. Organomet. Chem.*, **443**, 167 (1993)
173. В.В.Жуков. *Успехи химии*, **66**, 564 (1997)
174. E.Hengge, H.Firgo. *J. Organomet. Chem.*, **212**, 155 (1981)
175. T.Shono, S.Kashimura, M.Ishifune, R.Nishida. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1160 (1990)
176. A.Kunai, T.Kawakami, E.Toyoda, M.Ishikawa. *Organometallics*, **10**, 893 (1991)
177. A.Kunai, T.Kawakami, E.Toyoda, M.Ishikawa. *Organometallics*, **10**, 2001 (1991)
178. M.Bordeau, C.Biran, M.P.Leger-Lambert, F.Sparau, D.Deffieux. In *Inorganic, Organometallic Polymers II. Advanced Materials, Intermediates*. (Eds P. Wisian-Nelson, H.R.Allcock, K.J.Wynne). American Chemical Society, Washington, 1994. P. 18
179. T.Shono. *Kino Zairyo*, **12**, 15 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 7964 (1992)
180. A.Kunai, E.Toyoda, T.Kawakami, M.Ishikawa. *Electrochem. Acta*, **39**, 2089 (1994)
181. A.Watanabe, K.Komatsubara, M.Matsuda, Y.Yoshida, S.Tagawa. *J. Polym. Sci. Technol.*, **5**, 545 (1992)
182. S.Kachimura, M.Ishifune, H.-B.Bu, M.Takebayashi, S.Kitajima, D.Yoshihara, R.Nishida, Sh.-i.Kawasaki, H.Murase, T.Shono. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 4607 (1997)
183. С.Г.Майрановский. *Успехи химии*, **45**, 604 (1976)
184. Ю.М.Каргин, В.В.Жуков, Ю.Г.Будникова, Д.С.Фаттахова. *Электрохимия*, **28**, 615 (1992)
185. J.Yoshida. *Kagaku to Kogyo (Osaka)*, **67**, 151 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 72640 (1993)

186. J.Yoshida. *Top. Curr. Chem.*, **170**, 39 (1994); *Chem. Abstr.*, **125**, 58557 (1996)
187. Н.Т.Берберова, О.Ю.Охлобыстин. *Журн. общ. химии*, **51**, 244 (1981)
188. А.А.Хапичева, Н.Т.Берберова, Е.С.Климов, О.Ю.Охлобыстин. *Журн. общ. химии*, **55**, 1533 (1985)
189. Н.Т.Берберова. Дис. д-ра хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону. 1991
190. Y.Kimata, H.Suzuki, S.Satoh, A.Kuriyama. *Organometallics*, **14**, 2506 (1995)
191. A.Kunai, T.Kawakami, E.Toyoda, T.Sakurai, M.Ishikawa. *Chem. Lett.*, 1945 (1993)
192. C.Duprat. Ph. D. Thesis. University Bordeaux I, Bordeaux, 1995
193. A.Kunai, E.Toyoda, T.Kawakami, M.Ishikawa. *Organometallics*, **11**, 2899 (1992)
194. G.K.S.Prakash, H.A.Buchholz, D.Deffieux, G.A.Olah. *Synlett*, 819 (1994)
195. Пат. 06100696 Япония; *Chem. Abstr.*, **121**, 180523 (1994)
196. Y.Kimata, H.Suzuki, Sh.Satoh, A.Kuriyama. *Chem. Lett.*, 1163 (1994)
197. Пат. 0849088 Япония; *Chem. Abstr.*, **124**, 273117 (1996)
198. S.Graschy, Ch.Groger, E.Hengge. In *Proceeding of the XXVIII Organosilicon Symposium*. University of Florida, Gainesville, FL, 1995. P-37
199. R.J.Klinger, K.Mochida, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6626 (1979)
200. О.Ю.Охлобыстин, Н.Т.Берберова. *Докл. АН*, **332**, 599 (1993)
201. R.A.Jackson, C.J.Rhodes. *J. Organomet. Chem.*, **336**, 45 (1987)
202. H.Sakurai, A.Hosomi, M.Kumada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 1551 (1967)
203. Э.Лукевич, О.А.Пудова, Л.И.Борисова, В.Н.Геворгян. *Изв. АН Латвийской ССР. Сер. хим.*, 597 (1989)
204. К.С.Носов. Дис. канд. хим. наук. ИОХ РАН, Москва, 1997
205. K.S.Nosov, A.V.Lalov, M.P.Egorov, O.M.Nefedov. In *Proceedings of the 9th IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis*. Goettingen, 1997. P. 400
206. K.S.Nosov, A.V.Lalov, M.P.Egorov, O.M.Nefedov. In *Proceedings of the 9th IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis*. Goettingen, 1997. P. 399
207. Н.С.Вязанкин, О.А.Круглая. *Успехи химии*, **35**, 1388 (1966)
208. Н.С.Вязанкин, О.А.Круглая, Г.А.Разуваев, Г.С.Семчикова. *Докл. АН СССР*, **166**, 99 (1966)
209. М.Г.Воронков, Н.Ф.Чернов. *Успехи химии*, **48**, 1804 (1979)
210. Э.Виберг, О.Штексер, Х.-Я.Андрашек, Л.Крейцбихлер, Э.Штаде. *Успехи химии*, **34**, 703 (1965)
211. G.A.Marano, A.G.MacDiarmid. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **5**, 621 (1969)
212. C.R.Bettler, J.C.Sendra, G.Urry. *Inorg. Chem.*, **9**, 1060 (1970)
213. Н.С.Вязанкин, Г.А.Разуваев, Е.Н.Гладышев. *Докл. АН СССР*, **155**, 830 (1964)
214. A.G.Beaumont, C.Eaborn, R.A.Jackson, R.W.Walsingham. *J. Organomet. Chem.*, **5**, 297 (1965)
215. C.Eaborn, R.A.Jackson, M.T.Rahman. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 55 (1972)
216. C.Eaborn, R.A.Jackson, R.W.Walsingham. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 366 (1973)
217. C.Eaborn, R.A.Jackson, D.J.Tune, D.R.M.Walson. *J. Organomet. Chem.*, **63**, 85 (1973)
218. T.N.Mitchell. *Tetrahedron Lett.*, 2281 (1972)
219. T.N.Mitchell. *J. Organomet. Chem.*, **71**, 27 (1974)
220. M.Lehnig, F.Werner, W.P.Neumann. *J. Organomet. Chem.*, **97**, 375 (1975)

## DEHYDROCONDENSATION OF ORGANYLSILANES GIVING Si—Si BONDS

**V.B.Pukhnarevich, M.G.Voronkov, L.I.Kopylova**

*Irkutsk State Pedagogical University*

*6, Ul. Nizhnyaya Naberezhnaya, 664011 Irkutsk, Russian Federation, Fax +7(395)224-0559*

*Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of Russian Academic of Sciences*

*1, Ul. Favorskogo, 664033 Irkutsk, Russian Federation, Fax +7(395)235-6046*

The data on catalytic dehydrocondensation of organylsilanes giving Si—Si bonds are systematised and generalised. The mechanism and general features (the influence of the nature of the reactants and the catalyst, the solvent, and the reaction conditions) of these reactions catalysed by transition metal cyclopentadienyl complexes are considered. Electrochemical and other methods of dehydrocondensation of organylsilanes are discussed.

Bibliography — 220 references.

Received 8th December 1998