

Трис(триметилсилил)силильная группа в органической, координационной и металлоорганической химии

А.Н.Корнев

Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49, факс (831) 212–7497

Обобщены и систематизированы литературные данные по синтезу, реакционной способности и использованию органических, координационных и металлоорганических соединений, содержащих группу $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$.
Библиография — 230 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1155
II. Пространственные и электронные влияния $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -группы	1155
III. Тетракис(триметилсилил)силан и его реакции	1157
IV. Трис(триметилсилил)силан и его реакции	1157
V. Трис(триметилсилил)силильные производные элементов главных подгрупп	1160
VI. Трис(триметилсилил)силаниды d- и f-элементов	1169
VII. Фотохимические реакции гиперсилильных производных	1173
VIII. Перегруппировки с участием трис(триметилсилил)силильного фрагмента	1175

I. Введение

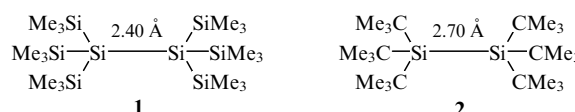
Среди большого разнообразия кремнийорганических заместителей типа R_3Si можно выделить группировки, такие как триалкилсилильные (Me_3Si , Et_3Si , Pr_3Si , Bu_3Si), трифенилсилильная (Ph_3Si), трис(триметилсилил)силильная ($(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$) (в дальнейшем TTS-группа),[†] которые привлекают наибольшее внимание исследователей в самых разных областях химии. Как правило, выбор той или иной группы зависит не только от физико-химических свойств веществ, необходимых для осуществления поставленной цели, но и от коммерческой доступности их предшественников. Еще совсем недавно соединения, содержащие TTS-группу, считались экзотикой. В последнее десятилетие наблюдается значительный прогресс как в методах синтеза, изучении свойств, так и в практическом применении TTS-производных. Накоплен огромный экспериментальный материал, который требует систематизации и обобщения. Помимо этого, в задачу данного обзора входит также обсуждение особенностей TTS-группы, которая заметно выделяется из ряда других объемистых заместителей (Bu_3Si (см.¹), Pr_3Si (см.²), Ph_3Si (см.³)) своей разносторонней реакционной способностью. Это объясняется прежде всего тем, что связь $\text{Si}-\text{Si}$, обладая высокой полярностью, чувствительна к действию как нуклеофильных, так и электрофильных реагентов, а также к окислению. В ряде случаев она способна активироваться атомами переходных металлов. Кроме того, молекулы,

содержащие систему связей $\text{Si}-\text{Si}$, могут служить источником силиленов при воздействии температуры или ультрафиолетового излучения. Таким образом, свойства $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -группы весьма специфичны, и ее функции не ограничиваются лишь использованием в качестве объемистого заместителя или защитной группы.

II. Пространственные и электронные влияния $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -группы

1. Пространственный эффект

Трис(триметилсилил)силильная группа обладает значительным стерическим эффектом, однако меньшим, чем ее ближайший аналог, трис(*tert*-бутил)силильная группа. Из сравнения строения молекул $(\text{Me}_3\text{Si})_6\text{Si}_2$ (**1**) и $(\text{Bu}_3\text{Si})_2$ (**2**) видно, что расстояние между центральными атомами кремния в соединении **1** (2.40 Å) не сильно отличается от среднего нормального значения (2.35 Å), в то время как в молекуле **2** это расстояние составляет 2.70 Å. Тем не менее о стерической перегруженности молекулы **1** свидетельствует тот факт, что некоторые расстояния между атомами углерода, принадлежащим к разным группам $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$, составляют только 3.52 Å, что на 12% меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов двух метильных групп (каждая 2.00 Å).^{3,4}



Для оценки стерического эффекта TTS-группы были использованы различные методы, включая расчетные.⁵ В частности, методом динамического ЯМР был определен барьер

А.Н.Корнев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИМХ РАН. Телефон: (831) 212–6652,
e-mail: akornev@imoc.sinn.ru

Область научных интересов: кремнийорганические соединения, координационная химия, комплексы переходных металлов, фосфоразотистые соединения.

Дата поступления 30 сентября 2003 г.

[†] В иностранной литературе принят термин «гиперсилильная группа», который будет использоваться и в данном обзоре.

вращения мезитильных групп вокруг связи $\text{Mes}-\text{C}$ в соединениях $\text{Mes}_2\text{C}=\text{C}(\text{OH})\text{R}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^i, (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$). Оказалось, что стерический эффект, который оказывает TTS-группа на коалесценцию ароматических протонов, мало отличается от эффекта *трет*-бутильной группы. По данным различных корреляционных и расчетных методов стерическая константа (E_s) TTS-группы колеблется в пределах от -1.46 до -1.6 (см.⁵), что близко к E_s Me_3C -группы (-1.54) и существенно меньше E_s трис(триметилсилил)метильной группы (-3.8), имеющей близкий с TTS-группой ван-дер-ваальсов радиус.⁵ Столь сильное различие в стерических константах обусловлено большей удаленностью TTS-фрагмента от реакционного центра по сравнению с $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ -группой за счет различия в длинах связей $\text{Si}-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{C}$.

2. Электронные эффекты $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -группы

Трис(триметилсилил)силильный заместитель способен в значительной степени стабилизировать основное состояние молекулярных ионов. Из табл. 1 видно, что соединения, содержащие TTS-группу, имеют существенно меньшие потенциалы ионизации, чем их аналоги, что является следствием значительной делокализации положительного заряда в образующихся катион-радикалах.

С изменением потенциалов ионизации согласуется и уменьшение потенциалов полуволн восстановления, измеренных для Me_6Si_2 и $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$ ($+1.400$ и $+1.320 \pm 0.005$ В соответственно),⁷ которое также свидетельствует о несколько большей склонности тетракис(триметилсилил)силана к окислению.

Сравнение констант диссоциации карбоновых кислот (измеренных в 76%-ном этаноле) показало,⁸ что трис(триметилсилил)силанкарбоновая кислота (гиперсилилкарбоновая кислота, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCO}_2\text{H}$) является более слабой кислотой ($\text{pK}_a = 9.33$), чем ее ближайшие аналоги $\text{Me}_3\text{CCO}_2\text{H}$ ($\text{pK}_a = 7.96$) и $\text{Ph}_3\text{SiCO}_2\text{H}$ ($\text{pK}_a = 6.10$). Это свидетельствует о σ -донорном характере TTS-группы.

Трис(триметилсилил)силильный заместитель способен также стабилизировать и отрицательный заряд: в анион-радикале 1,4-бис[трис(триметилсилил)силлил]бензола более половины π -спиновой плотности локализовано на $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ -группах.⁴ Исследование анион-радикала фенил-трис(триметилсилил)силана, $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPh}]^-$, показало, что TTS-группа ведет себя как π -акцептор.⁹

При исследовании сродства к электрону (EA) ряда силильных радикалов выяснилось, что радикал $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^\bullet$ имеет наибольшее значение EA (табл. 2). Увеличение числа триметилсилильных заместителей у центрального атома кремния существенно увеличивает стабильность силициевого аниона.

Известно, что силильные радикалы существуют преимущественно в пирамидальной форме, обладающей значительной конфигурационной устойчивостью.¹² Скорости последующих реакций таких радикалов выше скоростей инверсии. Однако силильные радикалы, в состав которых входит группировка $\text{Si}-\text{Si}$, дают рацемические продукты,¹³ и этот факт согласуется с возрастающим отклонением от планарности в ряду $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^\bullet < (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSi}^\bullet < \text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si}^\bullet < \text{Me}_3\text{Si}^\bullet$.

Таблица 1. Первые потенциалы ионизации (I) некоторых дисиланов и 1,4-производных бензола.⁶

Соединение	I , эВ	Соединение	I , эВ
$\text{F}_3\text{Si}-\text{SiF}_3$	13.20	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{H}$	9.24
$\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$	10.53	$\text{Me}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CMe}_3$	8.30
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3$	8.69	$(\text{Me}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{CMe}_3)_3$	7.45
$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$	8.24	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$	7.37
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$	7.79		

Таблица 2. Сродство к электрону силильных радикалов.

Радикал	EA , ккал·моль ⁻¹	Ссылки
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^\bullet$	46.8	10
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HSi}^\bullet$	44.7	10
$\text{Me}_2\text{HSiMe}_2\text{Si}^\bullet$	32.3	10
$\text{Me}_2\text{HSi}^\bullet$	24.7	11
$\text{Me}_3\text{Si}^\bullet$	22.4	11

Таблица 3. Параметры спектров ЭПР силильных радикалов.

Радикал	a (^{29}Si), Гс	g	Ссылки
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^\bullet$	64	2.0053	15, 16, 17
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSi}^\bullet$	90	2.0045	18
$\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si}^\bullet$	137	2.0037	15, 16
$\text{Me}_3\text{Si}^\bullet$	181	2.0031	15, 16, 19, 20

(см.¹⁴). В том же порядке изменяются константы сверхтонкого взаимодействия a (^{29}Si) в спектрах ЭПР (табл. 3).

Предполагается, что стабильность силильных радикалов в ряду $\text{Me}_3\text{Si}^\bullet < \text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si}^\bullet < (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSi}^\bullet < (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^\bullet$ увеличивается в основном за счет сверхсопряжения со связью $\beta\text{-Si}-\text{C}$.²¹

Наиболее эффективным методом, позволяющим судить о характере фрагмента, соединенного с TTS-группой, и, соответственно, об электронном состоянии самой TTS-группы, является спектроскопия ЯМР ^{29}Si . Значения экспериментально определяемых химических сдвигов изменяются в пределах > 300 м.д. (табл. 4).

Наибольшие отрицательные значения химических сдвигов (сильное поле) характерны для гиперсилилидов щелочных металлов, где на центральном атоме кремния сосредоточен значительный отрицательный заряд. Напротив, химические сдвиги силициевого катиона находятся в слабом поле. При растворении $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в бензоле образуется комплексный ион $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPh}]^+$, имеющий наибольший из известных значений для TTS-группы химический сдвиг ($+111.1$ м.д.). Расчетные значения химических сдвигов для свободных ионов $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^+$ (в газовой фазе) и $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPh}]^+$ составляют $+920.4$ и $+205.8$ м.д. соответственно. Предполагается, что трис(триметилсилил)силициевого ион в бензоле существует как σ -комплекс $\text{R}_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_6^+$ со слабой связью $\text{Si}-\text{C}$ (13.6 ккал·моль⁻¹).²⁸

Вполне естественно, что становление химии производных трис(триметилсилил)силана обусловлено быстрым распространением применения Me_3Si -группы. К моменту получения

Таблица 4. Значения химических сдвигов (δ) в спектрах ЯМР ^{29}Si для центральных атомов кремния в некоторых TTS-производных.

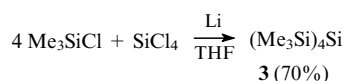
Соединение	δ ($\text{Si}-\text{SiMe}_3$), м.д.	Ссылки
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}$	-195.8	22
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{THF})_3$	-185.4	23
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSnMe}_3$	-136.6	24
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSiMe}_3$	-135.6	22
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSi}(\text{SiMe}_3)_3$	-129.5	22
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$	-115.4	22
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiEt}$	-78.6	22
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiHfCp}^*\text{Cl}_2$ (см. ^a)	-49.77	25
Me_3SiK	-34.4	22, 26
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$	-20.5	22
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	$+111.1$	27
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPh}]^+$ (см. ^b)	$+205.8$	28
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^+$ (см. ^b)	$+920.4$	28

^a Cp* — Me_5C_5 ; ^b расчетные данные.

первых TTS-производных она уже широко использовалась в органическом синтезе для защиты спиртовой и енольной функций.^{29–32} Для синтеза многочисленных элементо- и металлоорганических соединений, содержащих TTS-группу, ключевыми веществами являются тетракис(триметилсилил)-силан и трис(триметилсилил)силан, поэтому целесообразно вначале рассмотреть способы получения и реакционную способность этих соединений.

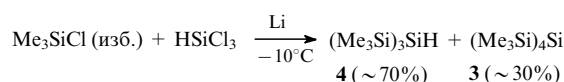
III. Тетракис(триметилсилил)силан и его реакции

Начало изучения трис(триметилсилил)силильной группы относится к 1964 г., когда Гилман и Смит³³ впервые синтезировали тетракис(триметилсилил)силан (**3**) взаимодействием триметилхлорсилана с SiCl_4 в присутствии металлического лития в тетрагидрофуране.



Одновременно с соединением **3** в данной реакции образуется нерастворимый кремнийорганический полимер, что затрудняет выделение целевого продукта.

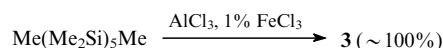
Известно, что тетракис(триметилсилил)силан (**3**) является побочным продуктом в синтезе трис(триметилсилил)силана (**4**),³⁴ однако он часто образуется в существенных количествах за счет обменных процессов нуклеофильной природы (см. раздел V.1.6).



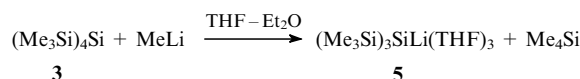
Если данную реакцию проводить при 20°C , то $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$ становится основным продуктом.

Соединение **3** устойчиво на воздухе и обладает высокой термической стабильностью ($T_{\text{пл}} = 319–321^\circ\text{C}$ (в запаянном капилляре), $T_{\text{возг}} > 265^\circ\text{C}$ (при атмосферном давлении)), легко возгорается в вакууме. Молекула $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$ представляет собой почти идеальную сферу и имеет жесткий скелет тетраэдрической симметрии.³⁵

Тетракис(триметилсилил)силан и молекулы, содержащие TTS-фрагмент, легко получают при каталитических электрофильных перегруппировках линейных полисиланов.³⁶

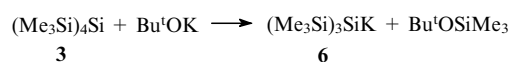


Изучение реакционной способности $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$ показало, что он чувствителен к действию как нуклеофильных, так и электрофильных реагентов. Обработка соединения **3** метиллитием в ТГФ приводит к отщеплению триметилсилильной группы в виде тетраметилсилана и образованию комплекса трис(триметилсилил)силан-лития с ТГФ (**5**).³⁷

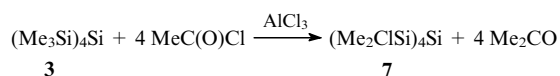


Литиевое производное **5** хорошо растворимо в предельных и ароматических углеводородах, что является важным обстоятельством для дальнейших синтезов.

Маршнер²² получил трис(триметилсилил)силанкалий (**6**) с выходом 80%, используя метод расщепления связи Si—Si другим сильным нуклеофилом — *трет*-бутоксидом калия в ТГФ или диметоксиэтаноле (ДМЕ).²²

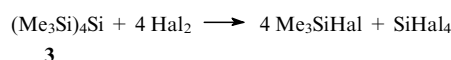


При действии сильных электрофильных реагентов на силан **3** в зависимости от типа электрофила может происходить расщепление как связей Si—Si, так и связей Si—C. Так, ацетилхлорид реагирует с соединением **3** с отщеплением четырех концевых метильных групп и образованием тетракис(диметилхлорсилан)силана (**7**).³⁸



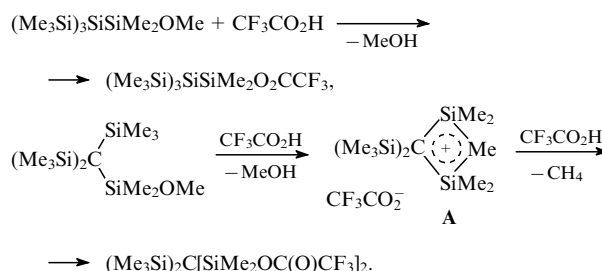
Реакция протекает постадийно, однако выделение и очистка промежуточных продуктов сопряжены с большими трудностями.

Взаимодействие галогенов с силаном **3** сопровождается расщеплением связи Si—Si.



Hal = Cl, Br, I.

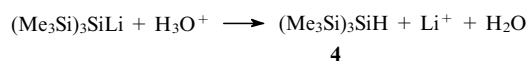
Взаимодействие с трифторуксусной кислотой производных, содержащих группировку $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$, и родственных производных с $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ -группой приводит к разным продуктам.³⁹



Столь сильное различие обусловлено образованием в последнем случае промежуточных циклических силицие-вых катионов **A**, в которых легко происходит параллельное с деметоксилированием отщепление метана.³⁹

IV. Трис(триметилсилил)силан и его реакции

Трис(триметилсилил)силан может быть получен как прямым синтезом из HSiCl_3 и Me_3SiCl , так и кислотным гидролизом силанидов щелочных металлов.⁴⁰



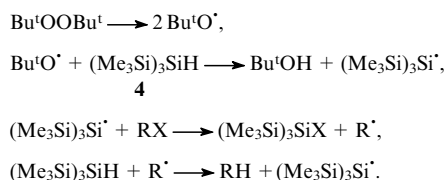
Несмотря на высокую стоимость, трис(триметилсилил)силан (TTSН, **4**) приобретает все большую известность как универсальный мягкий и селективный восстановитель органических соединений.⁴¹ Он является более эффективным восстановителем по сравнению с другими гидридами кремния. Считают,⁴¹ что это обусловлено, в частности, наименьшей энергией диссоциации связи Si—H в этом соединении по сравнению с другими органосиланами (табл. 5).

Таблица 5. Энергии диссоциации связи (E_D) Si—H в некоторых органосиланах.
 $\text{R—H} \longrightarrow \text{R}^\cdot + \text{H}^\cdot$

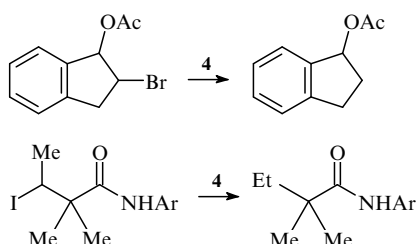
Соединение	E_D , ккал·моль ^{–1}	Ссылки
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ (4)	79.0	10, 42
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{H}$	85.3	10, 42
Et_3SiH	90.1	10, 42
Me_3SiH	91.0	43, 44
F_3SiH	100.1	43, 44

1. Восстановление функциональных групп в органических соединениях

Реакции восстановления с участием $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ (**4**) имеют радикально-цепную природу. В качестве инициаторов используют ди-*трет*-бутилпероксид и азобисизобутиронитрил (АИБН, AIBN). Механизм реакции при иницировании Bu^tOOBu^t может быть представлен следующей схемой:

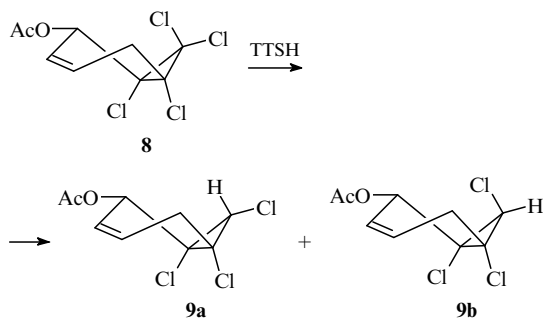


Соотношение скоростей отдельных стадий позволяет поддерживать цепь радикальных реакций в оптимальном режиме для большинства субстратов. Синтетическое использование других гидридов кремния (триалкил-, арил- и хлорсиланов) для восстановления функциональных групп ограничено из-за того, что эти силаны имеют высокую энергию диссоциации связи $\text{Si}-\text{H}$; это не позволяет получить длинные радикальные цепи. Восстановление органических галогенидов происходит при нагревании эквивалентной смеси $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ и субстрата в растворителе в присутствии ~ 5–10% инициатора при температуре его распада. Выходы продуктов в данных реакциях высокие для большинства субстратов RX ($\text{R} = \text{Alk}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^{45–47}



Избирательность и селективность $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ чрезвычайно высоки.

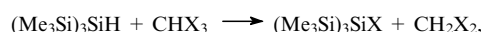
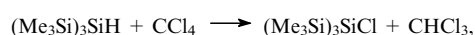
Было проведено детальное сравнительное изучение стереоселективности восстановления органических *гем*-дихлоридов трис(триметилсилил)силаном и трибутилстаннаном. Обнаружено, что хотя эти реагенты имеют много общего, в ряде случаев они проявляют различную стереоселективность. Так, при восстановлении тетрахлорида **8** трибутилстаннаном образуется смесь изомеров **9a** и **9b** в соотношении 1.3:1. В то же время в результате реакции соединения **8** с трис(триметилсилил)силаном получена смесь соединений **9a** и **9b** (соотношение 1.0:4.6).⁴⁸



Найденные закономерности авторы⁴⁸ объясняют различием в пространственном влиянии заместителей в жесткокаркасной молекуле $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ и в молекуле Bu_3SnH , имею-

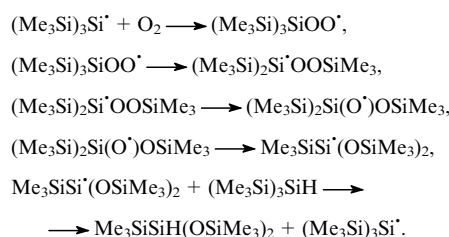
щей гибкие подвижные *n*-бутильные группы. Этот вывод подтвержден расчетами геометрии переходных состояний.⁴⁸

При общей высокой реакционной способности силильных радикалов в реакциях отрыва галогена от органических галогенидов¹⁴ радикал $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^\cdot$ показывает наименьшую активность. Так, абсолютные константы скорости ($k \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) в реакциях с Me_3CBr уменьшаются в порядке: $\text{Et}_3\text{Si}^\cdot$ (11.0) > $\text{Ph}_2\text{Bu}^\cdot\text{Si}^\cdot$ (6.0) > $\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si}^\cdot$ (2.6) > $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^\cdot$ (1.2).¹⁴ Для каждого силильного радикала константы скорости уменьшаются в ряду $\text{X} = \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. Следует отметить возрастающую роль процессов, происходящих с переносом электрона, при переходе к полихлоралканам, из-за чего радикальные реакции проходят спонтанно (без участия инициатора). С тетрахлоридом углерода и бромформом $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ реагирует без добавок радикальных инициаторов. Выдерживание смеси соединения **4** и CCl_4 в течение 10 ч при 20°C дает трис(триметилсилил)-хлорсилан с высоким выходом. Аналогично реагируют тригалогенметаны.⁴⁹

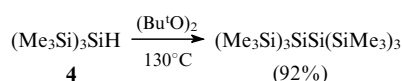


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Спонтанно протекающая реакция гидрида **4** с кислородом может приводить к его воспламенению на воздухе. Механизм внедрения кислорода по связи $\text{Si}-\text{Si}$ включает цепочку внутримолекулярных перегруппировок.^{41, 50}

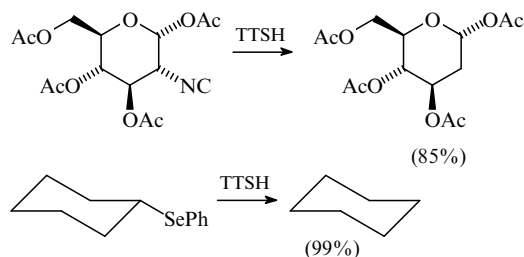


В отсутствие других субстратов в условиях радикального иницирования трис(триметилсилил)силильный радикал сдвигается, образуя с высоким выходом гексакис(триметилсилил)дисилан.⁵¹

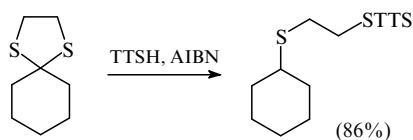


Следует отметить, что в этих условиях из более простых кремнийорганических гидридов (Me_3SiH или $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{H}$) продукты сдвигания радикалов получают в следовых количествах.

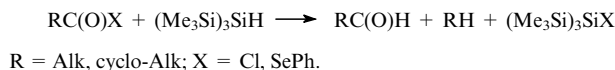
Трис(триметилсилил)силан способен восстанавливать функциональные группы, содержащие гетероатом: NC, SR, SeR ($\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$).^{46, 52, 53} Выходы в таких процессах достаточно высоки.



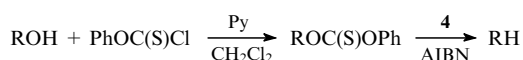
1,3-Дитиоланы при обработке одним эквивалентом $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ дают продукты расщепления лишь одной связи $\text{C}-\text{S}$.⁵⁴



Хлорангидриды и фенилселеноэфиры карбоновых кислот в условиях свободно-радикального инициирования восстанавливаются трис(триметилсилил)силаном до соответствующих альдегидов и алканов.^{55, 56}

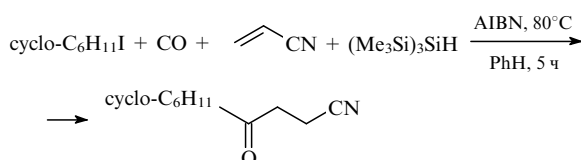


Трис(триметилсилил)силан является удобным реагентом для радикального дезоксигенирования спиртов, которые предварительно превращают в *O*-фенокситиокарбонильные производные.⁵⁷

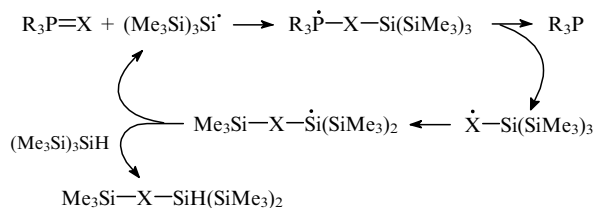


Восстановление гидроксильной группы можно также осуществить с помощью $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ через селенокарбонатные производные.⁵⁸

Имеются сведения об успешном применении трис(триметилсилил)силана как медиатора в многокомпонентных реакциях сочетания органических молекул.^{59, 60}



Трис(триметилсилил)силан реагирует с эквимольными количествами фосфинсульфидов и фосфинселенидов в присутствии АИБН с образованием соответствующих фосфинов с хорошими выходами.⁷ Стереохимические исследования на примере R-хиральных фосфинсульфидов показали, что восстановление протекает с сохранением конфигурации.⁷

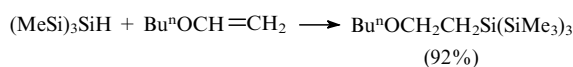


R = Me, Buⁿ, Ph; X = S, Se.

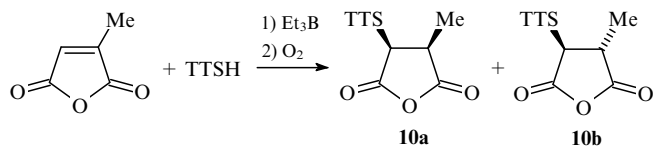
Однако с фосфиноксидами трис(триметилсилил)силан не взаимодействует даже при нагревании до 150°C.

2. Реакции гидросилилирования

В присутствии инициаторов радикальных реакций трис(триметилсилил)силан легко реагирует с алкенами, причем присоединение к двойным связям происходит против правила Марковникова.^{61, 62}



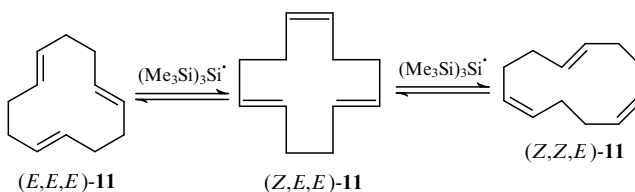
Присоединение $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ к прохиральным олефинам, имеющим сложноэфирные группы, протекает стереоселективно, причем селективность повышается при понижении температуры: соотношение изомеров **10a**:**10b** при 60°C составляет 19:1, а при -15°C — 99:1.⁶¹



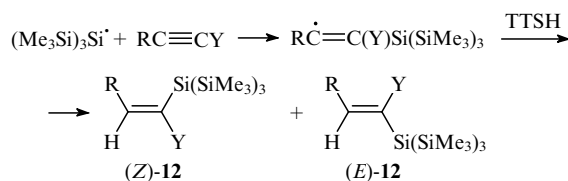
Присоединение $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ к α -замещенным хиральным олефинам также происходит с высокой стереоселективностью.⁶³

При общей высокой активности сильных радикалов в реакциях присоединения по двойной связи алкенов⁴⁶ (при 23°C $k = 10^6 - 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹) наблюдается тенденция к снижению реакционной способности в ряду $\text{Et}_3\text{Si}^\cdot > \text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si}^\cdot > (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}^\cdot$.

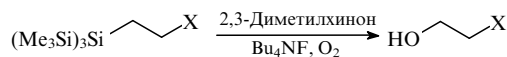
Как правило, присоединение триалкилсилильных радикалов к алкенам — необратимая экзотермическая реакция.⁶⁴ Однако вопреки этой общей тенденции было обнаружено, что ко многим алкенам $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^\cdot$ присоединяется обратимо^{65,66} и катализирует их изомеризацию. Так, при обработке любого из изомеров 1,5,9-циклододекатриена (**11**) системой $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH} - (\text{Bu}^\circ\text{O})_2$ (143°C) с выходом 80% образуется смесь изомеров (*E,E,E*):(*Z,E,E*):(*Z,Z,E*) в соотношении 78:22:2.



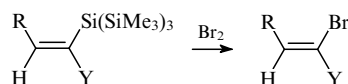
Алкины также реагируют с трис(триметилсилил)сианом по радикально-цепному механизму.⁶¹ На стереоселективность процесса сильно влияет природа заместителей у тройной связи. При R = Ph, Y = CO₂Et или R = Bu^t, Y = H соотношение Z: E изомеров составляет 1:99. При R = Ph и Y = Alk, CN или CHO селективность значительно ниже.⁶¹



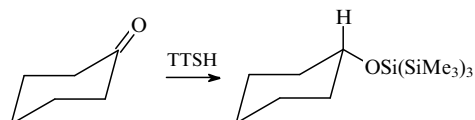
Для удаления TTS-группы после проведения реакций гидросилилирования используют методы окислительного расщепления в присутствии 2,3-диметилхинона и Bu_4NF или обработку бромом.⁶¹



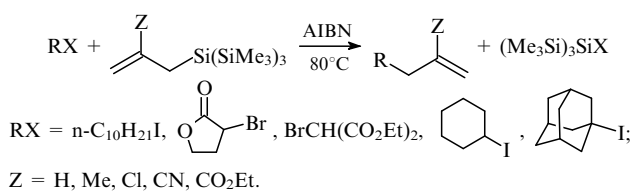
X = Ph, CN, CO₂H.


$$R = H, Bu^t, Ph; Y = CN, CO_2H.$$

Трис(триметилсилил)силильный радикал легко присоединяется к карбонильному атому кислорода альдегидов, диалкилкетонов и хинонов,^{67, 68} однако константы скорости этих реакций оказались на порядок ниже по сравнению с реакциями алкилсилильных радикалов.

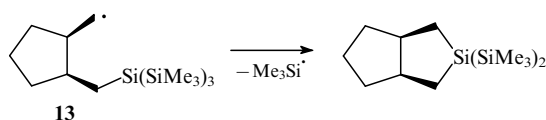


Трис(триметилсилил)силильная группа успешно используется в реакциях радикального аллилирования галогензамещенных органических соединений.⁶⁹



Применение $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ в синтезе нуклеозидов, α -аминокислот, простагландинов⁶⁹ представляется более предпочтительным по сравнению с применением Bu_3SnH из-за высокой токсичности последнего.

Известны примеры радикального замещения Me_3Si -группы у атома кремния.^{70–72} В частности, в интермедиате **13**, образующемся из соответствующего бромиды в цепном процессе, углерод-центрированный радикал внутримолекулярно замещает триметилсилильный фрагмент TTS-группы.



3. Полимеризация с участием $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$

Трис(триметилсилил)силан оказался одним из самых эффективных передатчиков цепи в радикальной полимеризации виниловых мономеров.⁷³ Константы передачи цепи (c_s) приведены в табл. 6.

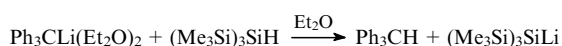
Таблица 6. Значения констант передачи цепи c_s через гидриды кремния при полимеризации стирола и метилметакрилата в массе при 60°C.⁷³

Соединение	$c_s \cdot 10^3$	
	стирол	метилметакрилат
Et_3SiH	7.3	4.23
$\text{Me}_3\text{Si}_2\text{H}$	14	56
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMeH}$	92	706
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$	550	8300

Передатчики цепи существенно сужают молекулярно-массовое распределение, которое в их отсутствие расширено за счет гелевого эффекта. Этот факт имеет большое практическое значение, так как до настоящего времени не существует методов значительного уменьшения полидисперсности полимеров, получаемых радикальной полимеризацией.

4. Кислотность $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$

Известно, что силильные анионы металлируют слабые CH -кислоты,^{37, 74, 75} но их образование прямым депротонированием силанов карбанионами или амидами щелочных металлов не было обнаружено. Известно лишь металлирование Et_3SiH гидридом калия в диметоксиэтаноле или гексаметилфосфотриамиде.⁷⁶ Попытки оторвать протон от $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ с помощью Bu^nLi , MeLi или Ph_3CLi в ТГФ были безуспешными: наблюдалось только разрушение субстрата. Депротонирование оказалось возможным при использовании менее нуклеофильного $\text{Ph}_3\text{CLi}(\text{Et}_2\text{O})_2$ в диэтиловом эфире.⁷⁷



Кислотность трис(триметилсилил)силана в растворе была определена в реакциях комплекса $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{THF})_3$

(**5**) с различными CH -кислотами.⁷⁸ Так, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ и 9-фенилксантиллитий ($pK = 28.7$) образуют в диэтиловом эфире равновесную смесь, в которой молярное соотношение силан:силил-анион составляет 12:7, что для $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ соответствует значению $pK = 29.4$.

Энергия депротонирования $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ в газовой фазе оценивается в 350.8 ккал·моль⁻¹, что на ~22 ккал·моль⁻¹ меньше, чем у SiH_4 (372.8 ккал·моль⁻¹), и существенно меньше, чем у метана (416.6 ккал·моль⁻¹).

Использование трис(триметилсилил)силана в качестве исходного реагента в элементо- и металлоорганическом синтезе будет рассмотрено в разделах по группам элементов.

V. Трис(триметилсилил)силильные производные элементов главных подгрупп

1. Элементы групп IA – IIА

а. Получение

Синтез $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ (**5**), впервые разработанный Гилманом и Смитом,³⁷ впоследствии был усовершенствован.²³ Скорость реакции зависит от способа получения метиллития. Взаимодействие происходит достаточно быстро с MeLi , приготовленным из иодистого или бромистого метила, и сильно замедляется, если используется хлористый метил. Трис(триметилсилил)силиллитий был выделен и охарактеризован в виде бесцветного кристаллического аддукта с ТГФ,^{23, 35} который можно хранить в атмосфере аргона в течение нескольких месяцев. Следует заметить, что, если реакция прошла не до конца, из реакционной смеси кристаллизуется соединение, содержащее одну молекулу тетраис(триметилсилил)силана на две молекулы силанида лития, — $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}][(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi} \cdot \text{Li}(\text{THF})_3]_2$.³⁵

Еще одним широко используемым реагентом является трис(триметилсилил)силилкалий (**6**). Он характеризуется устойчивостью, возможностью длительного хранения при 20°C, высокой реакционной способностью, а его синтез из тетраис(триметилсилил)силана (**3**) достаточно прост и удобен.²²

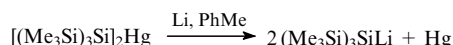
Трис(триметилсилил)силаниды калия, рубидия и цезия можно получить обработкой $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ трет-бутоксидом соответствующих щелочных металлов.⁷⁹



$M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}.$

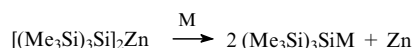
Разделение твердых продуктов реакции достигается при добавлении краун-эфиров, которые определяют также и формирование контактной или разделенной ионной пары. Таким способом были синтезированы и структурно охарактеризованы ионные соединения $\text{K}[(18\text{-C-}6)\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$, $[\text{K}(12\text{-C-}4)_2][\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$, $[\text{Rb}(15\text{-C-}5)_2][\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ и $[\text{Cs}(18\text{-C-}6)_2][\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$, $[\text{Rb}(18\text{-C-}6)_2][\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3][\text{Rb}(18\text{-C-}6)\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$.⁷⁹

Несольватированный $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ был получен путем обмена ртути на литий в реакции бис[трис(триметилсилил)силил]ртути с металлическим литием в толуоле.⁸⁰



С помощью спектроскопии ЯМР ^7Li установлено, что центральный атом кремния в $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$, несущий отрицательный заряд, в растворе углеводородов ассоциирован с двумя атомами лития, в то время как атом кремния в Me_3SiLi — с тремя.⁸⁰

Несольватированные трис(триметилсилил)силаниды других щелочных металлов были получены в реакциях переметаллирования трис(триметилсилил)силанида цинка с щелочным металлом в предельных углеводородах.⁸¹



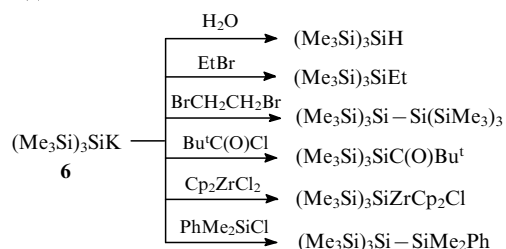
M = Na, K, Rb, Cs.

Трис(триметилсилил)силаниды щелочных металлов в кристаллическом состоянии являются димерами с почти плоским циклом M_2Si_2 . Димерные молекулы связаны в координационный полимер аномально короткими связями между атомом щелочного металла одной молекулы и метильной группой другой молекулы.⁸¹

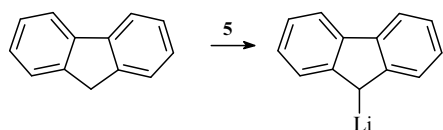
б. Реакционная способность трис(триметилсилил)силанидов

Силаниды щелочных металлов обладают чрезвычайно высокой реакционной способностью. Многие из этих соединений легко реагируют с растворителем. Триэтилсиланид калия, например, депротонирует такие слабые кислоты, как бензол или толуол. В этих реакциях образуются гидрид калия и триэтилфенилсилан или бензилтриэтилсилан соответственно.⁸² Преимуществом трис(триметилсилил)силанидов щелочных металлов является то, что они, сохраняя высокую реакционную способность по отношению к электрофильным центрам, не расщепляют молекулы ароматических растворителей (бензол, толуол) и эфиров. Отчасти это можно объяснить пространственным экранированием нуклеофильного центра и одновременной внутримолекулярной стабилизацией комплекса путем взаимодействий $\text{M} \cdots \text{CH}_3$.⁸¹

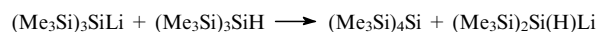
Реакции трис(триметилсилил)силалкалия (6) с различными электрофильными агентами протекают с высокими выходами.²²



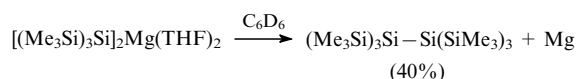
Трис(триметилсилил)силалитий (5) способен литировать углеводороды, содержащие подвижный атом водорода.³⁷



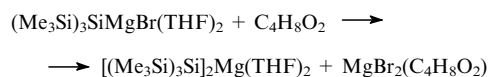
Однако для препаративных целей эта реакция не вполне подходит, так как сопровождается побочными процессами метатезиса.



Обработкой бромида магния одним или двумя эквивалентами трис(триметилсилил)силанидов лития или калия в ТГФ получены соответствующие моно- $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiMgBr} \cdot (\text{THF})_2)$ и дизамещенные $([(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Mg}(\text{THF})_2)$ производные.⁸³ Кристаллический комплекс $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ термически весьма устойчив и не плавится до 200°C. Однако в растворе он медленно (7 сут) распадается, образуя гексакис(триметилсилил)дисилан и металлический магний.



Трис(триметилсилил)силалитий при добавлении диоксида дает продукты симметризации:

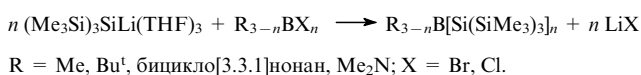


Поскольку трис(триметилсилил)силаниды щелочных металлов используют в синтезе различных элементо- и металлоорганических производных, их реакции будут рассмотрены в соответствующих разделах.

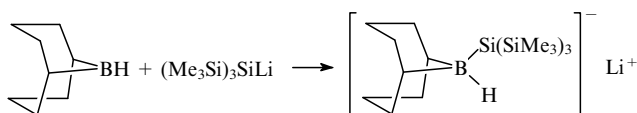
2. Элементы группы IIIA

а. Бор

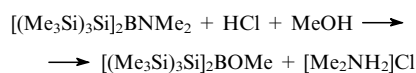
Силилбораны являются весьма немногочисленным классом соединений ввиду непрочности связи $\text{Si}-\text{B}$. Трис(триметилсилил)силановая группа обладает хорошим потенциалом для стерической и электронной стабилизации электронодефицитного атома бора. При взаимодействии трис(триметилсилил)силанида лития с галогенидами и алкиламидами бора образуются достаточно устойчивые производные.⁸⁴



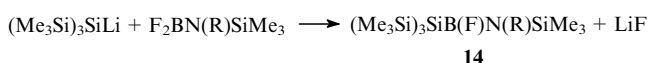
Гидриды бора при взаимодействии с TTS-Li образуют литиевые соли:



Боралкиламиды при метанолизе в кислой среде дают метоксисиланы; связь $\text{Si}-\text{B}$ при этом сохраняется.⁸⁴

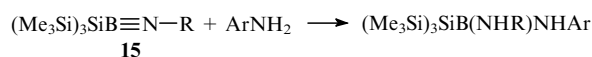
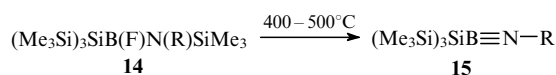


Трис(триметилсилил)силалитий реагирует с аминодифторборанами с образованием продуктов замещения.⁸⁵



R = Me, Et, Prⁱ, Bu^t, SiMe₃.

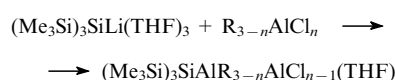
Термолиз гиперсилиламинофторборанов 14 приводит к стабильным иминоборанам 15, которые оказались весьма реакционноспособными соединениями. Они легко присоединяют воду, метанол и даже пространственно-затрудненные ароматические амины.⁸⁵



R = SiMe₃, Bu^t; Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂.

б. Алюминий

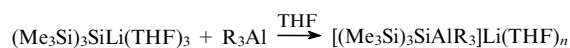
Хлорид алюминия, а также алкил- и арилалюминийхлориды в реакции с TTS-Li дают соответствующие гиперсилильные производные.⁸⁶



R = Me: n = 1 (81%); 3 (60%); R = Et: n = 1 (78%); 2 (83%).

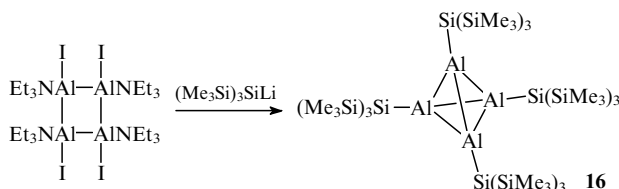
Было показано, что при низких температурах хлорид алюминия образует литиевый аддукт $[\text{Li}(\text{THF})_4][(\text{TTS})]$.

AlCl_3],⁸⁷ разлагающийся при -15°C . Триалкилалюминий с TTS-Li дает комплексную соль.



R = Me, Et.

При взаимодействии гиперсиланида лития с тетрамерными бромидом или иодидом алюминия(I) был получен четырехъядерный комплекс одновалентного алюминия **16**.⁸⁸



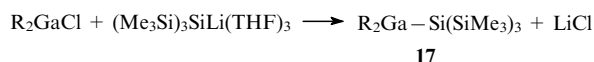
Межатомное расстояние Al—Al в соединении **16** составляет 2.602 Å, что не намного больше суммы ковалентных радиусов (2.48 Å).

в. Галлий

Химия кремний-галлиевых соединений особенно бурно стала развиваться в последнее десятилетие ввиду высокого интереса к ним как к предшественникам материалов для микроэлектроники.⁸⁹ В связи с этим большое внимание уделяют гиперсилильным производным, так как они уже изначально содержат связи Si—Si и Si—Ga.

Структурно охарактеризованные соединения, содержащие фрагменты $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiGa}$, можно разделить на три категории: 1) мооядерные галлиевые комплексы с одной связью Si—Ga типа $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si—GaR}_2$; 2) дигалланы; 3) кластеры с ядром, содержащим атомы галлия, в окружении силильных заместителей.

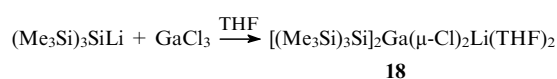
Соединения, содержащие связи Si—Ga, получают взаимодействием соответствующих хлоридов R_2GaCl с TTS-Li.



R = Me, Ph, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин (tmpp).

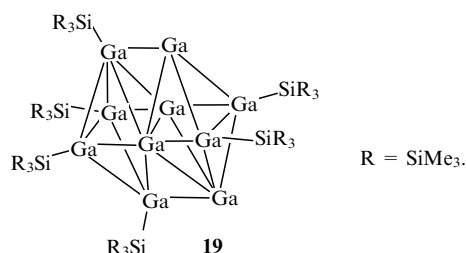
Производное 2,2,6,6-тетраметилпиперидина — $(\text{tmpp})_2\text{Ga—TTS}$ (**17**) — легко расщепляется по связи Ga—N при действии воды, EtOH, PhOH, HCl. При этом образуются соответствующие производные: $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiGa}(\text{OH})_2]_3$, $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiGa}(\text{OEt})_2]_2$, $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiGa}(\text{OPh})_3] - [(\text{tmpp})\text{H}_2^+]\}$, $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiGaCl}_3] - [(\text{tmpp})\text{H}_2^+]\}$, в которых координационное число галлия, как правило, равно 4.⁹⁰

Галогениды галлия в силу большой склонности к образованию координационных соединений дают продукты различного состава в зависимости от стехиометрического соотношения компонентов.^{90,91} При соотношении $\text{GaCl}_3 : (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi} = 1 : 1$ образуются два соединения предположительного состава $\text{Li}[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si—GaCl}_3](\text{THF})_4$ и $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si—GaCl}_2(\text{THF})$,⁹¹ которые не удалось выделить в чистом виде. В реакции с двумя молями $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ образуется структурно охарактеризованный ат-комплекс с хлоридом лития **18**.⁹² При избытке GaCl_3 получен комплекс TTS- $\text{GaCl}_2(\text{THF})$.⁹⁰

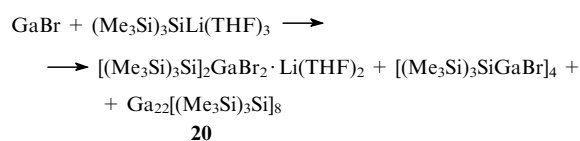


Хлорид галлия(I, III), $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$, в реакции с трис(триметилсиллил)силанидом лития в зависимости от соотношения реагентов, температуры реакции и растворителя образует четырехъядерный кластер $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiGaCl}_4]_4$,⁹³ гомолентический силанид галлия(I), $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiGa}]_4$,⁹⁴ или бис(гиперсиллил)хлорид галлия, $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{GaCl}$.⁹⁵ Были выделены также кластеры больших размеров, в частности комплекс

$\text{Ga}_{10}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$ (**19**),⁹⁶ представляющий собой два соединенных ребрами октаэдра, причем один из октаэдров несет четыре TTS-заместителя, а другой — только два.



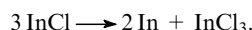
В реакции Ga(I)Br с TTS-Li образуется кластер $\text{Ga}_{22}[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_8$ (**20**), содержащий 22 атома галлия;⁹⁷ в нем центральный атом галлия окружен 13 другими атомами галлия, с внешней стороны которых находятся восемь фрагментов $\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3$.



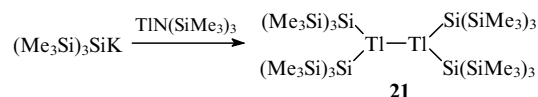
Изучены реакции кластера $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiGaCl}]_4$ с карбонилатами железа — $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$.⁹⁵ Образовавшиеся продукты — $(\text{CO})_3\text{Fe}[\text{Ga}(\text{TTS})]_3\text{Fe}(\text{CO})_3$, $(\text{CO})_3\text{Fe}[\text{Ga}(\text{TTS})]_2(\mu\text{-CO})\text{Fe}(\text{CO})_3$ — представляют собой производные $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, в которых мостиковые группы CO частично или полностью замещены на фрагмент $\text{GaSi}(\text{SiMe}_3)_3$.

г. Индий, таллий

Гиперсилильные производные индия немногочисленны. Известен ат-комплекс бис(гиперсиллил)хлорида индия с LiCl — $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{In}(\mu^2\text{-Cl})_2\text{Li}$.⁹² Все попытки получить производные одновалентного индия по реакции хлорида индия(I) с TTS-Li приводили к тому же продукту, очевидно, вследствие диспропорционирования хлорида индия(I) по реакции



Взаимодействие трихлорида индия с TTS-Li при -60°C дает $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2$ и металлический индий, однако при более низкой температуре (-100°C) образуется биметаллическое производное $(\text{TTS})_2\text{In—In}(\text{TTS})_2$.⁹⁸ Аналогичное производное таллия **21** было выделено при обработке силанида одновалентного таллия гиперсиланидом калия.⁹⁹



3. Элементы группы IVA

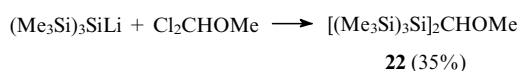
а. Углерод

Многочисленные соединения, в которых гиперсилильная группа связана с углеродом, упоминаются в различных главах данного обзора. Приведем лишь некоторые дополнительные примеры.

Взаимодействием фуллерена C_{60} с $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ в толуоле при -78°C с последующей обработкой продуктов реакции этанолом получен 1,16-бис[трис(триметилсиллил)силлил]- C_{60} -фуллерен с выходом 69%. Структура последнего (солюват с молекулой CS_2) подтверждена рентгенографически.¹⁰⁰

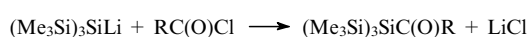
Определенный интерес представляют стерически перегруженные TTS-производные. Так, бис(гиперсиллил)метокси-

метан **22** образуется в реакции $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ с дихлорметокси-метаном.^{101, 102}



Метоксигруппа в соединении **22** настолько сильно экранирована, что не подвергается кислотному гидролизу в жестких условиях;¹⁰¹ угол $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$ составляет 132.7° , что свидетельствует о стерической перегруженности молекулы. Взаимодействием TTS-Li с метоксиформиатом удалось получить стерически перегруженный бис(гиперсилил)метанол, $(\text{TTS})_2\text{CHONH}$.

При обработке гиперсилиллития диоксидом углерода с последующим гидролизом выделена термически весьма устойчивая ($T_{\text{разл}} = 225^\circ\text{C}$) гиперсилилкарбоновая кислота $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCO}_2\text{H}$.⁸ Стабильные ацилсиланы образуются в реакциях TTS-Li с ацилгалогенидами.¹⁰³



$\text{R} = \text{Bu}^t, \text{CEt}_3, 1\text{-адамантил}$.

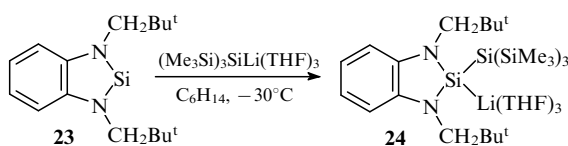
Свойства ацилсиланов представлены в разделе VIII. Трис(триметилсилил)силильная группа придает стабильность также альдегиду $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiC(O)H}$, однако получить его удастся только при использовании металлоорганических реагентов (см. раздел VI.4).

б. Кремний

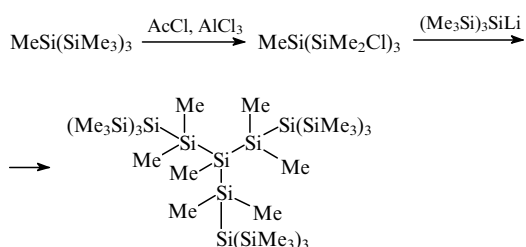
Обработкой $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ различными органогалогенидами кремния получены производные типа $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSiR}_2\text{X}$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t, \text{Ph}, \text{X} = \text{Cl}; \text{R} = \text{Bu}^t(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}$, $\text{X} = \text{F}$)¹⁰⁴, а также соединения типа $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiR}$, где $\text{R} = \text{SiCl}_3, \text{SiMe}_2\text{H}, \text{SiPh}_2\text{Cl}$.³⁹ Атомы галогена или водорода в последних достаточно подвижны и могут быть легко замещены на другие функциональные группы ($\text{OMe}, \text{I}, \text{OH}, \text{OAc}, \text{O}_2\text{CCF}_3$).³⁹

При осторожном гидролизе дисилана $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSiCl}_3$ был выделен термически стабильный ($T_{\text{пл}} = 210-213^\circ\text{C}$) силантриол $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSi(OH)}_3$, который в кристаллическом состоянии является гексамером. Сердцевина этой шарообразной молекулы состоит из шести ассоциированных силантриольных групп.¹⁰⁵

Трис(триметилсилил)силанид лития в мягких условиях реагирует со стабильным силиленом **23**, образуя продукт присоединения **24**.¹⁰⁶



Трис(триметилсилил)силильная группа играет ключевую роль в синтезе разветвленных полисиланов, так как позволяет наращивать цепь путем замены концевых фрагментов SiMe на SiLi или SiCl .¹⁰⁷⁻¹⁰⁹



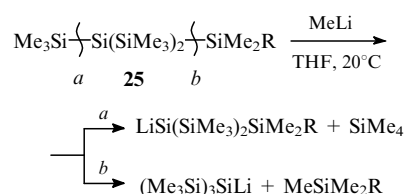
Синтез разветвленных полисиланов имеет ряд особенностей, которые обусловлены как пространственными факторами, так и способностью связи $\text{Si}-\text{Si}$ к расщеплению

Таблица 7. Относительные выходы (%) продуктов литирования разветвленных полисиланов $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiR}$ **25**.^{112, 113}

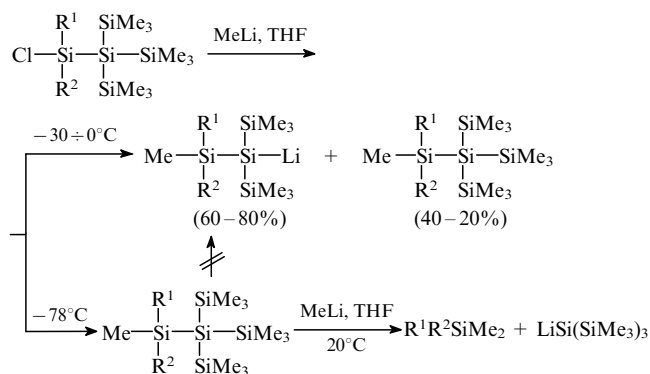
R	Путь a	Путь b
SiMe_2H	< 2	> 98
SiMe_2Bu^t	> 99	< 1
Si_2Me_5	70	30
$\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Bu}^t$	98	2
$\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2$	40	60
$\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$	< 2	> 98
$\text{SiMeHSi}(\text{SiMe}_3)_3$	< 2	> 98
$\text{SiMe}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$	< 2	> 98

нуклеофильными реагентами. Хотя известны примеры расщепления связи $\text{Si}-\text{Si}$ в дисиланах^{110, 111} с образованием Me_3SiM (M — щелочной металл), в разветвленных полисиланах этот процесс никогда не реализуется. Образование силил-аниона с «третичным» атомом кремния $(\equiv\text{Si})_3\text{Si}^-$ является термодинамически наиболее выгодным процессом.

Расщепление разветвленных полисиланов **25** под действием метиллития контролируется в основном пространственными факторами, и MeLi атакует преимущественно стерически наименее затрудненный атом кремния (табл. 7).¹¹²



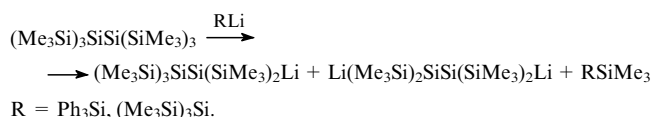
Хлор в разветвленных хлорполисиланах является относительно малоактивным; в то же время он как электроотрицательный заместитель стабилизирует «третичный» силил-анион, поэтому преобладающим процессом при $0 \div -30^\circ\text{C}$ ($60-80\%$) является первоначальный отрыв триметилсилильной группы.

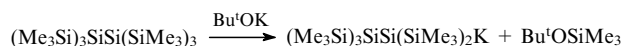


$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{SiMe}_3, \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$.

Авторы работы¹¹² не исключают образование дисиланов как интермедиатов данной реакции. При понижении температуры до -78°C подвижность TTS -группы, очевидно, существенно снижается, и замещение атома хлора на метильную группу становится преобладающим.

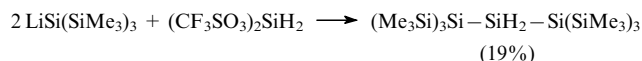
При использовании более объемистых силиллитиевых реагентов, таких как Ph_3SiLi , TTS-Li , а также Bu^tOK ,²² происходит расщепление одной или двух периферических связей $\text{Si}-\text{Si}$.¹¹³





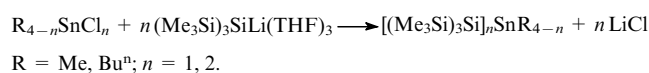
Взаимодействие полученных силлиллитиевых производных с галогенидами кремния является второй стадией синтеза разветвленных полисиланов.

В одном из методов получения бис(гиперсиллил)производных обрабатывают трис(триметилсиллил)силлиллитием силилтрифлат $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{SiH}_2$, образующийся *in situ* из Ph_2SiH_2 и $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.¹¹⁴



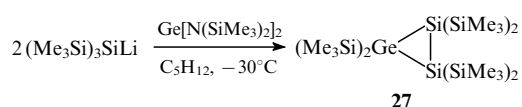
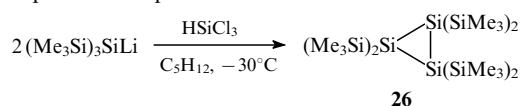
в. Германий, олово, свинец

Ряд оловоорганических TTS-производных был получен с удовлетворительными выходами взаимодействием $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{THF})_3$ с алкилгалогенидами олова(IV).²⁴



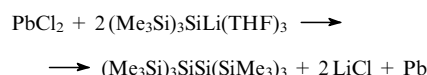
Пространственное влияние TTS-группы на ход реакции нуклеофильного замещения можно проследить на примере взаимодействия трис(триметилсиллил)силанида лития с тетрахлоридами кремния, германия и олова. Тетрахлорид кремния реагирует только с одним эквивалентом $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ с образованием $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSiCl}_3$.¹⁰⁴ GeCl_4 дает димер со связью $\text{Ge}-\text{Ge}$ — $[\text{Cl}_2\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_2$,¹¹⁵ в то же время в SnCl_4 могут замещаться уже два атома хлора, приводя к $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$.²⁴

Трихлорсилан и силиламид германия(II) с TTS-Li реагируют более сложно с образованием циклических соединений **26**, **27**, формально являющихся продуктами перегруппировки трис(триметилсиллил)силильных производных двухвалентных кремния и германия.⁸¹

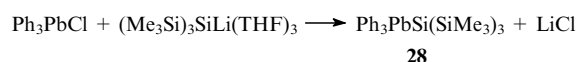


При действии TTS-Li на хлорид двухвалентного олова получается ат-комплекс $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Sn}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$.¹¹⁶

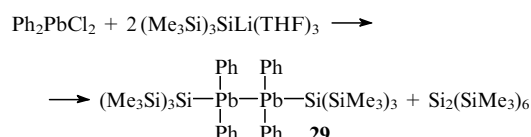
Взаимодействие трис(триметилсиллил)силиллития с PbCl_2 происходит по окислительно-восстановительному пути с образованием металлического свинца и гексакис(триметилсиллил)дисилана.¹¹⁷



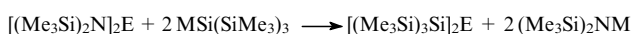
Трифенилхлорплюмбан в реакции с TTS-Li дает бесцветный кристаллический термически устойчивый продукт **28** с выходом 81%.¹¹⁸



При попытке получения бис(гиперсиллил)производного $\text{Ph}_2\text{Pb}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ был выделен диплюмбан **29**.¹¹⁸

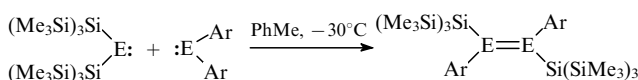


Гомолептические гиперсиланиды двухвалентных олова и свинца были получены взаимодействием соответствующих силиламидов с трис(триметилсиллил)силильными производными щелочных металлов.^{119, 120}



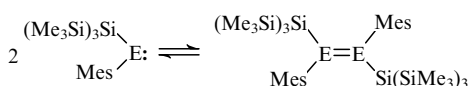
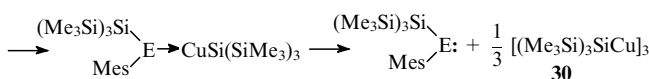
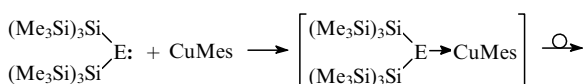
$\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}; \text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}.$

Ди(гиперсиллил)станилен и -плюмбен проявляют амфотерные свойства и способны вести себя как кислоты или как основания Льюиса. Квантово-химические расчеты модельных соединений показывают, что льюисовская кислотность карбеноидов $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{E}$ ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$) существенно выше, чем у родственных диорганилпроизводных Me_2E , что усиливает тенденцию к образованию аддуктов (кислота — основание Льюиса) и димеров. Для ди(гиперсиллил)станилена в растворе характерно равновесие между мономерной и димерной формами, тогда как в кристаллическом состоянии это соединение является димером с межатомным расстоянием $\text{Sn}-\text{Sn}$, равным 2.825 Å. Ди(гиперсиллил)плюмбен и в растворе, и в кристалле представляет собой мономер, однако он образует аддукты с другими, менее стерически перегруженными плюмбенами. Такое взаимодействие характерно и для ди(гиперсиллил)станилена, причем образование аддукта сопровождается миграцией заместителей.¹¹⁹



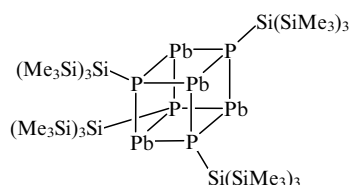
$\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}; \text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2; 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3.$

Ди(гиперсиллил)станилен- и плюмбен реагируют как основания Льюиса с мезитилмедью. Конечными продуктами этой реакции являются гиперсиллилмедь **30** и мезитил(гиперсиллил)станилен или -плюмбен.¹²¹

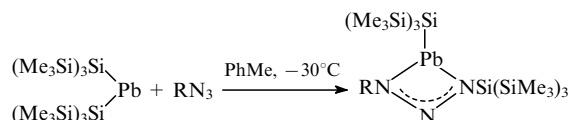


$\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}.$

В отличие от диарилстаниленов и -плюмбенов, дигиперсилильные производные в толуоле быстро реагируют с белым фосфором даже при пониженной температуре (-30°C).¹¹⁹ В реакции $\text{Pb}(\text{TTS})_2$ наряду с простым аддуктом $\text{P}_4[\text{Pb}(\text{TTS})_2]_4$ образуются соединения со связью $\text{Si}-\text{P}$ — $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiP}]_4\text{Pb}_4$ и $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{P}=\text{P}-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$. Первое из них имеет строение кубана ($\delta^{31}\text{P} = -506$ м.д.).¹¹⁹

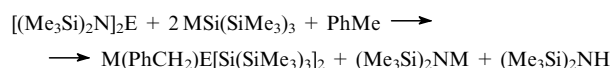


Органические азиды с ди(гиперсиллил)плюмбеном дают продукты 1,3-присоединения с одновременной миграцией TTS-группы к концевому атому азота.¹¹⁹



R = 1-адамантил, Me₃Si.

Исследованы многие реакции ди(гиперсилил)станниленов и -плюмбенов с различными основаниями, в частности с органическими и силильными производными щелочных металлов.¹¹⁹ Но лишь в некоторых из них были выделены устойчивые продукты. Так, ди(гиперсилил)станнилен реагирует с (Me₃Si)₃SiNa в толуоле, давая [(Me₃Si)₃Si]₃SnNa(PhMe) с количественным выходом. Выше –30°C трис(триметилсилил)силильные производные щелочных металлов реагируют с силиламидами олова и свинца в толуоле с образованием продуктов металлизации толуола.

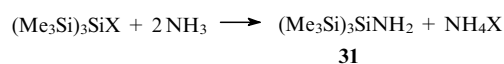


E = Sn, Pb; M = K, Rb, Cs.

4. Элементы группы VA

а. Азот

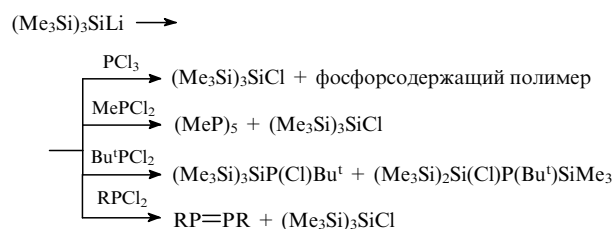
Трис(триметилсилил)силильные производные аминов могут быть легко получены действием аминов на TTS-галогениды. Наибольший интерес представляет, в частности, аминотрис(триметилсилил)силан **31**, который является весьма устойчивым соединением и не дает продуктов самоконденсации при нагревании.¹²²



X = Cl, Br, CF₃SO₃.

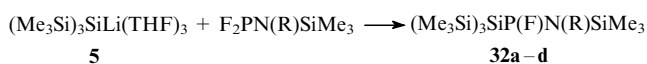
б. Фосфор

Связь Si–P является весьма непрочной. Это накладывает определенный отпечаток на химию кремний-фосфорных соединений в целом и гиперсилильных производных в частности. Большинство реакций гиперсиланида лития с хлоридами фосфора сопровождается образованием (Me₃Si)₃SiCl (термодинамически очень выгодного продукта) наряду с поли- или олигофосфинами.^{123–126}



R = 2,4,6-Bu^t₃C₆H₂ (см.¹²⁴), (Me₃Si)₃C (см.¹²³).

Комплекс трис(триметилсилил)силанида лития с ТГФ (**5**) реагирует с аминодифторфосфинами с образованием термически стабильных производных **32a–d**.¹²⁷

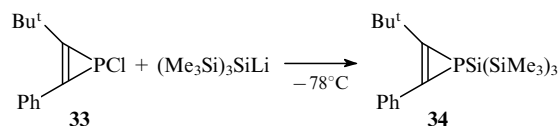


R = Bu^t (**a**), 2,4,6-Me₃C₆H₂ (**b**), SiMe₃ (**c**), 2-адамантил (**d**).

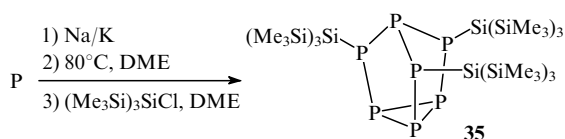
При нагревании или перегонке соединений **32a–d** не происходит отщепления Me₃SiF, в то время как родственные

трис(триметилсилил)метильные производные неустойчивы и легко превращаются в илidy (Me₃Si)₂C = PN(R)SiMe₃ (R = Bu^t, 2-адамантил), отщепляя триметилфторсилан.¹²⁷

При взаимодействии TTS-Li с 1-хлор-1*H*-фосфиреном **33** получено относительно устойчивое при 20°C, но разлагающееся на свету TTS-производное **34**.¹²⁸



Фосфид натрия-калия (приготовленный из белого или красного фосфора и сплава Na/K) реагирует с трис(триметилсилил)хлорсиланом, образуя [(Me₃Si)₃Si]₃P₇ (**35**) — бесцветное кристаллическое соединение, в котором нортрициклановая клетка P₇ содержит три TTS-заместителя.¹²⁹



Фосфанортрициклановая клетка является относительно устойчивым образованием. Соединения с аналогичной структурой формируются и с другими силильными заместителями (SiMe₃, SiPh₃, SiBu^t).¹²⁹

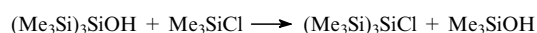
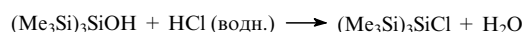
5. Элементы группы VIA

а. Кислород

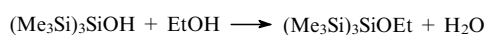
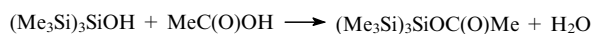
Трис(триметилсилил)силанол. Трис(триметилсилил)силанол, (Me₃Si)₃SiOH, может быть получен гидролизом TTS-галогенидов.

Известно, что галогенсиланы, как правило, гидролизуются с образованием дисилоксанов. Объемистая TTS-группа препятствует как гидролизу, так и последующей конденсации силанолов. Из TTS-галогенпроизводных только иод- и бромсиланы способны гидролизироваться с удовлетворительной скоростью. Трис(триметилсилил)хлорсилан в нейтральной среде не реагирует с водой. Для проведения гидролиза требуется длительное перемешивание (7 сут) раствора TTS-хлорида в ТГФ с 20%-ным КОН. За это время значительная часть продукта теряется вследствие разрушения связей Si–Si в щелочной среде. Альтернативным методом является длительное интенсивное перемешивание (Me₃Si)₃SiCl с водным триэтиламином в гексане.¹³⁰ Трис(триметилсилил)бромсилан в водном ТГФ находится в равновесии с силанолом и HBr, которая легко титруется 5%-ным NaOH. В результате удаления HBr равновесие сдвигается, и выход (Me₃Si)₃SiOH превышает 90%.¹³¹ Трис(триметилсилил)силанол умеренно чувствителен к кислороду. При контакте с воздухом в течение одного месяца его содержание уменьшается на 30% за счет образования сложной смеси продуктов окисления.

Трис(триметилсилил)силанол отличается от обычных соединений этого класса своей термической устойчивостью и не способен к конденсации до дисилоксана. В кислых средах вместо самоконденсации наблюдаются реакции замещения, которые для обычных силанолов идут в противоположном направлении.¹³¹



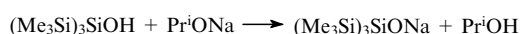
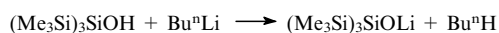
В случае карбоновых кислот и первичных спиртов (MeOH, EtOH) также проходят реакции замещения.¹³²



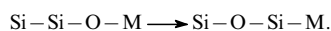
Однако уже изопропиловый спирт не вступает в реакцию, очевидно, из-за пространственных затруднений. Этерификация трис(триметилсилил)силанола карбоновыми кислотами легко протекает даже в водной среде, поскольку обратная реакция гидролиза в нейтральной или слабокислой среде невозможна.¹³²

В ИК-спектре $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOH}$ наблюдаются интенсивные полосы поглощения: узкая при 3660 см^{-1} и широкая в области $3240\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, которые могут быть отнесены к свободным и ассоциированным гидроксильным группам соответственно.¹³⁰ Полосы при 3443 , 1080 и 1049 см^{-1} , которые отнесены к протонированным группам OH и SiO , не наблюдаются в спектрах комбинационного рассеяния. Такое различие в объясняется изменением симметрии вследствие образования димера.¹³⁰

Гиперсиланоляты $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiO}]_n\text{ML}_m$. Триорганилсиланоляты щелочных металлов обычно синтезируют действием щелочных металлов или их гидридов на триорганилсиланоли.¹³³ Однако трис(триметилсилил)силаноляты щелочных металлов получить таким способом не удастся, так как они или не реагируют с силанолом, или (в более жестких условиях) разрушают его.^{131, 134} Производные лития и натрия были получены действием бутиллития или изопропоксида натрия на трис(триметилсилил)силанол в гексане.¹³¹

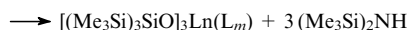


Термическая устойчивость и реакционная способность соединений, содержащих группы $\text{R}_3\text{Si}-\text{SiR}_2\text{OM}$, зависят одновременно от нескольких факторов: редокс-потенциала металла и степени его окисления, электронодонорных свойств полисилильного заместителя, степени ионности связи $\text{M}-\text{O}$ и энтальпии перегруппировки



Наиболее устойчивыми являются производные лантанидов, обладающих высоким сродством к кислороду и умеренным отрицательным значением стандартного окислительно-восстановительного потенциала.

Так, при взаимодействии силиламинов лантанидов с трис(триметилсилил)силанолом образуются гиперсиланоляты гадолиния и лантана **36a–f**.¹³⁵



36a–f

$\text{Ln} = \text{Gd}$: $\text{L}_m = (\text{THF})_2$ (**a**), $(\text{MeCN})_2$ (**b**), 1,4-диазабисцикло[2.2.2]-октан (**c**), (4,4'-бипиридил)₂ (**d**), (4,4'-бипиридил) (**e**);

$\text{Ln} = \text{La}$, $\text{L}_m = (\text{THF})_4$ (**f**).

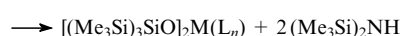
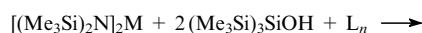
Гомолептические гиперсиланоляты, не содержащие координирующих молекул, получить не удастся ввиду подвижного равновесия и неполного замещения. Бидентатный лиганд — 4,4'-бипиридил — при координации с фрагментом $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiO}]_3\text{Gd}$ дает координационный полимер **36e**, в то время как 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан из-за пространственных ограничений образует только мооядерный комплекс **36c** при любых соотношениях реагентов. Гиперсиланолят гадолиния **36a** поглощает только один моль CO_2 , давая $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiO}]_2\text{Gd}[\text{OCOSi}(\text{SiMe}_3)_3](\text{THF})_2$, в то время как аналогичный лантановый комплекс **36f** образует полное карбоксилатное производное $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOCO}]_3\text{La}(\text{THF})_2$.

Гиперсиланоляты гадолиния и лантана устойчивы до 200°C . Единственными продуктами распада соединения **36a**

при более высоких температурах являются $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOH}$ и полилантаносилоксан. Заметим, что более ионный гиперсиланолят лития, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOLi}$, при термораспаде дает H_2 , $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ (55%), $\text{Me}_3\text{SiOSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (10%) и $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOH}$ (13%).¹³¹

В ряду гиперсиланолятов двухвалентных металлов VII и VIII групп (Mn , Fe , Co , Ni) с увеличением редокс-потенциала от марганца к никелю и одновременным увеличением энергии связи металл—кремний наблюдается значительное уменьшение устойчивости и возрастание способности к внутримолекулярным перегруппировкам, протекающим с образованием связи кремний—металл.

Силаноляты кобальта(II) и железа(II) общей формулы **37a–k** были получены в реакции трис(триметилсилил)силанола с соответствующими силиламидами.¹³⁶ При взаимодействии FeBr_2 с $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiONa}$ в диметоксиэтаноле получен также ат-комплекс $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOFe}[\mu\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{Na}(\text{DME})$ (**38**).¹³⁷



37a–l

$\text{M} = \text{Co}$: L_n отсутствует (**a**), $\text{L}_n = \text{THF}$ (**b**), $(\text{THF})_2$ (**c**), DME (**d**),

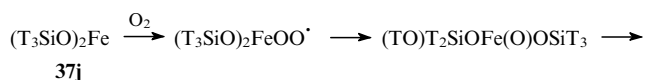
$(\text{MeCN})_2$ (**e**), $(\text{PhCN})_2$ (**f**), 2,2'-бипиридил (**g**), 4,4'-бипиридил (**h**),

$(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (**i**); $\text{M} = \text{Fe}$: L_n отсутствует (**j**), $\text{L}_n = 2,2'$ -бипиридил (**k**),

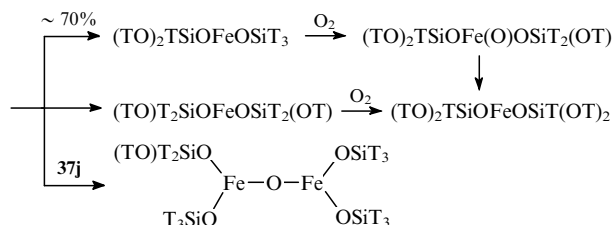
4,4'-бипиридил (**l**).

Гомолептические силаноляты **37a,j** по данным РСА являются димерами в кристаллическом состоянии; в растворе, судя по криоскопическим измерениям в бензоле, они мономерны. Соединение **37a**, в отличие от других комплексов, обратимо присоединяет две молекулы ТГФ, которые легко удаляются в вакууме и при растворении в неполярных растворителях. 4,4'-Бипиридил при взаимодействии с силанолятами **37a,j** образует нерастворимые координационные соединения **37h,l**.¹³⁶

Следует отметить, что трис(триметилсилил)силаноляты железа **37j**, **38**, несмотря на то что они, по существу, являются оксидами, пирофорны на воздухе. Энергичное окисление связей $\text{Si}-\text{Si}$ происходит за счет активации молекулы O_2 на координационно-ненасыщенном атоме железа. При детальном исследовании процесса окисления на примере соединения **37j** выяснилось, что кислород расходуется по двум направлениям, затрагивающим окисление лиганда (преобладающий процесс) и окисление $\text{Fe}(\text{II})$ до $\text{Fe}(\text{III})$.¹³⁶



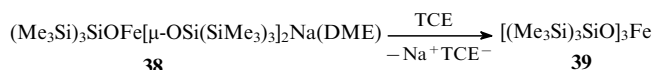
37j



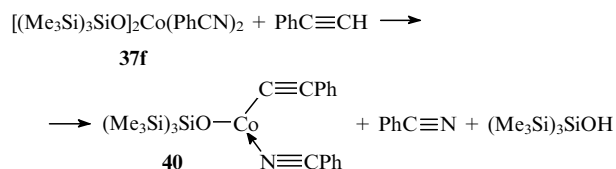
$\text{T} = \text{Me}_3\text{Si}$.

В случае комплексов кобальта весь кислород идет на окисление лиганда.

Ат-комплекс двухвалентного железа **38** гладко реагирует с тетрацианоэтиленом (ТСЕ) с образованием гиперсиланолята $\text{Fe}(\text{III})$ (**39**). Соединение **39** с кислородом не взаимодействует.¹³⁷



Гомолептический силанолят кобальта **37a** поглощает CO при обычных условиях с образованием комплекса предположительного строения $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SiCo}_x(\text{CO})_y$. Соединения **37** активны в качестве катализаторов олигомеризации фенилацетилена. Взаимодействие эквивалентных количеств силанолята **37f** и $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ приводит к замещению одной силаногруппы. Последующее добавление $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ к комплексу **40** приводит к 1,3,5-трифенилбензолу и полифенилацетилену.

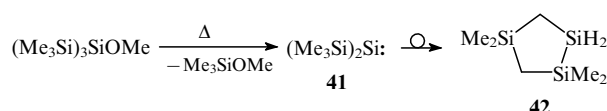


Изучены термические превращения гиперсиланолятов. Силанолят кобальта **37a** начинает разлагаться в растворе уже при 40°C. Гидролиз твердого продукта термического разложения в кислой среде привел к Me_3SiH и $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOSiH}(\text{SiMe}_3)(\text{OSiMe}_3)$ — продуктам, свидетельствующим о протекании перегруппировки

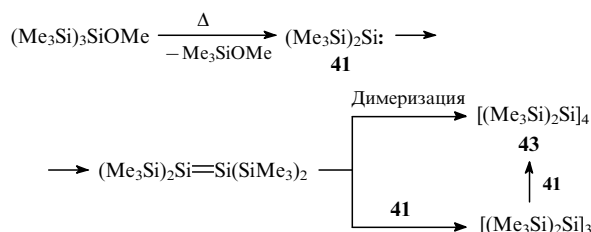


В результате термораспада $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiO}]_2\text{Fe}$ (**37j**) при 180–250°C получаются $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOH}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOSiMe}_3$ и твердый полиферро(Fe^{II})силоксан, в то время как ат-комплекс $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOFe}[\mu\text{-OSi}(\text{SiMe}_3)_3]_2\text{Na}(\text{DME})$ (**38**) дает силаны $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSi}(\text{SiMe}_3)_3$, $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$ и твердый полиферри(Fe^{III})силоксан.¹³⁷ Причиной столь сильного различия может быть наличие в ат-комплексе фрагмента силанолята натрия, проявляющего свойства основания, что способствует реакциям диспропорционирования. Гиперсиланоляты никеля $\text{LNi}[\text{OSi}(\text{SiMe}_3)_3]_n$ получить не удастся ввиду легко протекающих перегруппировок с образованием связи Ni—Si.

Для сравнения следует упомянуть, что термораспад метокситрис(триметилсилил)силана, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOMe}$, происходит с образованием бис(триметилсилил)силана (**41**).¹³⁸ Пути его дальнейшего превращения зависят от того, в каких условиях протекает процесс. В газовой фазе соединение **41** перегруппировывается в трисилациклопентан **42**.¹³⁹

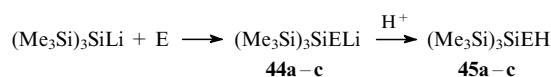


При термоллизе в жидкой фазе выделен совершенно иной продукт — октакис(триметилсилил)циклотетрасилан (**43**).



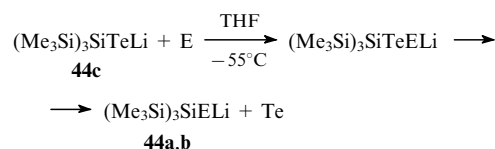
6. Халькогены

Трис(триметилсилил)силилхалькогенолы $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{EH}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и их металлопроизводные. Халькогены легко внедряются по связи Si—Li гиперсиланида лития, образуя литиевые производные **44a–c**.¹⁴⁰



$\text{E} = \text{S}$ (**a**), Se (**b**), Te (**c**).

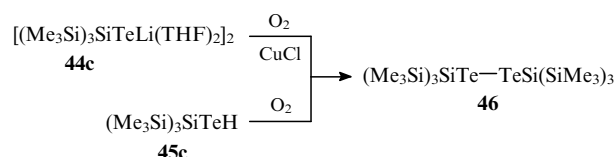
Для синтеза серо- и селенопроизводных удобно использовать замещение теллура более легкими халькогенами.¹⁴⁰



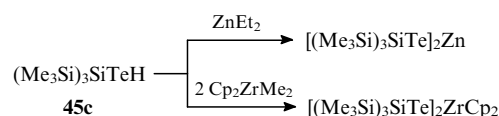
$\text{E} = \text{S}, \text{Se}$.

Кислотный гидролиз литиевых солей **44a–c** дает соответствующие халькогенолы **45a–c** с количественными выходами.^{140, 141} Кислотные свойства гиперсилилхалькогенолов увеличиваются, как и следовало ожидать, от серы к теллуру. Найденные значения pK_a для $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiEH}$ составляют 10.7 (**45a**, $\text{E} = \text{S}$), 8.3 (**45b**, $\text{E} = \text{Se}$) и 7.3 (**45c**, $\text{E} = \text{Te}$). Частоты валентных колебаний связей E—H закономерно уменьшаются от серы к теллуру: 2557, 2294, 2017 cm^{-1} соответственно.¹⁴⁰

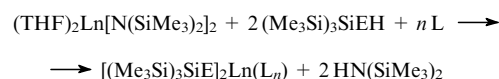
Димерный комплекс гиперсилилтеллуrolыта лития с ТГФ **44c**, как и сам теллуrol **45c**, при окислении дает гиперсилилдителлурид **46**.¹⁴²



Теллуrol **45c**, обладая выраженными кислотными свойствами, легко реагирует с алкильными производными металлов.¹⁴¹



Гиперсилилселеноляты и -теллуrolыта двухвалентных лантанидов (Yb , Eu , Sm) получены в реакциях соответствующих силиламидов с гиперсилилселенолом или -теллуrolом и охарактеризованы в виде комплексов с донорными молекулами.¹⁴³

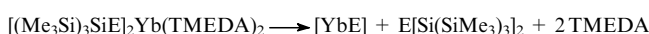


$\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Eu}, \text{Sm}$;

$\text{L} = \text{TMEDA}$, $n = 2$; $\text{L} = (\text{Me}_2\text{PCH}_2)_2$, $n = 1.5$;

TMEDA — N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамин.

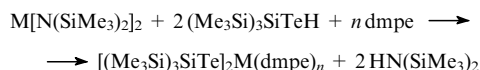
При термораспаде гиперсилилселенида и -теллурида иттербия(II) уже при 150–200°C происходит превращение этих соединений в поликристаллические халькогениды металлов с выбросом бис(гиперсилил)халькогена.



$\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$.

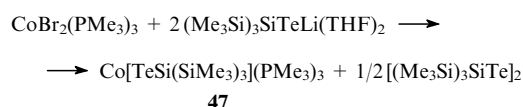
Гиперсилилселеноляты $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSe}]_3\text{Ln}(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Yb}$) и -теллуrolыта $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_3\text{Ln}(\text{dmpe})_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Y}$; dmpe — 1,2-бис(диметилфосфино)этан) трехвалентных лантанидов с координирующими лигандами получены аналогичным способом.¹⁴⁴ Гомолептические производные оказались существенно менее стабильными. Гиперсилилселениды Sm , Eu , Yb при хранении разлагаются в основном до двухвалентных комплексов $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSe}]_2\text{Ln}$ и бис(гиперсилил)диселенида. При попытке выделить гомолептические гиперсилилтеллуриды трехвалентных лантанидов были получены кластерные соединения, в частности $\text{Ce}_5\text{Te}_3[\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_9$.¹⁴⁴

Первые попытки синтеза гомолептических теллуридных производных переходных металлов первого ряда были неудачными. Обработка галогенидов двухвалентных Cr, Mn, Fe, Co и Ni двумя эквивалентами $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeLi}(\text{THF})_2$ приводила к дителлуриду $[\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ и пирофорному осадку неуставленной природы.¹⁴⁵ Взаимодействие силлиамидов металлов $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ с $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeH}$ давало маслообразные продукты, из которых было невозможно выделить чистые соединения. Лишь использование координирующих фосфиновых лигандов позволило выделить и охарактеризовать индивидуальные комплексы.¹⁴⁵



$\text{M} = \text{Mn}, n = 1; \text{M} = \text{Fe}, n = 2.$

Галогениды Cr, Mn, Fe в реакции с гиперсилителлуридом лития в присутствии координирующих молекул дают аналогичные соединения. Исключение составляет реакция дифосфинового комплекса бромиды кобальта(II) с TTS-TeLi, которая протекает как окислительно-восстановительный процесс.

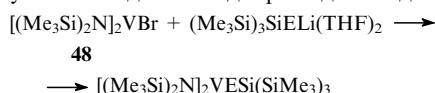


Комплекс Co(I) (**47**) активно поглощает 2 экв. CO при атмосферном давлении.¹⁴⁵



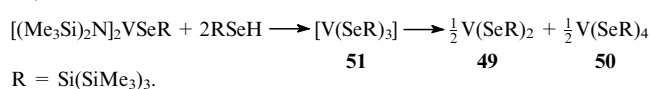
Следует отметить, что электроотрицательный силителлуридный лиганд в соединении $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Fe}(\text{dmpm})_2$ очень лабилен и может быть вытеснен во внешнюю координационную сферу ацетонитрилом с образованием соли $[\text{Fe}\{\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3\}(\text{dmpm})_2(\text{MeCN})][\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3]$.

Гиперсилителлуриды¹⁴⁶ и -теллуриды¹⁴⁷ ванадия были получены исходя из амидобромидов ванадия(III) **48**.



$\text{E} = \text{Se}, \text{Te}.$

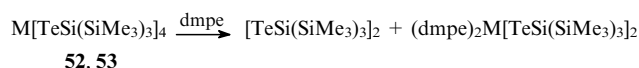
Дальнейшее замещение силиламидных групп на гиперсилителлуридную дает продукты диспропорционирования **49**, **50**.¹⁴⁸



$\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3.$

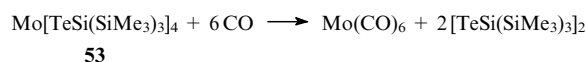
Первоначально образующееся производное трехвалентного ванадия **51** может быть выделено в виде аддуктов $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSe}]_3\text{V}(\text{L})$, где L — молекула донора (пиридин, 2,6-диметилизоцианобензол, пирозин).

При попытке замещения силиламидных групп в $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{V} - \text{TeR}$ на гиперсилителлуридные действием гиперсилителлурида был выделен с выходом 20% лишь тетразамещенный продукт $\text{V}[\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (**52**).¹⁴⁷ Аналогичное производное четырехвалентного молибдена $\text{Mo}[\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ (**53**) образуется при действии гиперсилителлурида на тетраакс(*o*-толил)молибден.¹⁴⁷ Соединения **52**, **53** легко подвергаются восстановительному элиминированию под действием 1,2-бис(диметилфосфино)этана, давая $[\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_2$.

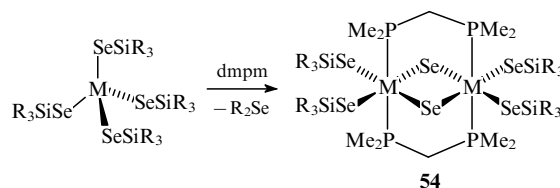


$\text{M} = \text{V} (\text{52}), \text{Mo} (\text{53}).$

Соединение **53** при действии CO (1 атм) легко отщепляет две молекулы дителлурида, образуя гексакарбонил молибдена.¹⁴⁷



Гомолептические гиперсилителлуриды металлов группы IVB — $\text{M}[\text{ESi}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) — получены при действии TTS-ELi ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) на соответствующие хлориды металлов.¹⁴⁹ Они представляют собой термически устойчивые ($T_{\text{пл}} > 220^\circ\text{C}$) интенсивно окрашенные соединения. Гиперсилителлуриды циркония и гафния под действием основания Льюиса — бис(диметилфосфино)метана (dmpm) — дают биядерные комплексы **54**, в которых атомы металла связаны селенидными и фосфиновыми мостиками.¹⁴⁹

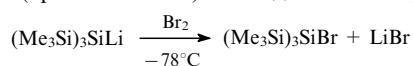


$\text{R} = \text{SiMe}_3; \text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}.$

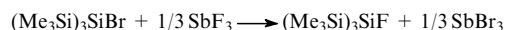
Гиперсилителлуриды $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_4\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) при действии dmpm образуют мономерные комплексы $(\text{dmpm})_2[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{M} = \text{Te}$, а при действии 2,6-диметилизоцианобензола — обычные октаэдрические комплексы $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_4\text{M}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC})_2$.

6. Элементы группы VIIA (TTS-галогениды)

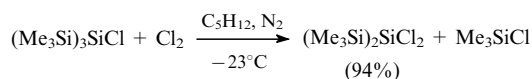
Хлор-, бром- и иодпроизводные $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiX}$ могут быть получены взаимодействием трис(триметилсил)силана с полигалогенуглеводородами (см. раздел IV.1).⁴⁹ Их синтез селективным галогенированием $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$ (**3**) осуществить не удастся, так как скорости реакций с галогеном у промежуточных соединений намного выше, чем у исходного силана. Конечными продуктами этих реакций являются тетрагалогенсилан и триметилгалогенсилан. Однако при низкой температуре возможно селективное замещение атома лития в трис(триметилсил)силаниде лития на бром.¹⁵⁰



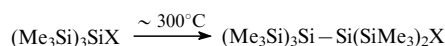
Трис(триметилсил)фторсилан получен обменной реакцией TTS-бромиды с трифторидом сурьмы.¹⁵¹



При осторожном хлорировании трис(триметилсил)хлорсилана удалось выделить бис(триметилсил)дихлорсилан с удовлетворительным выходом.¹⁵¹



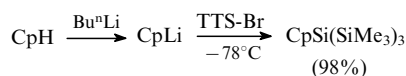
Трис(триметилсил)силитгалогениды — термически весьма устойчивые соединения. Распад $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCl}$ начинается при 300°C и формально дает продукты внедрения силана $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}$ по связи $\text{Si} - \text{Cl}$. Аналогично ведет себя и $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$.¹³⁸



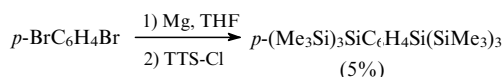
$\text{X} = \text{H}$ (1 ч, 67%), Cl (4 ч, 30%).

Реакционная способность галогенидов $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiX}$ по отношению к нуклеофильным реагентам существенно зависит от галогена и уменьшается в ряду $\text{X} = \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. При гидролизе гиперсилитгалогенидов в присутствии осно-

ваний образуется устойчивый силанол $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOH}$ (см. раздел V.5.a). Наиболее удобным субстратом в реакциях замещения считается бромид $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiBr}$. Реакции с его участием протекают с приемлемой скоростью и дают высокие выходы продуктов.¹⁵⁰



Гиперсилхлорид весьма инертен, и для его реакции требуются более жесткие условия и более длительное время. Взаимодействие $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCl}$ с реактивом Гриньяра дает TTS-производное с низким выходом.⁴



Другие реакции TTS-галогенидов как исходных реагентов для металло- и элементоорганического синтеза представлены ниже в соответствующих разделах.

VI. Трис(триметилсилил)силаниды d- и f-элементов

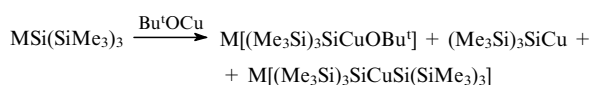
Группа $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$ является удобным лигандом и используется в химии переходных металлов. Она обеспечивает достаточную стерическую защиту металлического центра, а получающиеся продукты обладают хорошей растворимостью в органических растворителях. Уникальные электронные свойства TTS-группы, ее электронная «амфотерность» позволяют получать стабильные комплексы переходных металлов различных типов. Однако при синтезе необходимо учитывать, что TTS-группа сама по себе (и особенно в виде TTS-аниона) является весьма сильным восстановителем. Поэтому ее взаимодействие с ионами переходных металлов, имеющих высокий редокс-потенциал, может осложняться окислительно-восстановительными реакциями. Использование металлокомплексов со стабилизирующими лигандами (в качестве исходных соединений) и правильный выбор условий реакции позволяют получить множество TTS-производных d-, а также f-элементов с уникальными физическими и химическими свойствами.

1. Элементы группы IB

а. Медь

При взаимодействии с хлоридом меди(I) TTS-Li образует сложный комплекс — $\text{Li}(\text{THF})_4[\text{Cu}_5\text{Cl}_4(\text{TTS})_2]$, устойчивый при температурах ниже -30°C .⁸⁷ Это соединение можно условно рассматривать как аддукт $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Cu}(\text{TTS})_2]$ с четырьмя молекулами CuCl . Центральный атом кремния в TTS-группах этой молекулы координирован одновременно с двумя атомами меди. Другими продуктами этой окислительно-восстановительной реакции являются Cu , CuCl_2 , LiCl .

Взаимодействие трис(триметилсилил)силанидов щелочных металлов с *трет*-бутоксидом меди приводит к смеси комплексных силанидов.¹⁵²



M = Li, Na, K, Cs.

Лучшие результаты (выход $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCu} > 60\%$) дает реакция метатезиса силанида свинца с мезитилмедью (раздел V.3.b).¹²¹ В кристаллическом состоянии гиперсилмедь является плоским циклическим тримером с коротким расстоянием $\text{Cu}—\text{Cu}$ (2.384–2.415 Å).¹²¹ Центральные атомы

кремния в гиперсиллильных группах являются мостиковыми, и каждый из них соединен с двумя атомами меди.

б. Серебро

Трис(триметилсилил)силлильные производные серебра, $\text{TTS-Ag}(\text{R}_3\text{P})_n$ ($n = 1$, $\text{R} = \text{Ph}$; $n = 2$: $\text{R}_3\text{P} = \text{Ph}_2\text{PMe}$, $\text{Ph}_2\text{PTol-}p$), были получены действием TTS-Li на соответствующие фосфингалогениды серебра.¹⁵³ Стабильность этих соединений растет с увеличением числа фосфиновых заместителей.

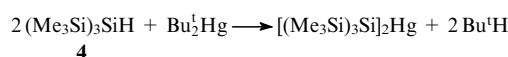
в. Золото

Из TTS-производных золота известны фосфиновые комплексы $\text{Ph}_2\text{MePAuTTS}$ ¹⁵⁴ и $\text{TTSAuPh}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{AuTTS}$ (см.¹⁵⁵), получающиеся действием TTS-Li на соответствующие хлориды золота в ТГФ. Связь $\text{Au}—\text{Si}$ достаточно легко разрушается под действием галогенов, но устойчива к гидролизу и метанолизу.¹⁵⁴ Для двухкоординационного атома золота пространственные требования, видимо, не столь значительны (по сравнению с металлами с более высоким координационным числом), поэтому длина связи $\text{Au}—\text{Si}$ в TTS-производных не отличается от таковой у других, менее пространственно затрудненных силанидов золота.^{154, 155}

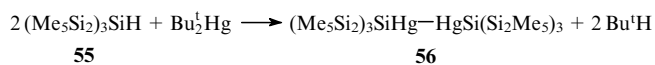
2. Элементы группы IIB (Zn, Cd, Hg)

Соединения $(\text{TTS})_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}$, Cd , Hg) были получены действием трис(триметилсилил)силанида лития на галогениды двухвалентных металлов в эфире.¹⁵⁶ В противоположность триметилсилильным аналогам, TTS-производные термически устойчивы в течение продолжительного времени без доступа воздуха. Эти соединения оказались достаточно инертными и не реагируют с такими галогенидами металлов, как TaCl_5 , TiCl_4 , ZrCl_4 , VCl_3 . Гидролиз $(\text{TTS})_2\text{Zn}$ протекает за несколько часов. Иодид кадмия в реакции с TTS-Li при 20°C образует комплекс анионного типа $[\text{Li}(\text{THF})_4][(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCd}(\text{I}_3)\text{CdSi}(\text{SiMe}_3)_3]$.¹⁵⁷

Для синтеза $(\text{TTS})_2\text{Hg}$ был использован метод Вязанкина.¹⁵⁸



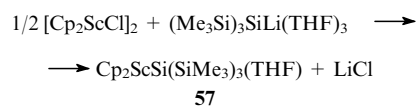
Надо отметить, что аналогичная реакция между Bu_2^1Hg и трис(пентаметилдисиланил)силаном (**55**) дает биядерный комплекс **56**, в котором кремнийорганический лиганд имеет вид зонтика, прикрывающего атомы ртути.¹⁵⁹

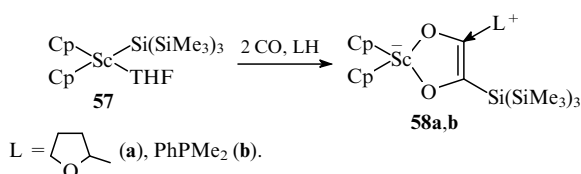


Соединение **56** при нагревании до 180°C элиминирует один атом ртути с образованием $[(\text{Me}_5\text{Si}_2)_3\text{Si}]_2\text{Hg}$, а при облучении ($\lambda > 330 \text{ нм}$) дает устойчивый при 20°C силлильный радикал $(\text{Me}_5\text{Si}_2)_3\text{Si}^\cdot$.

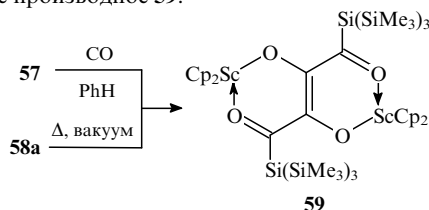
3. Элементы группы IIIB, лантаниды, актиниды

Трис(триметилсилил)силлильные производные элементов группы IIIB, а также лантанидов и актинидов немногочисленны, причем известны только циклопентадиенильные комплексы.¹⁶⁰ Например, описан комплекс **57**, содержащий связь $\text{Sc}—\text{Si}$. Он чрезвычайно чувствителен к кислороду и влаге воздуха, легко поглощает два эквивалента CO с образованием скандоксикетеновых производных **58**, стабилизированных донорными молекулами.¹⁶⁰

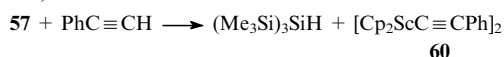




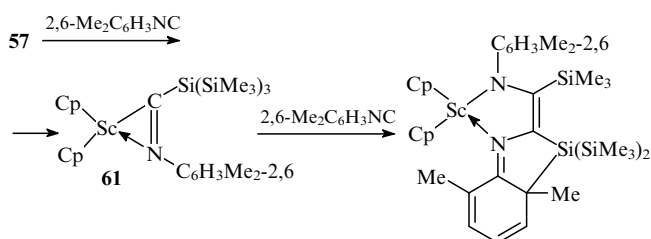
Нагревание комплекса **58a** в вакууме или карбонилирование соединения **57** в неполярной среде дает ендийон-диолатное производное **59**.



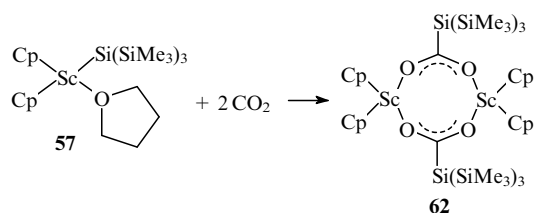
Добавление фенилацетилена к бензольному раствору комплекса **57** приводит к количественному образованию $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ и ацетиленида **60**.¹⁶⁰



Изоцианиды внедряются по связи Sc—Si, при этом первоначальный продукт **61** подвергается атаке второй молекулы изоцианида, что приводит к миграции группы Me_3Si .^{160, 161}

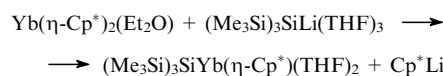


Диоксид углерода легко внедряется по связи Sc—Si соединения **57** с образованием димерного карбоксилата **62**.¹⁶²



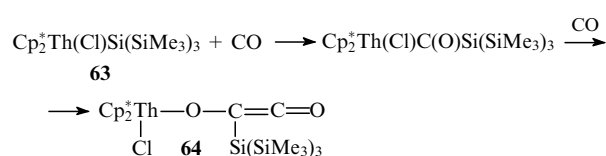
Соединение **62** неустойчиво в растворе и разлагается с выделением CO до полимерного силанолятного комплекса $[\text{Cp}_2\text{ScOSi}(\text{SiMe}_3)_3]_n$.¹⁶²

Взаимодействие бис(пентаметилциклопентадиенил)иттербия с $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ в толуоле приводит к замещению одного циклопентадиенильного кольца TTS-группой.¹⁶³



$\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$.

По причине, которая на сегодняшний день до конца не выяснена, силлильные комплексы актинидов очень трудно выделить. Реакция $\text{Cp}_2^*\text{ThCl}_2$ с TTS-Li приводит к комплексу $\text{Cp}_2^*\text{Th}(\text{TTS})\text{Cl}$ (**63**),¹⁶⁴ который при попытке выделения распадается до $\text{Cp}_2^*\text{ThCl}_2$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ и других продуктов. Тем не менее происходит карбонилирование соединения **63** в растворе с последовательным внедрением двух молекул CO и образованием металлоксикетенового производного **64**.¹⁶⁴



4. Элементы группы IVB (Ti, Zr, Hf)

Известно достаточно много TTS-производных элементов группы IVB, содержащих также циклопентадиенильные, алкильные, алкиламидные или алкоксидные заместители. Способы получения некоторых из них представлены в табл. 8.

Попытки синтеза TTS-производных титана из TiCl_4 и TTS-Li приводили в основном к сложной смеси продуктов окислительно-восстановительной реакции, среди которых были выделены триметилсилан и гексаметилдисилан.¹⁶⁵ Для синтеза триамидных комплексов TTS-Ti(NMe_2)₃ и TTS-Ti(NEt_2)₃ использовали смешанные галогенамиды титана (см. табл. 8). Полученные соединения термически стабильны и химически достаточно инертны.^{166, 176} Триамидные и триалкоксидные комплексы циркония и гафния также обладают низкой реакционной способностью и неактивны в катализе полимеризации олефинов.^{168, 169}

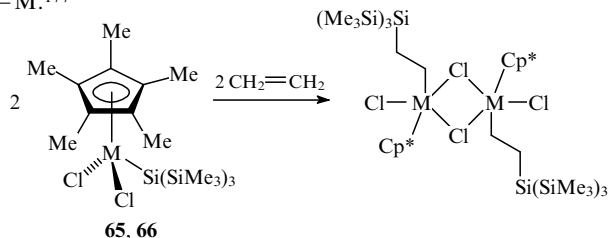
Наибольший интерес представляют TTS-производные циркония и гафния типа TTS-MCp_nCl_{3-n} ($n = 1, 2$) в связи с их высокой реакционной способностью и каталитической активностью.

Таблица 8. Условия синтеза TTS-комплексов переходных металлов группы IVB.

Исходные соединения	Продукт реакции	Выход, %	Условия реакции	Ссылки
$\text{ClTi}(\text{NMe}_2)_3$, TTS-Li	TTS-Ti(NMe_2) ₃	40	C_6H_{14} , 20°C, 0.5 ч	165
$\text{ClTi}(\text{NEt}_2)_3$, TTS-Li	TTS-Ti(NEt_2) ₃	—	C_6H_{14} , 20°C, 0.5 ч	166
$\text{ClTi}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$, TTS-Li	TTS-Ti(CH_2SiMe_3) ₃	—	C_6H_{14}	167
$\text{ClZr}(\text{NMe}_2)_3$, TTS-Li	TTS-Zr(NMe_2) ₃	—	Et_2O	168
$(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{ZrCl}$, TTS-Li	TTS-Zr(OBu^t) ₃	70	Et_2O , 0°C, 12 ч	169
$(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{HfCl}$, TTS-Li	TTS-Hf(OBu^t) ₃	70	Et_2O , 0°C, 12 ч	169
Cp^*ZrCl_3 , TTS-Li	TTS-ZrCp*Cl ₂	—	Et_2O , -78°C	25
$\text{Cp}^*\text{CpZrCl}_2$, TTS-Li	TTS-ZrCp* CpCl	62	PhH , 20°C, 12 ч	170
$\text{Cp}^*\text{CpHfCl}_2$, TTS-Li	TTS-Hf(Cl)Cp* Cp	—	Et_2O , 20°C	171
Cp_2ZrCl_2 , TTS-Li	TTS-ZrCp ₂ Cl	70	Et_2O , 20°C, 2 сут	172
Cp^*ZrCl_3 , TTS-Li	TTS-ZrCpCl ₂	—	Et_2O	25
$(\text{TTS})\text{ZrCp}_2\text{Cl}$, MeMgBr	TTS-ZrCp ₂ Me	71	Et_2O , -78 ÷ 20°C	172
$(\text{TTS})\text{ZrCp}^*\text{CpCl}$, MeMgBr	TTS-ZrCp* CpMe	82	Et_2O , -78 ÷ 20°C	170
Cp_2ZrCl_2 , TTS-K	$(\text{TTS})_2\text{ZrCp}_2$	85	C_5H_{12} , 0–20°C, 12 ч	173
$(\text{Bu}^t\text{CH}_2)_3\text{ZrCl}$, TTS-Li	TTS-Zr(CH_2Bu^t) ₃	—	C_6H_{14}	174, 175
Cp^*HfCl_3 , TTS-Li	TTS-HfCpCl ₂	—	Et_2O	25
Cp_2HfCl_2 , TTS-K	$(\text{TTS})_2\text{HfCp}_2$	81	C_5H_{12} , 0–20°C, 12 ч	173

Комплексы $\text{Cp}^*\text{M}(\text{TTS})\text{Cl}_2$, где $\text{M} = \text{Zr}$ (**65**), Hf (**66**), стабильны в атмосфере аргона, однако быстро разлагаются во влажном воздухе. Соединения **65**, **66** в C_6D_6 термически весьма устойчивы, о чем свидетельствуют спектры ЯМР после выдерживания растворов при 95°C в течение суток в изолированных от света ампулах. Однако на свету происходит их быстрое разложение.

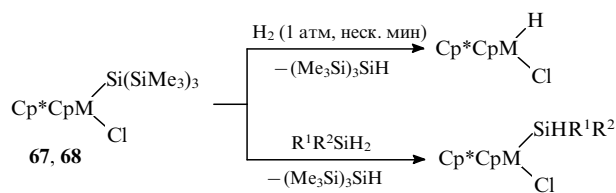
Трис(триметилсилил)силильные производные циркония и гафния **65**, **66**, а также $\text{CpCp}^*\text{Zr}(\text{TTS})\text{Cl}$ (**67**) реагируют с этиленом с образованием продуктов внедрения по связи $\text{Si}-\text{M}$.¹⁷⁷



$\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$.

В то же время замещенные алкены (стирол, пропен, триметилсилилэтилен), а также дифенилацетилен не вступают в данную реакцию. Комплекс $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{TTS})\text{Cl}$ с незамещенными Cp -лигандами оказался инертным по отношению к этилену.

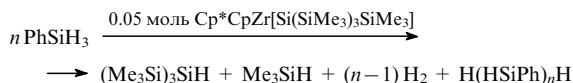
Соединения $\text{Cp}^*\text{CpM}(\text{TTS})\text{Cl}$ **67**, **68** взаимодействуют с водородом и органосиланами с отщеплением трис(триметилсилил)силана.¹⁷⁸



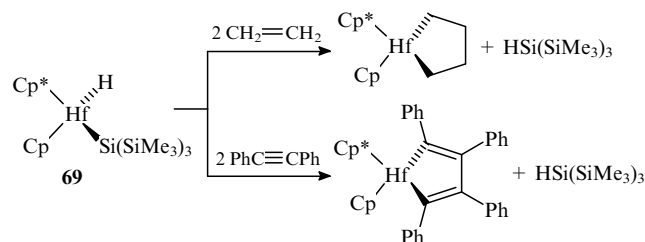
$\text{M} = \text{Zr}$ (**67**), Hf (**68**); $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}$; $\text{R}^2 = \text{Alk}, \text{Ar}$.

В реакциях метатезиса трис(триметилсилил)силильная группа является наилучшей уходящей группой по сравнению с другими R_3Si -производными, поэтому соединения **67**, **68** — наиболее удобные реагенты для синтеза новых d^0 -гидридосилильных комплексов в реакциях с дигидами.¹⁷¹

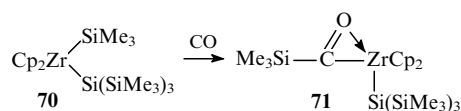
Дегидрополимеризация первичных силанов RSiH_3 в присутствии TTS -производных $\text{Cp}^*\text{CpM}(\text{TTS})\text{X}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{X} = \text{Me}, \text{Cl}, \text{SiMe}_3$) протекает значительно быстрее, чем на других аналогичных комплексах.¹⁷⁸



Гидридный комплекс гафноцена **69** способен присоединять молекулы непредельных соединений в обмен на $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$.¹⁷⁹

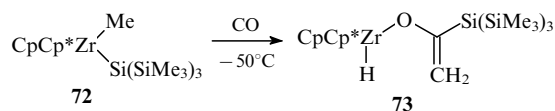


В соединении **70** одновременно присутствуют триметилсилильная и TTS -группа, но один эквивалент CO внедряется исключительно по связи $\text{Zr}-\text{SiMe}_3$.¹⁷²

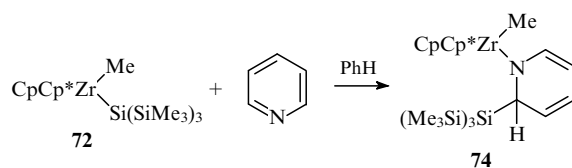


Этот факт трудно объяснить, принимая во внимание, что в общем случае CO достаточно легко внедряется по связи $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{M}$, где M — металл группы IVB. Необычна и реакционная способность соединения **71**. При его обработке HCl количественно выделяется $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$, но при действии бензойной кислоты удаляется триметилсилилкарбонильная группа и получается $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{TTS})(\text{O}_2\text{CPh})$.¹⁷² Оксид углерода легко реагирует по связи $\text{Zr}-\text{Si}$ пространственно затрудненной молекулы $\text{CpCp}^*\text{Zr}(\text{TTS})\text{Cl}$ с образованием $\text{CpCp}^*\text{Zr}[\text{C}(\text{O})\text{TTS}]\text{Cl}$,¹⁷⁰ но не внедряется в связь $\text{Zr}-\text{Si}$ в комплексе $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{TTS})\text{Cl}$.¹⁷² Этот факт авторы¹⁷⁰ объясняют тем, что пространственное напряжение, имеющее место в молекуле $\text{CpCp}^*\text{Zr}(\text{TTS})\text{Cl}$, больше, чем в соединении $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{TTS})\text{Cl}$.

Метильное производное $\text{CpCp}^*\text{Zr}(\text{TTS})\text{Me}$ (**72**) взаимодействует с CO более сложно. Первоначальный продукт внедрения претерпевает две последовательные перегруппировки с образованием в конечном счете гидрид-енолята **73**.¹⁷⁰

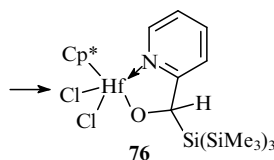
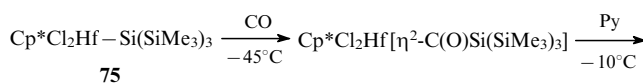


Комплекс **72** реагирует с нитрилами RCN с образованием азометиновых производных $\text{CpCp}^*\text{ZrN}=\text{C}(\text{R})(\text{TTS})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{Ph}$). С пиридином соединение **72** дает продукт присоединения **74**.¹⁸⁰

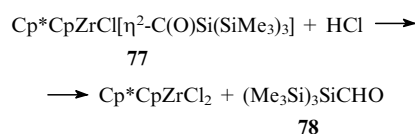


Родственные TTS -комплексы циркония $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{TTS})\text{Me}$ и $\text{CpCp}^*\text{Zr}(\text{TTS})\text{Cl}$ существенно менее активны в реакциях с нитрилами и пиридином.

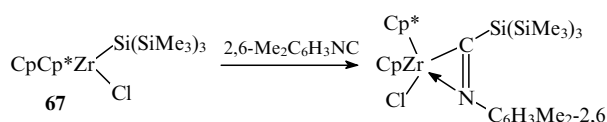
Было обнаружено, что внедрение CO по связи $\text{Hf}-\text{Si}$ в соединении **75** приводит к η^2 -силилацильному производному, которое в свою очередь дает продукт внедрения по α - CH -связи пиридина **76**.¹⁸¹



Протонирование η^2 -гиперсилилацильного комплекса циркония **77** приводит к кремнийорганическому альдегиду **78**, который пока не удалось получить другим способом.¹⁸²



Внедрение изонитрилов по связи $\text{Zr}-\text{Si}$ ¹⁸² происходит аналогично внедрению оксида углерода в комплексе **70**.¹⁷⁵



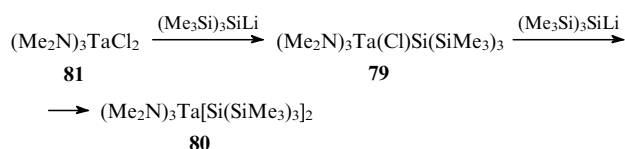
Трис(триметилсилил)силильная группа была использована для получения 14-электронных катионных комплексов $[\text{Zr}(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{TTS})_2\text{R}]^+$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}$), которые оказались эффективными катализаторами в полимеризации этилена.¹⁵⁰ В присутствии комплекса, содержащего трис(триметилсилил)силильную группу в качестве заместителя в циклопентадиенильном кольце, полимеризация происходит с удовлетворительной скоростью. Молекулярный вес полимера ($M_w = 126\,000$) был максимальным по сравнению с полимерами, полученными в присутствии катализаторов этого ряда, в которых вместо TTS-группы использовались другие заместители (CH_2Ph , CHPh_2).

Трис(триметилсилил)силильные производные циркония и гафния, содержащие вместо циклопентадиенильных лигандов *трет*-бутоксигруппы, оказались неактивными по отношению к CO, этилену и PhSiH_3 . Однако и циркониевый, и гафниевый комплексы реагируют с изоцианидами, образуя продукты внедрения $[(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{M}(\eta^2\text{-CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})(\text{TTS})]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$).¹⁶⁹

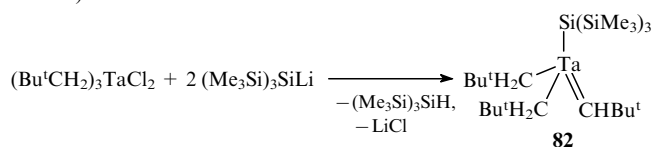
5. Элементы групп VB – VIIB

а. Тантал

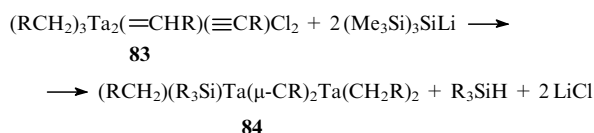
Соединения группы VB представлены комплексами тантала. Амидосилильные комплексы **79**, **80**, полученные из дихлорида **81**, неустойчивы и начинают распадаться уже при 20°C , что затрудняет их выделение.¹⁸³



Стабилизация неопентильных TTS-комплексов тантала происходит за счет выброса молекулы трис(триметилсилил)силана и образования алкилиденового фрагмента (соединение **82**).¹⁷⁵

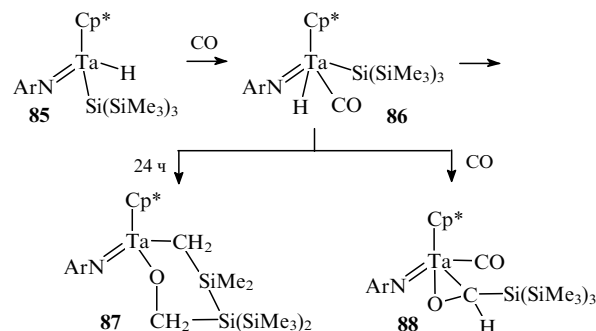


Взаимодействие биядерного алкилиден-алкилидинового комплекса тантала **83** с TTS-Li также протекает с элиминированием трис(триметилсилил)силана. В этом случае получается бисалкилидиновый комплекс **84**.¹⁸⁴



$\text{R} = \text{SiMe}_3$.

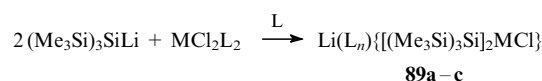
Трис(триметилсилил)силильный гидридный комплекс тантала **85** при действии одного эквивалента CO дает продукт присоединения **86**, который за 24 ч изомеризуется в циклическое производное **87**. В этом процессе затрагиваются гидридная, карбонильная и силильная группы.¹⁸⁵ При избытке CO получается аддукт **88**, гидролиз которого приводит к кремнийорганическому спирту $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCH}_2\text{OH}$ с выходом 90%.



$\text{Ar} = 2,6\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

б. Хром, марганец, железо

Взаимодействие трис(триметилсилил)силанида лития с галогенидами хрома(II), марганца(II) и железа(II) в координирующем растворителе приводит к бисгиперсилильным комплексам **89a–c** анионного типа.¹⁸⁶



$\text{M} = \text{Cr}$ ($\text{L} = \text{THF}$, $n = 3$) (**a**), Mn ($\text{L} = \text{DME}$, $n = 2$) (**b**),

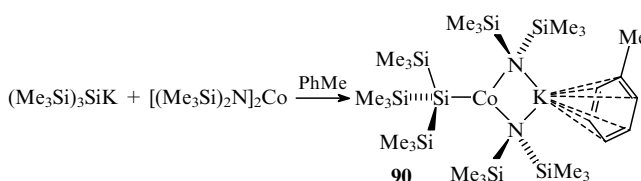
Fe ($\text{L} = \text{DME}$, $n = 2$) (**c**).

Комплексы железа и марганца **89b,c** термически весьма устойчивы ($T_{\text{разл}} > 140^\circ\text{C}$). Комплекс хрома **89a** был выделен и охарактеризован лишь при температурах ниже -20°C .

Все полученные низкокоординационные комплексы имеют большие магнитные моменты, что соответствует высокоспиновой конфигурации атомов металлов и является редкостью для силильных комплексов переходных металлов.

в. Кобальт

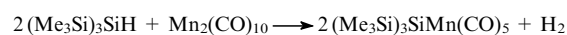
Попытки получить TTS-производные кобальта действием трис(триметилсилил)силанида калия на CoCl_2 приводили к продуктам восстановления кобальта до металла. Однако $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}$ гладко реагирует с силиламидом кобальта с образованием аддукта **90**.¹⁸⁷



Соединение **90** устойчиво в кристаллическом состоянии, но довольно быстро разлагается в растворе. Длина связи $\text{Co}-\text{Si}$, равная $2.513 \text{ \AA}$, является наибольшей из всех известных значений, что объясняется стерической перегруженностью комплекса **90**.

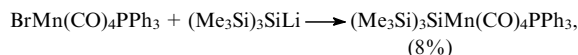
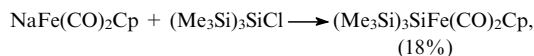
г. Карбонильные производные Mn, Fe, Re

Известно, что одним из основных методов получения соединений со связью кремний–металл является взаимодействие карбониллов металлов с гидридами кремния¹⁸⁸ (см., например, работы^{189, 190}).



Однако для синтеза полисилильных карбонильных производных этот метод обычно не применяют из-за низких выходов целевого продукта, так как в результате побочно протекающей реакции расщепления связи $\text{Si}-\text{Si}$ образуются силоксаны и карбонилгидридные кластеры металлов.^{188, 191}

Альтернативным методом синтеза является взаимодействие анионных карбонильных комплексов металлов с TTS-галогенидами¹⁹¹ или карбонилгалогенидов с трис(триметилсилил)силиллитием.^{189, 191, 192}

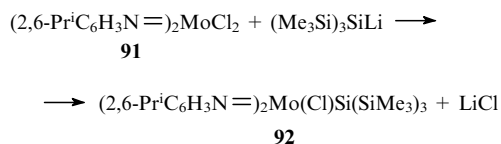


M = Mn, (CO)_nL = (CO)₄PPh₃; M = Re, (CO)_nL = (CO)₅.

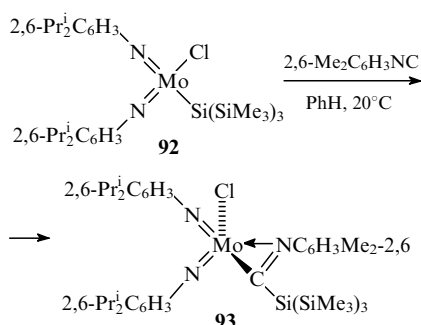
д. Молибден, вольфрам, рутений

Амидохлорид молибдена, (Me₂N)₄Mo₂Cl₂, при обработке TTS-Li дает ожидаемый комплекс (Me₂N)₄Mo₂(TTS)₂, в котором присутствует связь Mo≡Mo.¹⁹³

Бис(2,6-диизопропилфениламино)дихлорид молибдена (91) реагирует с одним эквивалентом трис(триметилсилил)силиллития с образованием TTS-производного 92.¹⁹⁴

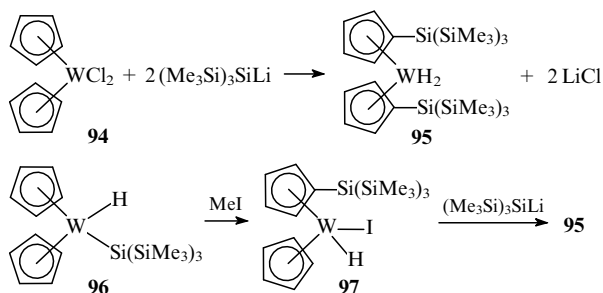


Комплекс 92 оказался нереакционноспособным по отношению к H₂, CO, C₂H₄, однако быстро реагировал с 2,6-диметилизотианобензолом с образованием соединения 93 — продукта внедрения изоцианида по связи Mo—Si.¹⁹⁴



Алкилидиновый комплекс вольфрама, (Bu^tCH₂)₃W.(≡CBu^t)(TTS), получается из соответствующего хлорида, (Bu^tCH₂)₃W(≡CBu^t)Cl, при обработке последнего трис(триметилсилил)силанидом лития.¹⁷⁵

В реакции TTS-Li с дихлоридом бис(циклопентадиенил)вольфрама (94) вместо образования ожидаемого комплекса со связью W—Si происходит замещение атома водорода циклопентадиенильного кольца TTS-группой, и получается дигидрид вольфрама 95.^{195, 196}

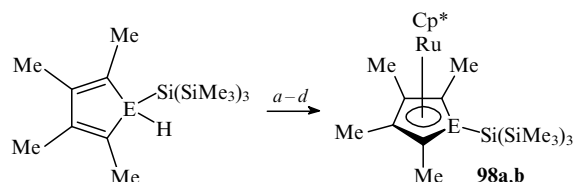


Силильный комплекс 96, полученный из Cp₂W(H)Cl и (Me₃Si)₃SiLi, реагирует с иодистым метилом также с обра-

зованием продукта замещения циклопентадиенильного кольца 97. Очевидно, что молекулярная перегруппировка вольфрамового комплекса не требует депротонирования Cp-кольца основанием, в этом случае побочным продуктом был бы (Me₃Si)₃SiH.

Уместно заметить, что в синтезах комплексов металлов (например, (Cp-TTS)₂Zr¹⁵⁰) используются TTS-замещенный циклопентадиен, который получают также и обычным методом из CpLi и (Me₃Si)₃SiBr.¹⁵⁰

Стабильные η⁵-сила- и η⁵-гермадициклопентадиенильные производные рутения 98a,b были получены с использованием TTS-группы в кольце в качестве стабилизирующего заместителя.^{197, 198}



E = Si (a), Ge (b);

a — Cp*Ru(OMe)₂; b — Me₃SiOSO₂CF₃ (2 экв.); c — 3 NaBF₄ (3 экв.);

d — LiSi(SiMe₃)₃.

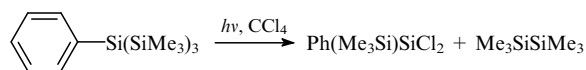
При синтезе некоторых TTS-производных элементов V—VIII групп происходят перегруппировки, в которых фрагмент (Me₃Si)₃Si разрушается, особенно если становится выгодным образование силиленовых комплексов металлов (см. раздел VIII).

VII. Фотохимические реакции гиперсилильных производных

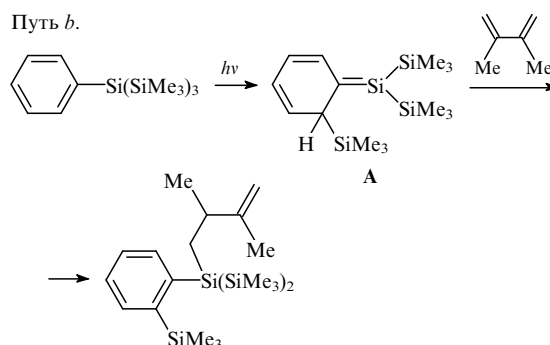
По сравнению с линейными производными разветвленные органоолигосиланы и, в частности, (Me₃Si)₄Si малочувствительны к действию УФ-света. Однако если TTS-группа соединена с хромофорной или азоксироной группами, то фотореакции с участием фрагмента (Me₃Si)₃Si протекают с заметными скоростями.

Фотолиз ароматических TTS-содержащих соединений протекает, как минимум, по двум направлениям: с выбросом триметилсилилфенилсилилена (путь a) и с миграцией триметилсилильной группы в ароматическое кольцо (путь b). Нестабильный интермедиат A идентифицирован в результате реакции с 2,3-диметилбута-1,3-диеном.^{199, 200}

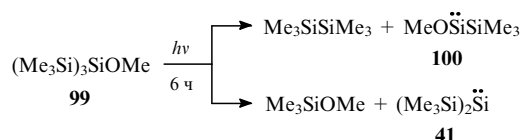
Путь a.



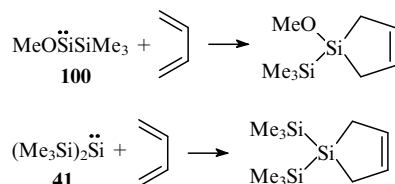
Путь b.



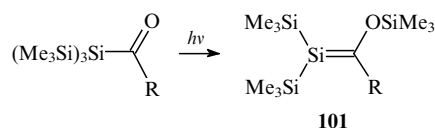
Фотолиз (λ = 254 nm) метокситрис(триметилсилил)силана 99 идет также неселективно и дает метокси(триметилсилил)силилен 100 и бис(триметилсилил)силилен 41 в соотношении ~2:1.²⁰¹



Образующиеся силилены зафиксированы с помощью ловушек, например, бута-1,3-диена.

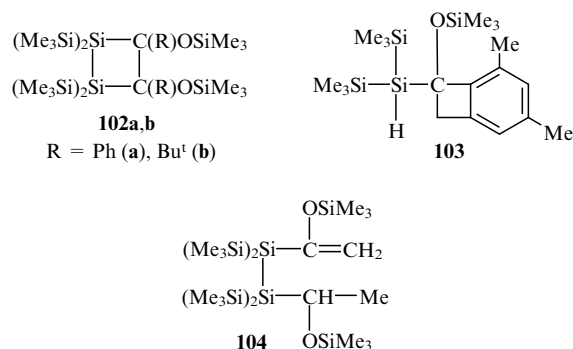


Фотолиз ацилтрис(триметилсилил)силанов приводит к миграции триметилсилильной группы к атому кислорода и образованию силенов **101**, которые подвергаются дальнейшим превращениям в зависимости от природы заместителя в ацильной группе и условий реакции.²⁰²



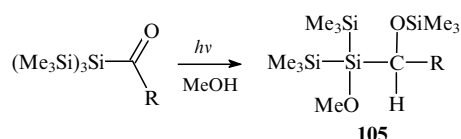
R = Me, Bu^t, 1-Ad (1-адамантил), Ph, 2,4,6-Me₃C₆H₂.

В инертном растворителе в случае R = Ph образуется димер **102a** типа «голова к голове».²⁰³



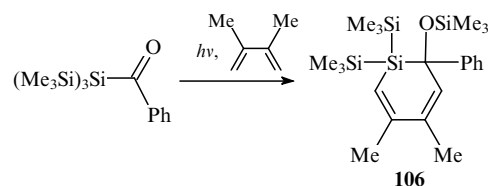
Более объемистая *tert*-бутильная группа способствует образованию равновесной смеси димера **102b** и мономера **101** (R = Bu^t) в соотношении 4 : 1.²⁰³ Адамантильный заместитель (R = 1-Ad) препятствует димеризации, и образуется устойчивый силен **101** (R = 1-Ad).¹⁰³ Однако в случае еще одного объемистого заместителя — мезитилена — получается продукт фотохимического внедрения образующегося силенов по C—H-связи одной из метильных групп (соединение **103**).²⁰² Если в соединении **101** в заместителе R имеются α-протоны (например, R = Me), происходит диспропорционирование димера с образованием соединения **104**.²⁰³

Фотолиз ацилполисиланов в присутствии метанола приводит к соединениям **105** — продуктам его присоединения по двойной связи Si = C.²⁰³

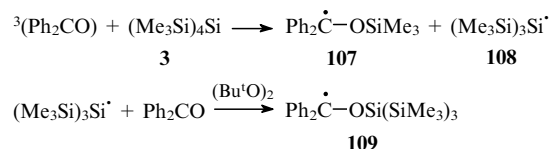


R = Me, Bu^t, Ph.

Непредельные соединения (2,3-диметилбутадиен, фенил-метилацетилен) дают циклические производные (например, соединение **106**) — продукты присоединения к двойной связи Si = C фотохимически генерируемого силенов **101**.²⁰³

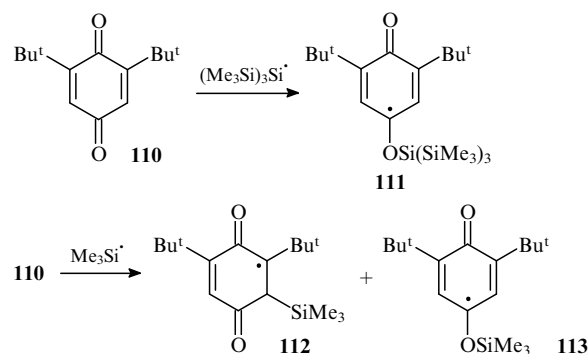


В результате фотохимической реакции триплетного бензофенона с тетраакс(триметилсилил)силаном (**3**) образуются два радикальных продукта **107** и **108**, зарегистрированных методом ЭПР.²⁰³

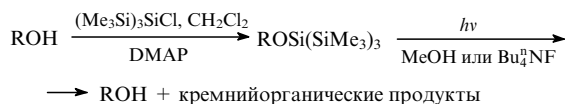


Фотолиз смеси бензофенона и трис(триметилсилил)силана в присутствии ди-*tert*-бутилпероксида приводит исключительно к радикалу **109**. Следует отметить, что (Me₃Si)₄Si, в отличие от (Me₃Si)₃SiH, реагирует с радикалами Bu^tO[•], генерируемыми в условиях фотолиза ди-*tert*-бутилпероксида, исключительно путем отрыва атома водорода от метильных групп с образованием силметильных радикалов (Me₃Si)₃SiSiMe₂CH₂[•].

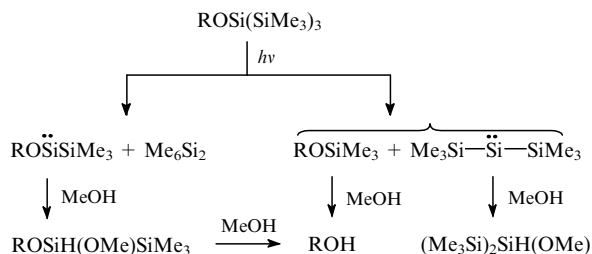
В фотохимической реакции 2,6-ди-*tert*-бутил-1,4-бензохинона **110** с тетраакс(триметилсилил)силаном генерируются радикалы (Me₃Si)₃Si[•] и Me₃Si[•]. Первый присоединяется исключительно к атому кислорода хинона с образованием соединения **111**, в то время как второй в основном дает продукты присоединения к углеродному атому **112**. Продукт присоединения Me₃Si[•] к атому кислорода **113** является минорным.²⁰⁴



Трис(триметилсилил)силильная группа может служить фотолабильной защитой спиртовой функции. Возможность использования TTS-группы для этой цели изучена Бруком с соавт.^{205, 206} Трис(триметилсилил)силиловые эфиры удалось получить с выходами от 70 до 97% для первичных и вторичных спиртов взаимодействием трис(триметилсилил)силхлорида с соответствующим спиртом в присутствии 4-диметиламинопиридина (DMAP). Лучшие выходы достигаются в случае спиртов, имеющих повышенную кислотность. Третичные спирты не реагируют из-за пространственных препятствий. Важной особенностью полученных эфиров оказалась их чрезвычайно высокая устойчивость к водным основаниям, реагентам Гриньяра, Виттига, бутиллитию и фториду цезия. Снятие силильной защиты осуществляли путем облучения образцов ультрафиолетовым светом (254 нм; 30 мин) в присутствии метанола или фторида тетрабутиламмония.



Недостатком такой силильной защиты является образование при фотолизе тяжелых кремнийорганических продуктов.



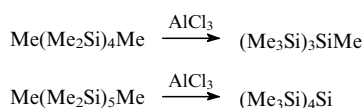
При использовании хроматографирования удалось добиться получения десилилированных спиртов с выходами 80–90%.^{205, 206}

VIII. Перегруппировки с участием трис(триметилсилил)силильного фрагмента

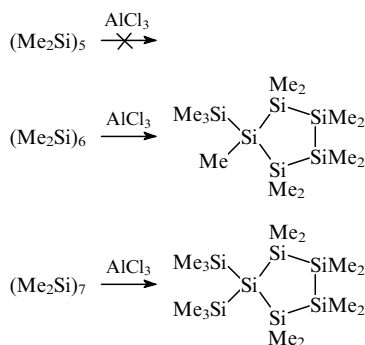
Трис(триметилсилил)силильная группа по сравнению с другими часто используемыми объемистыми группами (Bu_3C , Bu_3Si , Pr_3Si) является более «мягкой», подвижной и с легкостью участвует в различных типах перегруппировок, индуцируемых кислотами, основаниями, светом, теплом, действием переходных металлов. Причем она (или, точнее, фрагмент Si_3Si) может как разрушаться, так и образовываться в различных типах перегруппировок в зависимости от места возникновения активного центра (заряда) и способов его стабилизации.

1. Миграции силильных групп

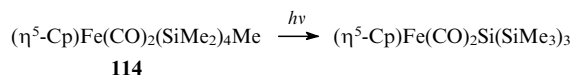
Перметилированные полисиланы, $\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Me}$ ($n = 4-10$), в присутствии AlCl_3 подвергаются скелетным перегруппировкам с образованием термодинамически более стабильных разветвленных изомеров с почти количественными выходами.³⁶



Перметилированные циклополисиланы под действием AlCl_3 , содержащего 1% FeCl_3 , также дают изомерные разветвленные циклосиланы.²⁰⁷

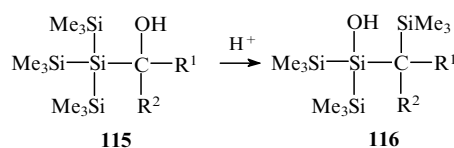


При фотолитической перегруппировке олигосилильного комплекса железа **114** получается фрагмент TTS.²⁰⁸



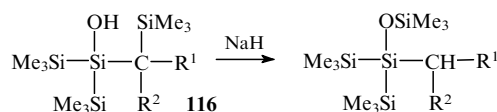
Реакция протекает через образование силлил-силиленовых комплексов $(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\text{CO})(=\text{SiMe}_2)(\text{Si}_n\text{Me}_{2n+1})$ с последующей миграцией силильных и метильных групп. Фотохимическая изомеризация нонаметилтетрасилана, $\text{H}(\text{SiMe}_2)_4\text{Me}$ в присутствии каталитических количеств $(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiMe}_3$ или карбониллов $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{W}(\text{CO})_6$ первоначально приводит к $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$, который затем превращается в продукт внедрения диметилсилилена по связи $\text{Si}-\text{H}-\text{Me}_3\text{Si}$.²⁰⁹ Термическая изомеризация в присутствии каталитических количеств $(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})\text{SiMe}_3$ дает исключительно трис(триметилсилил)силан.

Под действием сильных кислот, таких как HCl или H_2SO_4 , 1-гидроксиалкилтрис(триметилсилил)силаны **115** изомеризуются посредством 1,2- $\text{Me}_3\text{Si}-\text{OH}$ -обмена с образованием триметилсилилметилсиланолов **116**.^{210, 211}

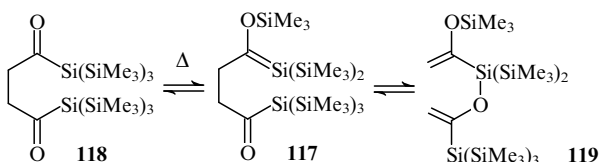


$\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $4\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4$, Mes , $2\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, $2,4,6\text{-(MeO)}_3\text{C}_6\text{H}_2$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$.

Депротонирование соединений **116** гидридом натрия вызывает миграцию триметилсилильной группы от атома углерода к атому кислорода.

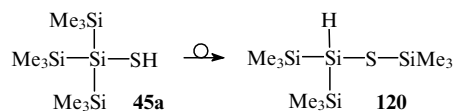


Силан **117**, образующийся в результате термолитического распада бис[трис(триметилсилил)силанкарбонил]этана **118**, подвергается скелетной перегруппировке с образованием изомерного непредельного соединения **119**.²¹²



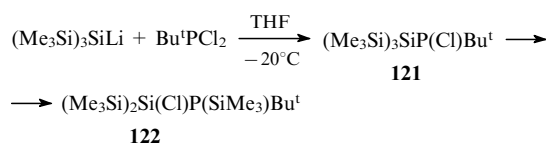
2. Перегруппировки элементоорганических производных

Трис(триметилсилил)силантиол **45a** легко подвергается радикал-индуцируемой скелетной перегруппировке путем 1,2-сдвига Me_3Si -группы от атома кремния к атому серы, что приводит к тиогидриду **120**.²¹³

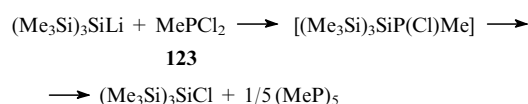


Миграция Me_3Si -группы к атому кислорода является энергетически очень выгодным процессом, она имеет место при аутоокислении трис(триметилсилил)силана (см. раздел IV.1),⁵⁰ а также при его окислении алкилнитратами.²¹⁴ Перегруппировка TTS-силанолатных комплексов в силосилильные имеет место при термолитическом расходе гиперсиланолатов переходных металлов.^{136, 137}

Взаимодействие $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ с *трет*-бутилдихлорфосфин приводит к ожидаемому гиперсилилфосфину **121**, однако последний при перегонке (110–115°C при 0.01 мм рт. ст.) дает продукт перегруппировки **122**.¹²³

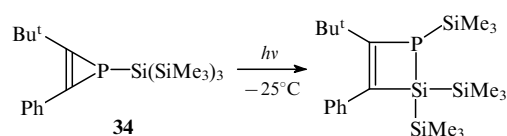


Алкилдихлорфосфины с менее объемистым алкильным заместителем, например метилдихлорфосфин **123**, реагируют с TTS-Li, отщепляя трис(триметилсилил)хлорсилан.

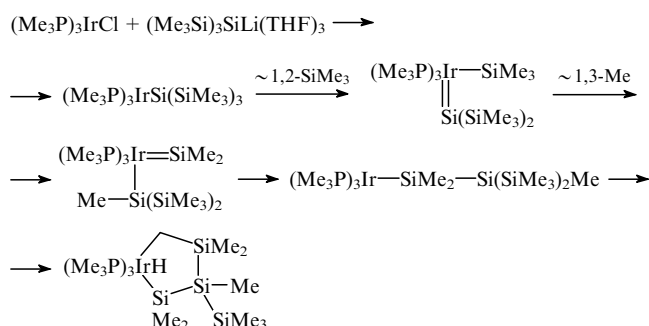


В контрольном опыте в присутствии бута-1,3-диена ¹²³ не был зафиксирован свободный фосфиниден, что свидетельствует в пользу бимолекулярного механизма отщепления трис(триметилсилил)хлорсилана.

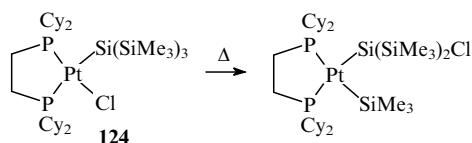
Известно фотохимическое ($\lambda = 280$ нм) расширение трехчленного фосфорсодержащего цикла **34**, затрагивающее трис(триметилсилил)силильную группу.¹²⁸



Низковалентные комплексы переходных металлов, содержащие TTS-группу, как правило, неустойчивы и стабилизируются за счет миграции силильной группы.²¹⁵



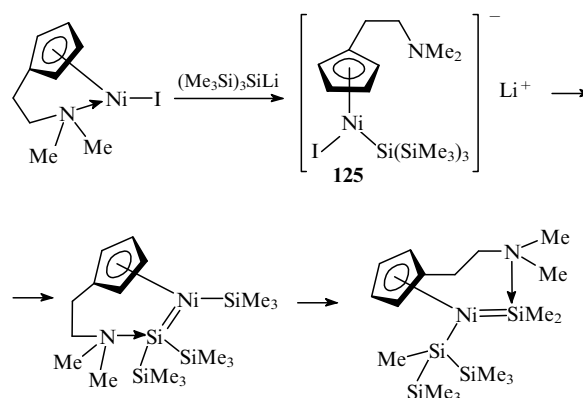
Похожая миграция наблюдается в случае TTS-комплекса платины **124**.^{216, 217}



Cy — циклогексил.

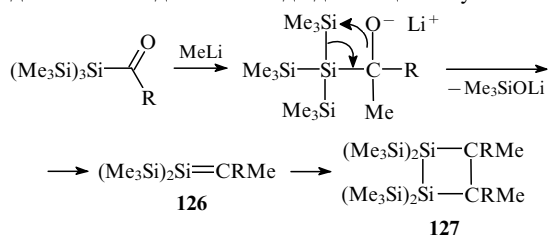
В координационной сфере цикlopentadiенильного производного никеля **125** происходят сложные перегруппировки

TTS-фрагмента, включающие миграцию сначала триметилсилильной, а затем метильной группы.²¹⁸



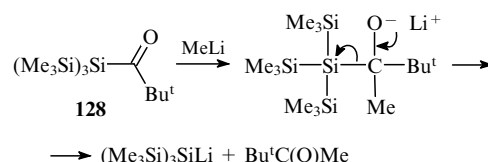
3. Миграция триметилсилильной группы (по Петерсону) и родственные процессы в ряду гиперсилильных производных

Возникновение в β-положении к TTS-группе О-нуклеофильного центра, как правило, приводит к отщеплению триметилсиланолят-аниона и образованию силатенов **126**, которые в дальнейшем сдвигаются до дисилациклобутанов **127**.²¹⁹



R = Me, Ph.

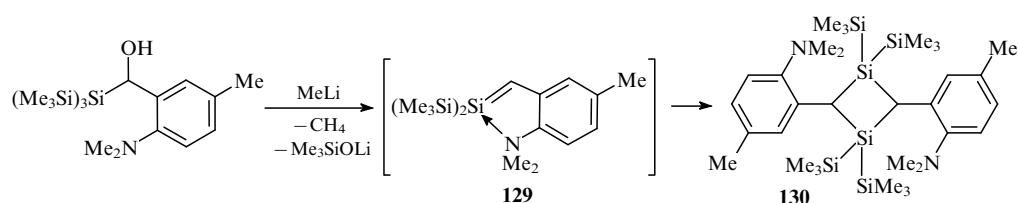
Однако данная реакция весьма чувствительна к пространственным факторам. Под действием метиллития соединение **128** легко элиминирует *трет*-бутилметилкетон и трис(триметилсилил)силанолит.²¹⁹

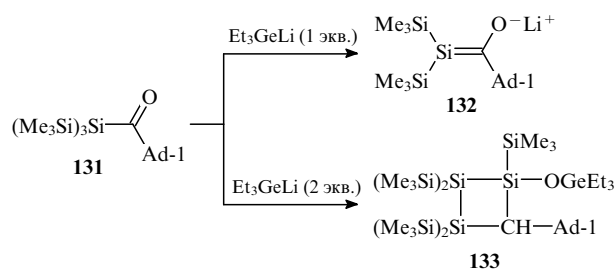


Введение донорной аминогруппы, способной стабилизировать промежуточный силатен **129**, приводит к изменению направления димеризации. В этом случае образуется димер **130** типа «голова к хвосту» (схема 1).²²⁰

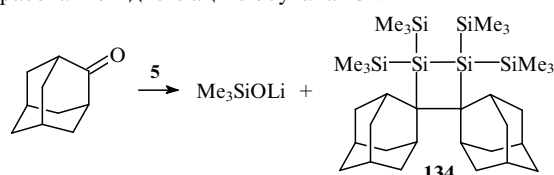
Триэтилгермиллитий, очевидно, из-за больших стерических препятствий уже не может присоединяться по карбонильной группе 2-адамантилтрис(триметилсилил)силанкетона **131**. Продуктом этой реакции при стехиометрическом соотношении реагентов является силанолят **132**, время полупревращения которого составляет 12 ч.^{221, 222} При двукратном избытке триэтилгермиллития силанолят **132** превращается в трисилациклобутан **133**.²²²

Схема 1

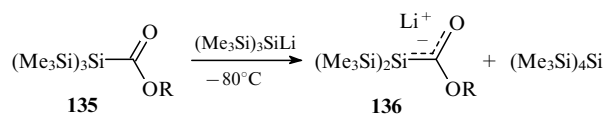




Реакция элиминирования по Петерсону осуществляется также при взаимодействии $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}(\text{THF})_3$ с адамантаном в гексане и приводит к малоустойчивому силену, который спонтанно димеризуется по типу «голова к голове» с образованием дисилациклобутана **134**.²²³

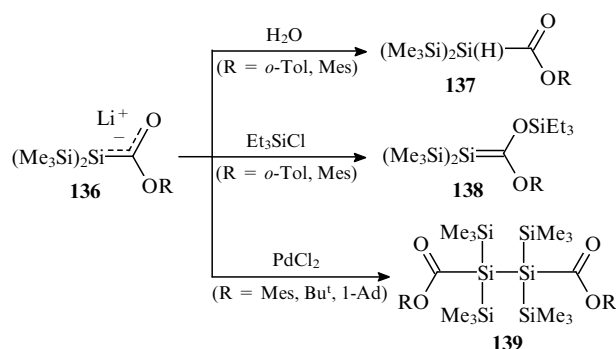


Весьма обстоятельно изучены реакции трис(триметилсилил)силкарбоксилатов $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiC}(\text{O})\text{OR}$ с литиевыми реагентами.^{224, 225} В зависимости от природы R и используемого реагента реакция может протекать по нескольким основным направлениям: 1) образование трис(триметилсилил)силкарбоксилата лития; 2) отрыв TTS-группы литиевым реагентом; 3) присоединение литиевого реагента по карбонильной группе карбоксилатов. В частности, взаимодействие алкилтрис(триметилсилил)силакарбоксилатов **135** с $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ протекает с отщеплением Me_3Si -группы и образованием новых силиллитиевых производных **136**.²²⁵

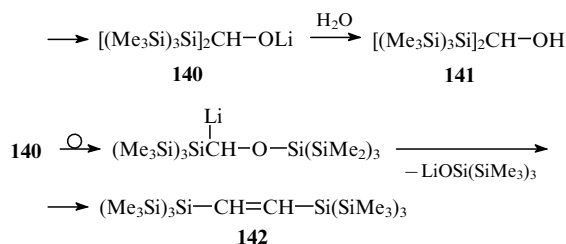
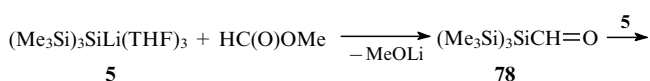


R = Cy, 1-Ad, Bn, o-Tol, Mes.

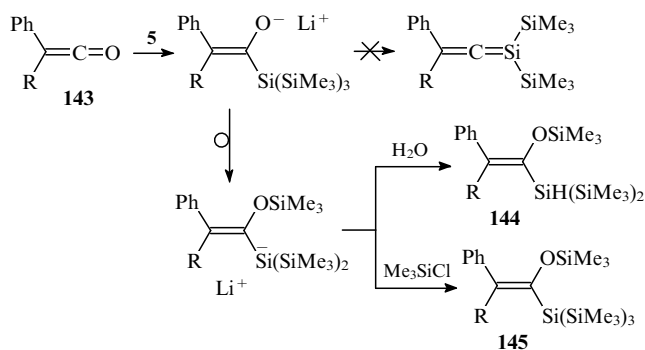
Гидролиз, силилирование и окисление силаенолята **136** приводит к соединениям **137–139**.



Взаимодействие трис(триметилсилил)силлития (**5**) с метилформиатом²²⁶ протекает через стадию образования формилсилана **78**, который способен присоединять вторую молекулу $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$. Промежуточный бис(триметилсилил)силметоксид лития **140** может быть зафиксирован после гидролиза в виде соответствующего бис(TTS)метанола **141**. В условиях реакции соединение **140** превращается далее в конечный продукт — 1,2-бис[трис(триметилсилил)сил]этилен **142** с выходом 60%.

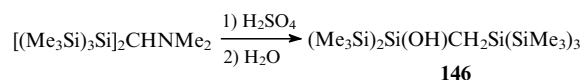


При реакции кетенов **143** с трис(триметилсилил)силлитием происходит перемещение анионного центра с атома кислорода на атом кремния, что в конечном итоге приводит к неожиданным продуктам **144**, **145**.²²⁷



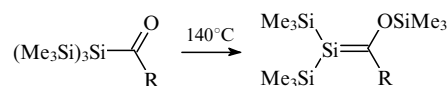
R = Me, Ph.

Синтез силанола **146** формально протекает через отщепление (диметиламино)триметилсилана (в соответствии с кислотно-индуцируемой реакцией Петерсона) с образованием промежуточного силена $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{CHSi}(\text{SiMe}_3)_3$.²²⁸



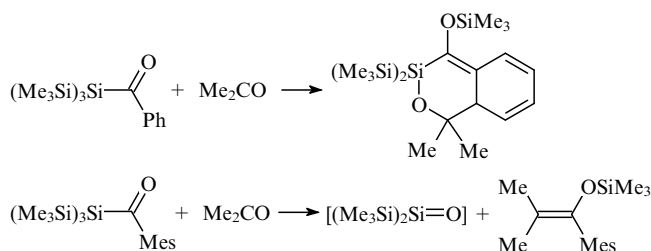
4. Термические реакции ацилполисиланов

Термолиз ацилтрис(триметилсилил)силанов, как и фотолиз, приводит к силаэтенам.²²⁹



R = Me, Bu^t, 1-Ad, Ph, Mes.

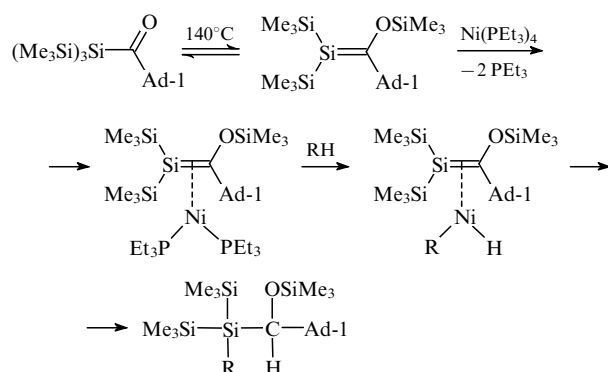
При нагревании ацилсиланов в присутствии кетенов образуются продукты, состав которых определяется характером ацильного заместителя. Реакция включает несколько последовательных стадий внедрения и перегруппировок, что весьма затрудняет предсказание конечных продуктов.²²⁹



Ацетилтрис(триметилсилил)силан, $\text{MeC}(\text{O})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, не дает продуктов при нагревании с кетонами, очевидно, вследствие быстрой димеризации образующегося силаэтена.

Сообщается²³⁰ о необычной системе $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiC}(\text{O})\cdot(1\text{-Ad})-\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4$, с участием которой происходит активация связей C–H в молекулах ароматических соединений и связей Si–H в силанах. Взятый в каталитических количествах тетра-

кис(триэтилфосфин)никель катализирует присоединение молекул RH (R = Ph, PhMe₂Si) к силэтенам, образующимся при нагревании 1-адамантоилтрис(триметилсилил)силана.



R = Ph, PhMe₂Si.

* * *

Представленные в обзоре сведения о синтезе, реакционной способности и областях применения трис(триметилсилил)-силильных производных демонстрируют большие возможности (Me₃Si)₃Si-лиганда в органической и металлоорганической химии и свидетельствуют об уникальности TTS-группы. В настоящем обзоре сделана попытка нарисовать «портрет» TTS-группы с различных углов зрения, что поможет в правильном выборе этого лиганда применительно к конкретной задаче, стоящей перед исследователем. Широкое использование TTS-лиганда в настоящее время ограничивается высокой стоимостью исходных реагентов — (Me₃Si)₃SiH и (Me₃Si)₄Si. Возможно, что интенсивное развитие химии TTS-производных уже в ближайшие годы приведет к снижению стоимости и увеличению ассортимента реактивов на их основе.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-07041-ано).

Литература

- N.Wiberg. *Coord. Chem. Rev.*, **163**, 217 (1997)
- C.Rucker. *Chem. Rev.*, **95**, 1009 (1995)
- H.Bock, K.Ruppert, C.Näther, Z.Havlas, H.-F.Herrmann, C.Arada, I.Göbel, A.John, J.Meuret, S.Nick, A.Rauschenbach, W.Seitz, T.Vaupel, B.Solouki. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 550 (1992)
- H.Bock, J.Meuret, K.Ruppert. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 414 (1993)
- J.Frey, E.Schottland, Z.Rappoport, D.Bravo-Zhivotovskii, M.Nakash, M.Botoshansky, M.Kaftory, Y.Apeloig. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2555 (1994)
- H.Bock, B.Solouki. In *The Chemistry of Silicon Compounds. Pt. 1*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, Chichester, 1989. P. 555
- R.Romeo, L.A.Wozniak, C.Chatgililoglu. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 9899 (2000)
- O.W.Steward, G.L.Heider, J.S.Johnson. *J. Organomet. Chem.*, **168**, 33 (1979)
- H.J.Sipe Jr., R.West. *J. Organomet. Chem.*, **70**, 353 (1974)
- E.A.Brinkman, S.Berger, J.I.Brauman. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8304 (1994)
- R.Damrauer, J.A.Hankin. *Chem. Rev.*, **95**, 1137 (1995)
- H.Sakurai, M.Murakami, M.Kumada. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 519 (1969)
- L.H.Sommer, L.A.Ulland. *J. Org. Chem.*, **37**, 3878 (1972)
- C.Chatgililoglu. *Chem. Rev.*, **95**, 1229 (1995)
- S.W.Bennet, C.Eaborn, A.Hudson, R.A.Jackson, K.D.J.Root. *J. Chem. Soc., A*, 348 (1970)
- J.Cooper, A.Hudson, R.A.Jackson. *Mol. Phys.*, **23**, 209 (1972)
- C.Chatgililoglu, S.Rossini. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 298 (1988)
- C.Chatgililoglu, A.Guerrini, M.Lucarini. *J. Org. Chem.*, **57**, 3405 (1992)
- P.J.Krusic, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3938 (1969)
- J.H.Sharp, M.C.R.Symons. *J. Chem. Soc., A*, 3084 (1970)
- M.Ballestri, C.Chatgililoglu, M.Guerra, A.Guerrini, M.Lucarini, G.Seconi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 421 (1993)
- C.Marschner. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 221 (1998)
- G.Gutekunst, A.G.Brook. *J. Organomet. Chem.*, **225**, 1 (1982)
- S.P.Mallela, R.A.Geanangel. *Inorg. Chem.*, **29**, 3525 (1990)
- J.Arnold, D.M.Roddick, T.D.Tilley, A.L.Rheingold, S.J.Geib. *Inorg. Chem.*, **27**, 3510 (1988)
- G.A.Olah, R.J.Hunadi. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6989 (1980)
- J.B.Lambert, S.Z.Zhang, S.M.Ciro. *Organometallics*, **13**, 2430 (1994)
- C.-H.Ottosson, D.Cremer. *Organometallics*, **15**, 5495 (1996)
- A.E.Pierce. *Silylation of Organic Compounds*. Pierce Chemical Co., Rockford, 1968
- L.H.Sommer. *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*. McGraw-Hill, New York, 1965
- E.J.Corey, A.Venkateswarlu. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6190 (1972)
- G.Stork, P.F.Hudrik. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4462 (1968)
- H.Gilman, C.L.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1454 (1964)
- H.Bürger, W.Kilian. *J. Organomet. Chem.*, **18**, 299 (1969)
- A.Heine, R.Herbst-Irmer, G.M.Sheldrick, D.Stalke. *Inorg. Chem.*, **32**, 2694 (1993)
- M.Ishikawa, J.Iyoda, H.Ikeda, K.Kotake, T.Hashimoto, M.Kumada. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4845 (1981)
- H.Gilman, C.L.Smith. *J. Organomet. Chem.*, **14**, 91 (1968)
- H.Sakurai, T.Watanabe, M.Kumada. *J. Organomet. Chem.*, **9**, P11 (1967)
- Y.Derouiche, P.D.Lickiss. *J. Organomet. Chem.*, **407**, 41 (1991)
- H.Gilman, J.M.Holmes, C.L.Smith. *Chem. Ind.*, **15**, 848 (1965)
- C.Chatgililoglu. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 188 (1992)
- J.M.Kanabus-Kaminska, J.A.Hawari, D.Griller, C.Chatgililoglu. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5267 (1987)
- D.M.Wetzel, K.E.Salomon, S.Berger, J.I.Brauman. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3835 (1989)
- R.Walsh. *Acc. Chem. Res.*, **14**, 246 (1981)
- C.Chatgililoglu, D.Griller, M.Lesage. *J. Org. Chem.*, **53**, 3641 (1988)
- M.Ballestri, C.Chatgililoglu, K.B.Clark, D.Griller, B.Giese, B.Kopping. *J. Org. Chem.*, **56**, 678 (1991)
- C.Chatgililoglu, D.Griller. In *Organic Free Radicals*. (Eds H.Fisher, H.Heimgartner). Springer-Verlag, Berlin, 1988. P. 25
- Y.Apeloig, M.Nakash. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10781 (1994)
- H.Bürger, W.Kilian, K.Burczyk. *J. Organomet. Chem.*, **21**, 291 (1970)
- C.Chatgililoglu, A.Guarini, A.Guerrini, G.Seconi. *J. Org. Chem.*, **57**, 2207 (1992)
- M.Ishikawa, A.Nakamura, M.Kumada. *J. Organomet. Chem.*, **59**, C11 (1973)
- D.P.Curran, S.Sun. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 6181 (1993)
- A.Krief, E.Badaoui, W.Dumont. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 8517 (1993)
- P.Arya, C.Samson, M.Lesage, D.Griller. *J. Org. Chem.*, **55**, 6248 (1990)
- M.Ballestri, C.Chatgililoglu, N.Cardi, A.Sommazzi. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 1787 (1992)
- C.Chatgililoglu, M.Lucarini. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 1299 (1995)
- D.Schummer, G.Hofle. *Synlett*, 705 (1990)
- L.A.Paquette, D.Friedrich, E.Pinard, J.P.Williams, D.St.Laurent, B.A.Roden. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4377 (1993)
- I.Ryu, M.Hasegawa, A.Kurihara, A.Ogawa, S.Tsunoi, N.Sonoda. *Synlett*, 143 (1993)
- I.Ryu, K.Nagahara, H.Yamazaki, S.Tsunoi, N.Sonoda. *Synlett*, 643 (1994)
- B.Kopping, C.Chatgililoglu, M.Zehnder, B.Giese. *J. Org. Chem.*, **57**, 3994 (1992)
- K.Miura, K.Oshima, K.Utimoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2356 (1993)
- W.Smadja, M.Zahouily, M.Malacria. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 5511 (1992)
- R.A.Jackson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 573 (1974)
- C.Ferreri, M.Ballestri, C.Chatgililoglu. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 5147 (1993)
- C.Chatgililoglu, M.Ballestri, C.Ferreri, D.Vecchi. *J. Org. Chem.*, **60**, 3826 (1995)
- A.Alberti, C.Chatgililoglu. *Tetrahedron*, **46**, 3963 (1990)

68. H.Künzer, G.Sauer, R.Wiechert. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 7247 (1991)
69. C.Chatgililoglu, C.Ferreri, M.Ballestri, D.P.Curran. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 6387 (1996)
70. K.J.Kulicke, C.Chatgililoglu, B.Kopping, B.Giese. *Helv. Chim. Acta*, **75**, 935 (1992)
71. K.Miura, K.Oshima, K.Utimoto. *Chem. Lett.*, 2477 (1992)
72. K.Miura, K.Oshima, K.Utimoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2348 (1993)
73. С.А.Булгакова, Л.М.Мазанова, В.В.Семенов, Ю.Д. Семчиков. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 1293 (2001)
74. M.A.Hamid. *Can. J. Chem.*, **51**, 2759 (1973)
75. M.A.Hamid. *Can. J. Chem.*, **50**, 3761 (1972)
76. R.Corriu, C.Guerin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 168 (1980)
77. R.A.Bartlett, H.V.R.Dias, P.P.Power. *J. Organomet. Chem.*, **341**, 1 (1988)
78. G.Korogodsky, M.Bendikov, D.Bravo-Zhivotovskii, Y.Apeloig. *Organometallics*, **21**, 3157 (2002)
79. D.M.Jenkins, W.J.Teng, U.Englich, D.Stone, K.Ruhlandt-Senge. *Organometallics*, **20**, 4600 (2001)
80. M.Nanjo, A.Sekiguchi, H.Sakurai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 741 (1998)
81. K.W.Klinkhammer. *Chem.-Eur. J.*, **3**, 1418 (1997)
82. E.N.Gladyshev, E.A.Fedorova, L.O.Yuntala, G.A.Razuvaev, N.S.Vyazankin. *J. Organomet. Chem.*, **96**, 169 (1975)
83. J.D.Farwell, M.F.Lappert, C.Marschner, C.Strissel, T.D.Tilley. *J. Organomet. Chem.*, **603**, 185 (2000)
84. W.Biffar, H.Noeth. *Z. Naturforsch.*, **B, 36**, 1509 (1981)
85. M.Haase, U.Klingebiel, R.Boese, M.Polk. *Chem. Ber.*, **119**, 1117 (1986)
86. M.L.Sierra, V.S.J.de Mel, J.P.Oliver. *Organometallics*, **8**, 2312 (1989)
87. A.Heine, D.Stalke. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 121 (1993)
88. A.Purath, H.Schnöckel. *J. Organomet. Chem.*, **579**, 373 (1999)
89. N.L.Pickett, O.Just, X.Li, D.G.Vanderveer, W.S.Rees Jr. *J. Organomet. Chem.*, **582**, 119 (1999)
90. G.Linti, R.Frey, W.Kostler, H.Urban. *Chem. Ber.*, **129**, 561 (1996)
91. F.Schwan, S.P.Mallela, R.A.Geanangel. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4183 (1996)
92. A.M.Arif, A.H.Cowley, T.M.Elkins, R.A.Jones. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1776 (1986)
93. G.Linti, W.Köstler. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 550 (1996)
94. G.Linti. *J. Organomet. Chem.*, **520**, 107 (1996)
95. G.Linti, W.Köstler. *Chem. Eur. J.*, **4**, 942 (1998)
96. M.Kehrwald, W.Kostler, G.Linti, A.Rodig, Th.Blank, N.Wiberg. *Organometallics*, **20**, 860 (2001)
97. A.Schnepf, E.Weckert, G.Linti, H.Schnöckel. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 3381 (1999)
98. R.Wochele, W.Schwarz, K.W.Klinkhammer, K.Locke, J.Weidlein. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 1963 (2000)
99. S.Henkel, K.W.Klinkhammer, W.Schwarz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 681 (1994)
100. T.Kusukawa, W.Ando. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1315 (1996)
101. E.Jeschke, T.Gross, H.Reinke, H.Oehme. *Chem. Ber.*, **129**, 841 (1996)
102. T.Gross, R.Kempe, H.Oehme. *Chem. Ber.*, **130**, 1709 (1997)
103. A.G.Brook, S.C.Nyburg, F.Abdesaken, B.Gutekunst, G.Gutekunst, R.Krishna, M.R.Kallury, Y.C.Poon, Y.M.Chang, W.N.Winnie. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5667 (1982)
104. M.Haase, U.Klingebiel. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **524**, 106 (1985)
105. S.S.Al-Juaaid, N.H.Buttrus, R.I.Damja, Y.Derouiche, C.Eaborn, P.B.Hitchcock, P.D.Lickiss. *J. Organomet. Chem.*, **371**, 287 (1989)
106. X.Cai, B.Gehrhus, P.B.Hitchcock, M.F.Lappert, J.C.Slootweg. *J. Organomet. Chem.*, **651**, 150 (2002)
107. A.Sekiguchi, V.Ya.Lee, M.Nanjo. *Coord. Chem. Rev.*, **210**, 11 (2000)
108. J.B.Lambert, J.L.Pflug, C.L.Stern. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 98 (1995)
109. H.Suzuki, Y.Kimata, S.Satoh, A.Kuriyama. *Chem. Lett.*, 293 (1995)
110. H.Sakurai, F.Kondo. *J. Organomet. Chem.*, **92**, C46 (1975)
111. H.Sakurai, A.Okada, M.Kira, K.Yonezawa. *Tetrahedron Lett.*, **12**, 1511 (1971)
112. Y.Apeloig, M.Yuzefovich, M.Bendikov, D.K.Bravo-Zhivotovskii. *Organometallics*, **16**, 1265 (1997)
113. H.Gilman, R.L.Harrell. *J. Organomet. Chem.*, **9**, 67 (1967)
114. T.Gross, H.Reinke, H.Oehme. *Can. J. Chem.*, **78**, 1399 (2000)
115. S.P.Mallela, R.A.Geanangel. *Inorg. Chem.*, **30**, 1480 (1991)
116. A.M.Arif, A.H.Cowley, T.M.Elkins. *J. Organomet. Chem.*, **325**, C11 (1987)
117. S.P.Mallela, I.Bernal, R.A.Geanangel. *Inorg. Chem.*, **31**, 1626 (1992)
118. S.P.Mallela, R.A.Geanangel. *Inorg. Chem.*, **32**, 602 (1993)
119. K.Klinkhammer. *Polyhedron*, **21**, 587 (2002)
120. K.W.Klinkhammer, W.Schwarz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1334 (1995)
121. J.Klett, K.W.Klinkhammer, M.Niemeyer. *Chem.-Eur. J.*, **5**, 2531 (1999)
122. M.Westerhausen, W.Schwarz. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1053 (1993)
123. A.H.Cowley, T.H.Newman. *Organometallics*, **1**, 1412 (1982)
124. M.Haase, U.Klingebiel. *Z. Naturforsch.*, **B, 41**, 697 (1986)
125. M.Haase, U.Klingebiel. *Angew. Chem.*, **97**, 335 (1985)
126. G.Bertrand, C.Couret, J.Escudie, S.Majid, J.-P.Majoral. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3567 (1982)
127. M.Haase, U.Klingebiel, L.Skoda. *Z. Naturforsch.*, **B, 39**, 1500 (1984)
128. S.Haber, R.Boese, M.Regitz. *Angew. Chem.*, **102**, 1523 (1990)
129. H.Siegl, W.Krumlacher, K.Hassler. *Monatsh. Chem.*, **130**, 139 (1999)
130. B.H.Boo, H.K.Kang, S.K.Kang, S.S.Lee, D.Kim, M.H.Lee. *J. Organomet. Chem.*, **436**, 1 (1992)
131. А.Н.Корнев, Т.А.Чеснокова, В.В.Семенов, Ю.А.Курский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1146 (1995)
132. Е.В.Жезлова, Т.А.Чеснокова, А.Н.Корнев. В кн. *Химия и применение фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений. (Сб. науч. трудов)*. Санкт-Петербург, 1998. С. 197
133. М.Г.Воронков, Е.А.Малетина, В.К.Роман. *Гетеросилоксаны*. Наука, Новосибирск, 1984
134. A.G.Brook, J.J.Chruscial. *Organometallics*, **3**, 1317 (1984)
135. A.N.Kornev, T.A.Chesnokova, E.V.Zhezlova, L.N.Zakharov, G.K.Fukin, Yu.A.Kursky, G.A.Domrachev, P.D.Lickiss. *J. Organomet. Chem.*, **587**, 113 (1999)
136. T.A.Chesnokova, E.V.Zhezlova, A.N.Kornev, Y.V.Fedotova, L.N.Zakharov, G.K.Fukin, Y.A.Kursky, T.G.Mushtina, G.A.Domrachev. *J. Organomet. Chem.*, **642**, 20 (2002)
137. A.N.Kornev, T.A.Chesnokova, V.V.Semenov, E.V.Zhezlova, L.N.Zakharov, L.G.Klapshina, G.A.Domrachev, V.S.Rusakov. *J. Organomet. Chem.*, **547**, 113 (1997)
138. Y.S.Chen, P.P.Gaspar. *Organometallics*, **1**, 1410 (1982)
139. Y.S.Chen, B.H.Cohen, P.P.Gaspar. *J. Organomet. Chem.*, **195**, C1 (1980)
140. P.J.Bonasia, V.Christou, J.Arnold. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6777 (1993)
141. B.O.Dabbousi, P.J.Bonasia, J.Arnold. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3186 (1991)
142. P.J.Bonasia, D.E.Gindelberger, B.O.Dabousi, J.Arnold. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5209 (1992)
143. D.R.Cary, J.Arnold. *Inorg. Chem.*, **33**, 1791 (1994)
144. D.R.Cary, G.E.Ball, J.Arnold. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3492 (1995)
145. D.E.Gindelberger, J.Arnold. *Inorg. Chem.*, **32**, 5813 (1993)
146. C.P.Gerlach, J.Arnold. *Inorg. Chem.*, **35**, 5770 (1996)
147. C.P.Gerlach, S.P.Wuller, J.Arnold. *Chem. Commun.*, 2565 (1996)
148. C.P.Gerlach, J.Arnold. *Inorg. Chem.*, **37**, 2393 (1998)
149. C.P.Gerlach, V.Christou, J.Arnold. *Inorg. Chem.*, **35**, 2758 (1996)
150. M.Bochmann, M.L.H.Green, A.K.Powell, J.Sassmannshausen, M.U.Triller, S.Wocadlo. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 43 (1999)
151. B.H.Boo, P.P.Gaspar. *Organometallics*, **5**, 698 (1986)
152. K.W.Klinkhammer, J.Klett, M.Niemer. In *The XIIth International Symposium on Organosilicon Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Sendai, Japan, 1999. 2B33
153. H.Wagner, U.Schubert. *Chem. Ber.*, **123**, 2101 (1990)
154. J.Meyer, J.Willnecker, U.Schubert. *Chem. Ber.*, **122**, 223 (1989)
155. H.Piana, H.Wagner, U.Schubert. *Chem. Ber.*, **124**, 63 (1991)
156. J.Arnold, T.D.Tilley, A.L.Rheingold, S.J.Geib. *Inorg. Chem.*, **26**, 2106 (1987)
157. S.P.Mallela, F.Schwan, R.A.Geanangel. *Inorg. Chem.*, **35**, 745 (1996)
158. A.K.Hovland, T.F.Schaaf, J.P.Oliver. *J. Organomet. Chem.*, **120**, 171 (1976)
159. D.Bravo-Zhivotovskii, M.Yuzefovich, M.Bendikov, K.Klinkhammer, Y.Apeloig. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 1100 (1999)
160. B.K.Campion, R.H.Heyn, T.D.Tilley. *Organometallics*, **12**, 2584 (1993)
161. B.K.Campion, R.H.Heyn, T.D.Tilley. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2011 (1990)
162. B.K.Campion, R.H.Heyn, T.D.Tilley. *Inorg. Chem.*, **29**, 4355 (1990)

163. M.M.Corradi, A.D.Frankland, P.B.Hitchcock, M.F.Lappert, G.A.Lawless. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2323 (1996)
164. N.S.Radu, M.P.Engeler, C.P.Gerlach, T.Don Tilley, A.L.Rheingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3621 (1995)
165. М.В.Устинов, Д.А.Браво-Животовский, И.Д.Калихман, В.Ю.Витковский, Н.С.Вязанкин, М.Г.Воронков. *Металлоорг. химия*, **2**, 1259 (1989)
166. Ю.Э.Овчинников, Ю.Т.Стручков, М.В.Устинов, М.Г.Воронков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1473 (1993)
167. L.H.McAlexander, M.Hung, L.Li, J.B.Diminnie, Z.Xue. *Organometallics*, **15**, 5231 (1996)
168. Z.Wu, J.B.Diminnie, Z.Xue. *Inorg. Chem.*, **37**, 6366 (1998)
169. R.H.Heyn, T.D.Tilley. *Inorg. Chem.*, **28**, 1768 (1989)
170. F.H.Elsner, T.D.Tilley, A.L.Rheingold, S.J.Geib. *J. Organomet. Chem.*, **358**, 169 (1988)
171. H.G.Woo, R.H.Heyn, T.D.Tilley. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5698 (1992)
172. B.K.Campion, J.Falk, T.D.Tilley. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2049 (1987)
173. C.Kayser, D.Frank, J.Baumgartner, C.Marschner. *J. Organomet. Chem.*, **667**, 149 (2003)
174. Z.Wu, L.H.McAlexander, J.B.Diminnie, Z.Xue. *Organometallics*, **17**, 4853 (1998)
175. Z.Xue, L.Li, L.K.Hoyt, J.B.Diminnie, J.L.Pollitte. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2169 (1994)
176. Ю.Э.Овчинников, В.А.Игонин, Т.В.Тимофеева, С.В.Линдеман, Ю.Т.Стручков, М.В.Устинов, Д.А.Браво-Животовский. *Металлоорг. химия*, **5**, 1154 (1992)
177. J.Arnold, M.P.Engeler, F.H.Elsner, R.H.Heyn, T.D.Tilley. *Organometallics*, **8**, 2284 (1989)
178. H.G.Woo, J.F.Walzer, T.D.Tilley. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7047 (1992)
179. G.L.Casty, C.G.Lugmair, N.S.Radu, T.D.Tilley, J.F.Walzer, D.Zargarian. *Organometallics*, **16**, 8 (1997)
180. H.-G.Woo, T.D.Tilley. *J. Organomet. Chem.*, **393**, C6 (1990)
181. J.Arnold, H.G.Woo, T.D.Tilley, A.L.Rheingold, S.J.Geib. *Organometallics*, **7**, 2045 (1988)
182. F.N.Elsner, H.G.Woo, T.D.Tilley. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 313 (1988)
183. Z.Wu, J.B.Diminnie, Z.Xue. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4300 (1999)
184. X.Liu, L.Li, J.B.Diminnie, G.P.A.Yap, A.L.Rheingold, Z.Xue. *Organometallics*, **17**, 4597 (1998)
185. U.Burckhardt, T.D.Tilley. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6328 (1999)
186. D.M.Roddick, T.D.Tilley, A.L.Rheingold, S.J.Geib. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 945 (1987)
187. Ya.V.Fedotova, T.A.Chesnokova, G.K.Fukin, A.N.Kornev. In *XIVth FEChem Conference on Organometallic Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Gdansk, Poland, 2001. P. 124
188. J.Y.Corey, J.Braddock-Wilking. *Chem. Rev.*, **99**, 175 (1999)
189. B.K.Nicholson, J.Simpson, W.T.Robinson. *J. Organomet. Chem.*, **47**, 403 (1973)
190. B.K.Nicholson, J.Simpson. *J. Organomet. Chem.*, **32**, C29 (1971)
191. B.K.Nicholson, J.Simpson. *J. Organomet. Chem.*, **72**, 211 (1974)
192. M.C.Couldwell, J.Simpson, W.T.Robinson. *J. Organomet. Chem.*, **107**, 323 (1976)
193. M.H.Chisholm, H.T.Chiu, K.Folting, J.C.Huffman. *Inorg. Chem.*, **23**, 4097 (1984)
194. G.L.Casty, T.D.Tilley, G.P.A.Yap, A.L.Rheingold. *Organometallics*, **16**, 4746 (1997)
195. U.Schubert, A.Schenkel, J.Müller. *J. Organomet. Chem.*, **292**, C11 (1985)
196. U.Schubert, A.Schenkel. *Chem. Ber.*, **121**, 939 (1988)
197. W.P.Freeman, T.D.Tilley, A.L.Rheingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8428 (1994)
198. W.P.Freeman, T.D.Tilley, A.L.Rheingold, R.L.Ostrander. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1744 (1993)
199. K.Oka, R.Nakao. *J. Organomet. Chem.*, **390**, 7 (1990)
200. M.Ishikawa, K.-I.Nakagawa, M.Kumada. *J. Organomet. Chem.*, **178**, 105 (1979)
201. P.P.Gaspar, Y.S.Chen, A.P.Helfer, S.Konieczny, E.C.L.Ma, S.H.Mo. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7344 (1981)
202. A.G.Brook. *J. Organomet. Chem.*, **300**, 21 (1986)
203. A.G.Brook, J.W.Harris, J.Lennon, M.E.Sheikh. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 83 (1979)
204. A.Alberti, S.Dellonte, C.Paradisi, S.Roffia, G.F.Pedulli. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1123 (1990)
205. M.A.Brook, S.Balduzzi, M.Mohamed, C.Gottardo. *Tetrahedron*, **55**, 10027 (1999)
206. M.A.Brook, C.Gottardo, S.Balduzzi, M.Mohamed. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6997 (1997)
207. T.A.Blinka, R.West. *Organometallics*, **5**, 128 (1986)
208. K.H.Pannell, L.J.Wang, J.M.Rozell. *Organometallics*, **8**, 550 (1989)
209. K.H.Pannell, M.-C.Brun, H.Sharma, K.Jones, S.Sharma. *Organometallics*, **13**, 1075 (1994)
210. K.Sternberg, H.Oehme. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 177 (1998)
211. K.Sternberg, M.Michalik, H.Oehme. *J. Organomet. Chem.*, **533**, 265 (1997)
212. J.Ohshita, K.Yoshimoto, T.Iida, A.Kunai. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8400 (2001)
213. M.Ballestri, C.Chatgililoglu, G.Seconi. *J. Organomet. Chem.*, **408**, C1 (1991)
214. M.Ballestri, C.Chatgililoglu, M.Lucarini, G.F.Pedulli. *J. Org. Chem.*, **57**, 948 (1992)
215. T.D.Tilley. In *The XXVIIIth Organosilicon Symposium. (Abstracts of Reports)*. Gaisville, 1995. P. F1
216. L.S.Chang, M.P.Johnson, M.J.Fink. *Organometallics*, **8**, 1369 (1989)
217. L.S.Chang, M.P.Johnson, M.J.Fink. *Organometallics*, **10**, 1219 (1991)
218. R.A.Fischer, S.Nlate, E.Herdtschek. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1861 (1996)
219. J.Ohshita, Y.Masaoka, M.Ishikawa. *Organometallics*, **10**, 3775 (1991)
220. D.Hoffmann, T.Gross, R.Kempe, H.Oehme. *J. Organomet. Chem.*, **598**, 395 (2000)
221. I.S.Biltueva, D.A.Bravo-Zhivotovskii, I.D.Kalikhman, V.Yu.Vitkovskii, S.G.Shevchenko, N.S.Vyazankin, M.G.Voronkov. *J. Organomet. Chem.*, **368**, 163 (1989)
222. D.Bravo-Zhivotovskii, Y.Apeloig, Y.Ovchinnikov, V.Igonin, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **446**, 123 (1993)
223. D.Bravo-Zhivotovskii, V.Braude, A.Stanger, M.Kapon, Y.Apeloig. *Organometallics*, **11**, 2326 (1992)
224. J.Ohshita, E.Nekoda, S.Masaoka, M.Ishikawa. *J. Organomet. Chem.*, **544**, 49 (1997)
225. J.Ohshita, H.Sakurai, Y.Tokunaga, A.Kunai. *Organometallics*, **18**, 4545 (1999)
226. T.Gross, R.Kempe, H.Oehme. *J. Organomet. Chem.*, **534**, 229 (1997)
227. A.Naka, J.Ohshita, A.Kunai, M.E.Lee, M.Ishikawa. *J. Organomet. Chem.*, **574**, 50 (1999)
228. T.Gross, R.Kempe, H.Oehme. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 21 (1999)
229. M.Ishikawa, S.Matsui, A.Naka, J.Ohshita. *Organometallics*, **15**, 3836 (1996)
230. J.Ohshita, H.Hasebe, Y.Masaoka, M.Ishikawa. *Organometallics*, **13**, 1064 (1994)

TRIS(TRIMETHYLSILYL)SILYL GROUP IN ORGANIC, COORDINATION AND ORGANOMETALLIC CHEMISTRY

A.N.Kornev

G.A.Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences
49, Ul. Tropinina, 603950 Nizhnii Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831)212-7497

Published data on the synthesis, reactivity and applications of organic, coordination and organometallic compounds containing the (Me₃Si)₃Si group are generalised and described systematically.

Bibliography — 230 references.

Received 30th September 2003