

Получение, свойства и применение олигомерных и полимерных органосиланов

В.В.Семенов

Учреждение Российской академии наук

Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН

603950 Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49, факс (831)462–7497

Представлен обзор работ, посвященных способам получения, свойствам и применению олигомерных и полимерных органосиланов. Проанализированы промышленные источники и процессы, лежащие в основе лабораторного синтеза этих соединений. Обсуждены характеристики σ -связи кремний–кремний и электронные взаимодействия в олигоорганосиланах. Рассмотрены физико-химические свойства олигомерных и полимерных органосиланов, а также существующие и потенциальные области их применения.

Библиография — 336 ссылок.

Оглавление

I. Введение	335
II. Промышленные источники олигоорганохлорсиланов и олигохлорсиланов	337
III. Лабораторные методы получения олиго- и полиорганосиланов	337
IV. Свойства связи кремний–кремний и электронные взаимодействия в молекулах олигоорганосиланов	341
V. Применение олигомерных и полимерных органосиланов	349
VI. Заключение	356

I. Введение

Органополисиланы — кремниевые аналоги предельных углеводородов.[†] Традиционно к этому классу соединений относят все органические производные кремния, имеющие связь кремний–кремний: дисиланы R_3SiSiR_3 , олигосиланы $R_3Si(SiR_2)_nSiR_3$, циклосиланы $(R_2Si)_n$ (в том числе полициклические $(RSi)_n$), полимерные органосиланы линейного $(-R_2Si)_n-$, сетчатого $((RSi)_n)$ и дендритного строения. Формальная аналогия с предельными углеводородами мало подтверждается химическими свойствами. Большинство реакций с участием σ -связи кремний–кремний не свойственны для σ -связи углерод–углерод. Например, органополисиланы легко (т.е. при комнатной температуре) взаимодействуют с галогенами, хлоридами меди, вольфрама, молибдена, пероксикислотами, *N*-оксидами аминов, в то время как предельные углеводороды в аналогичных условиях инертны по отношению к этим реагентам. Органополисиланы поглощают излучение в УФ-области спектра и являются фотохимически активными соединениями, а пре-

дельные углеводороды устойчивы к действию УФ-света. В то же время и те, и другие диспропорционируют под действием хлорида алюминия.

Литература по химии олигомерных и полимерных органосиланов достаточно обширна. Опубликовано свыше 100 обзорных работ,^{1–113} в которых рассмотрены различные аспекты синтеза, физические и химические свойства этих соединений, а также близких к ним дисиланов и силанов. Ниже приведены основные темы публикаций:

— получение и свойства олигоорганосиланов (см.^{3, 5, 7, 9–11, 23, 27, 28, 33, 42, 55–57, 106, 107});

— химия неорганических полисиланов;^{4–8, 22, 23, 25, 56}

— циклические органополисиланы (см. работы^{1, 2, 24, 27, 29, 30, 34, 61, 87–89});

— спектры и внутримолекулярные взаимодействия в молекулах олигомерных и полимерных органосиланов (см.^{18, 19, 31, 34, 43, 44, 58, 60, 77–79, 81, 82, 84–86});

В.В.Семенов. Доктор химических наук, заведующий лабораторией кремнийорганических соединений ИМХ РАН.

Телефон: (831)462–7795, e-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Область научных интересов: химия олигоорганосиланов, карбофункциональные кремнийорганические соединения, золь–гель-процессы.

Дата поступления 8 октября 2009 г.

[†] Истинные аналоги предельных углеводородов — гидриды кремния Si_nH_{2n+2} — представляют собой чрезвычайно активные по отношению к кислороду и щелочам соединения. Их активность обусловлена в большей степени наличием связей Si–H, чем Si–Si. Первый член ряда — силан, в котором нет связей кремний–кремний, но есть четыре связи Si–H, — окисляется кислородом воздуха со взрывом. Введение в молекулу органических заместителей приводит к существенной стабилизации гидридов кремния, и полностью замещенные производные (например, гексаметилдисилан) становятся намного более устойчивыми к действию кислорода, влаги, кислот и щелочей.

- физико-химические свойства связи кремний—кремний;^{18, 23, 26}
- фотохимия олигомерных^{13–15, 17, 20, 54, 93} и полимерных^{16, 46, 50, 65–68, 80} органосилонов;
- термические реакции ди- и олигосилонов;^{53, 59, 90}
- синтез и свойства полимерных органосилонов;^{35, 36, 45–49, 66, 70, 73, 83}
- синтез и свойства полимеров с чередующимися олигосилановыми и органическими фрагментами;^{71, 72, 75}
- исследования механизмов процессов, приводящих к полимерным органосилонам;⁷⁴
- комплексы переходных металлов с олигосилановыми лигандами;⁷⁶
- активация связи кремний—кремний комплексами переходных металлов и двойное силилирование органических соединений органодисиланами;^{13, 110}
- полимеризация органогидридов кремния под действием комплексов переходных металлов с образованием полиорганогидросилонов;^{48, 109, 111, 112}
- реакции хлоридов кремния с парами щелочных металлов, приводящие к напряженным четырехчленным циклам со связью кремний—кремний $\text{SiR}_2\text{SiR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$; ^{62, 91}
- получение силиллитиевых соединений из органодисилонов;¹⁰⁸
- радикальные реакции олигоорганосилонов;¹¹³
- перегруппировки полисилоновых цепей;¹²
- реакции олигоорганосилонов с органическими пероксидами;¹⁰⁶
- реакции окислительного расщепления связи кремний—кремний;¹⁰⁷
- химия дисилонов;^{37–40}
- химия силиленов;^{41, 90, 92–95, 97–105}
- прикладные аспекты химии полимерных и олигомерных органосилонов.^{51, 52, 63–68, 71, 82}

Авторами работ^{3, 9} изучение свойств олигоорганосилонов рассматривается как часть общего исследования гомокатенатов элементов 14 группы, т.е. соединений с цепочками из атомов кремния, германия, олова и свинца.

Высокомолекулярный полидиметилсилан $-(\text{Me}_2\text{Si})_n-$ впервые получен в 1949 г. Буркхардом^{42, 64, 66} при взаимодействии натрия и диметилдихлорсилана. Однако после открытия Яджимой^{51–53} процессов превращения полидиметилсилана в полиметилкарбосилан, а затем в конечный продукт — высокопрочное термостойкое волокно из карбида кремния, — началось промышленное производство полиметилкарбосилана. Работы Яджимы стимулировали исследования как в области синтеза полимерных органосилонов, так и процессов их термического разложения.^{51–53, 63} Полиметилкарбосилан $-(\text{SiHMeCH}_2)_n-$, превращающийся при нагревании в карбид кремния, используется не только для формирования волокон, но и в качестве связующего для SiC-порошков при изготовлении монолитных деталей из карбида кремния методом горячего прессования. В связи с этим появились многочисленные публикации и патенты, авторы которых пытались получить поликарбосилановые связующие с улучшенными характеристиками.

Ряд фундаментальных и прикладных аспектов химии олиго- и полиорганосилонов связан с их замечательным свойством поглощать УФ-излучение.^{13–17, 54, 65–70} После поглощения кванта света цепь Si_n разрывается с генерированием либо двух кремний-центрированных радикалов, либо силилена. Высокая химическая активность этих частиц была использована для фотоиницирования радикальной полимеризации стирола и других органических мономеров,^{35, 42}

а также для сшивки молекул полиорганосилоксанов по радикальному¹⁶ и силиленовому механизмам. Полимерные органосиланы образуют на подложках устойчивые на воздухе тонкие пленки, которые используются в микроэлектронике для производства печатных плат методом фотолитографии.^{64–68} В чистом виде полимерные органосиланы представляют собой изоляторы, однако при допировании кислотами Льюиса они становятся полупроводниками. Методом легирования на их основе были получены электропроводящие материалы. Полимерные органосиланы обладают фотоэффектом: воздействие света приводит к появлению заряда (дырки), который в электрическом поле может быстро мигрировать. Такие свойства, как высокая фоточувствительность пленок и большая дрейфовая подвижность дырок, позволяют использовать полиорганосиланы в электрофотографии.^{81, 82} При детальном исследовании тонких пленок полиорганосилонов и их растворов у них были открыты фото-, термо-, пьезо-, ионо- и сольватохромные свойства.^{66, 69, 70}

σ -Связь кремний—кремний ($\sigma_{\text{Si-Si}}$) характеризуется высокой поляризуемостью и легко вступает в сопряжение с соседними связями $\sigma_{\text{Si-Si}}$, а также с π - и n -электронами непредельных и n -донорных (OR, NR_2 , SR, F, Cl, Br) заместителей. Сопряженная система $\sigma_{\text{Si-Si}}$ -связей в олигосиланах легко поляризуется под действием терминальных заместителей. Если на одном конце цепи находится электроноакцепторная, а на другом — электронодонорная группировка, то образуется асимметричная молекула с сильным смещением заряда. Такие соединения обладают ярко выраженными нелинейно-оптическими свойствами. Оптическую нелинейность второго порядка проявляют и полимерные органосиланы.⁶⁶ Олигосилановые гидриды являются эффективными восстановителями, их используют в тонком органическом синтезе.¹¹³ Процессы газофазного термического разложения летучих олигосилонов представляют большой интерес для получения новых кремнийорганических мономеров,^{97–102} эпитаксиальных пленок из карбида и нитрида кремния, а также гидрогенизированного аморфного кремния α -Si:H, служащего основой преобразователей солнечной энергии в электрическую.¹¹⁴ Олигосилановые группы активно используются в химии металлоорганических и координационных соединений.¹⁰³

С химией олигоорганосилонов тесно связана химия силиленов,^{41, 54, 59, 90, 92–105} дисилонов^{37, 38, 39, 96} и силаолефинов.^{40, 62, 91, 96} Многие короткоживущие и сравнительно устойчивые частицы этих соединений получены через стадию образования олигосилонов. Так, при фотолизе перметилированных олигомеров $\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Me}$ ($n > 3$) и циклосилана $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ образуется диметилсилилен,^{13–15} при термическом разложении гексахлордисилана и 1,2-диметилтетраметоксидисилана — соответственно дихлорсилилен^{92, 94, 97–102, 104} и метилметоксисилилен.^{92, 94, 95} Первые представители относительно устойчивых соединений со связями кремний—кремний (дисилены) и кремний—углерод (силены) были получены при воздействии УФ-излучения на олигосиланы.^{37–40, 96} Так, при фотолизе стерически насыщенного 2,2-димезитилгексаметилтрисилана $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2$ образуется тетраметзилдисилан $\text{Me}_3\text{Si}=\text{SiMe}_2$, а из карбофункционального тетрасилана третичного строения $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiC}(\text{O})\text{R}$ — силаолефин $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{R}$. Из изложенного выше следует, что олигомерные и полимерные органосиланы обладают чрезвычайно интересными физическими и химическими свойствами, а также большим потенциалом практического использования.

Цель настоящего обзора заключается как в анализе последних работ по химии олиго- и полиорганосиланов, так и в создании целостного представления об основных достижениях, накопленных за последние 50 лет, в этой важной области кремнийорганической химии. В отечественной литературе химия соединений со связями кремний–кремний представлена только тремя обзорными работами (см. ^{103, 107, 112}), раскрывающими частные аспекты этой обширной темы. В то же время в англоязычной литературе опубликованы не только многочисленные обзоры (см., например, ^{1–19, 22, 24–27, 30–32, 34–39, 41, 55–57, 64–66, 71, 72, 87, 93, 95, 96}, а также см. ^{98, 104, 107, 108, 110, 111, 113}), но и монография ²¹, сборники, ^{20, 28, 29, 40, 45, 51, 58, 61, 67–70, 88} сериальные издания, ^{23, 33, 42, 73, 92, 94} целиком (или в значительной степени) посвященные химии олиго- и полиорганосиланов. В предлагаемом обзоре работы отечественных ученых отражены более полно по сравнению с упомянутыми выше публикациями.

II. Промышленные источники олигоорганохлорсиланов и олигохлорсиланов

В основе промышленного способа синтеза кремнийорганических мономеров ^{115–117} лежит взаимодействие метилхлорида и элементарного кремния (используют либо смесь порошкообразных кремния и меди, либо их сплав, так называемую контактную массу). Кроме целевых соединений (Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 , Me_3SiCl , MeHSiCl_2) получается смесь высококипящих продуктов (кубовые остатки), которая состоит ¹¹⁸ в основном из трех типов соединений: метилхлордисиланов, метилхлордисилоксанов и метилхлоркарбосиланов. Из кубовых остатков ректификацией ($150–160^\circ\text{C}$) легко может быть выделена смесь дисиланов (дисилановая фракция (ДСФ)), содержащая в качестве основных продуктов 1,2-диметилтетрахлордисилан и 1,1,2-триметилтрихлордисилан, а также в небольших количествах 1,1- и 1,2-дихлортетраметилдисиланы и пентаметилхлордисилан. ⁵⁷ Кубовые остатки и ДСФ подвергаются ректификации, и выделенные фракции исследуют с привлечением методов газо-жидкостной хроматографии или хромато-масс-спектрометрии. ^{116, 119, 120} В наибольшем количестве в ДСФ содержится 1,2-диметилтетрахлордисилан. Из серии метилхлордисиланов $\text{Si}_2\text{Me}_n\text{Cl}_{6-n}$ ($n = 1–5$) это соединение наиболее доступно, его можно легко получить в чистом виде при обработке ДСФ сухим хлористым водородом в присутствии хлорида алюминия. Дисиланы с $n = 3–5$ превращаются в $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$, сравнительно устойчивый к дальнейшему деметилированию и легко выделяющийся ректификацией. ¹²¹ Такие соединения, как $\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$ и $\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$ получают при действии на ДСФ триметилхлорсилана в присутствии катализатора (AlCl_3) и промотора (MeHSiCl_2). ^{122, 123} Пентаметилхлордисилан и 1,2-дихлортетраметилдисилан удобно получать путем каталитического (AlCl_3) диспропорционирования смеси гексаметилдисилана и 1,2-диметилтетрахлордисилана. ¹²⁴ В качестве метилирующего агента может быть использован ¹²⁵ побочный продукт прямого синтеза кремнийорганических мономеров — тетраметилсилан, однако он менее удобен, чем Me_3SiCl и Me_6Si_2 , поскольку для проведения процесса с его участием требуется автоклав.

По данным работы ¹²⁶, в продуктах реакции прямого синтеза этилхлорсиланов ($\text{EtCl} + \text{Si}/\text{Cu}$) содержится только один дисилан — $\text{EtCl}_2\text{SiSiEtCl}_2$ (25% в кубовом остатке). В непрерывном промышленном магнийорганическом синтезе ($\text{EtCl} + \text{Mg} + \text{SiCl}_4$) дисиланы практически не обра-

зуются: содержание единственного дисилана $\text{EtCl}_2\text{SiSiCl}_2\text{H}$ в кубовом остатке составляет всего 0,08%. ¹²⁷

Наиболее дешевым и доступным источником гексахлордисилана являются кубовые остатки крупнотоннажного промышленного производства три- и тетрахлорсиланов, в основе которого лежит взаимодействие хлористого водорода и элементарного кремния. ^{115, 117} Из исследований ^{128, 129} известно, что кубовые остатки представляют собой сложную смесь олигомерных перхлорсиланов (Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 , $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$, $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$), перхлорсилоксанов ($\text{Cl}_3\text{Si}(\text{OSiCl}_2)_n\text{OSiCl}_3$ ($n = 0–3$)), смешанных силаносилоксанов, хлоргидросиланов и хлоргидросилоксанов. В работе ¹²⁸ идентифицированы 20 соединений, включающих от двух до пяти атомов кремния, но перхлоролigosиланы $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ являются основными продуктами. Олигомеры с $n = 2$ и 3 можно выделить в чистом виде. Процесс очистки Si_2Cl_6 ректификацией подробно описан в статье ¹³⁰.

По данным авторов работ ^{131, 132}, кубовые остатки от ректификации смеси $\text{SiHCl}_3–\text{SiCl}_4$ состоят главным образом из перхлоролigosилоксанов, а не силанов $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$, как это было установлено в исследованиях ^{128, 129}. По-видимому, состав высококипящих фракций может в значительной степени меняться в зависимости от качества используемых исходных соединений (силоксаны могут образоваться при частичном гидролизе SiCl_4).

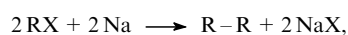
К промышленным источникам олигоорганосиланов следует отнести продукты переработки полимерных органосиланов в кремнийкарбидное волокно и связующее для формирования деталей из карбида кремния методом горячего прессования. ^{35, 52, 53, 63, 133} Для получения растворимого полиметилкарбосилана полидиметилсилан нагревают в атмосфере инертного газа до $350–400^\circ\text{C}$. Выделяющиеся летучие продукты состоят из линейных и циклических силанов — $\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Me}$, $\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{H}$ ($n = 2, 3, 5, 6$), $\text{H}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{H}$ ($n = 2–4$), $(\text{Me}_2\text{Si})_n$ ($n = 5–8$). ^{134, 135} При пиролизе полиметилфенилсилана (350°C , 1 ч) образуются гидросиланы — SiPh_2MeH , $\text{Si}_2\text{Ph}_3\text{Me}_2\text{H}$, $\text{Si}_2\text{Ph}_2\text{Me}_3\text{H}$. ¹³⁶ Нагревая олигосиланильные гидриды в растворе CCl_4 , их можно легко превратить в хлориды. ¹³⁷ Продукты пиролиза полидиметилсилана предложено использовать в качестве инициаторов фотолитического отверждения жидкого силоксанового каучука. ¹³⁸

Известно, ¹³⁹ что олигомерные хлорсиланы (в том числе пентахлордисилан) содержатся в побочных продуктах производства высокочистого полупроводникового кремния, получаемого пиролизом трихлорсилана. Пентахлордисилан предложено использовать ¹³⁹ в синтезе n -декахлортетрасилана по реакции Вязанкина – Разуваева.

III. Лабораторные методы получения олиго- и полиорганосиланов

1. Реакция Вюрца

Широкое распространение в синтезах олигомерных и полимерных органосиланов получила реакция органогалогенидов с щелочными металлами. ^{1–3, 9–11, 21, 23–33, 42, 45, 66} Данный тип превращения аналогичен процессу сдвигания органических радикалов при взаимодействии алкилгалогенидов (RX) с натрием



открытому в 1855 г. Вюрцем. В силу такой аналогии его также относят к реакции Вюрца.

Из органохлорсиланов R_3SiX образуются дисиланы R_3SiSiR_3 , из R_2SiCl_2 — циклы $(R_2Si)_n$ и полимеры $-(R_2Si)_n-$, из смеси R_3SiCl с R_2SiCl_2 — олигомеры $R_3Si(SiR_2)_nSiR_3$. Активности трифункциональных производных $RSiX_3$ недостаточно для протекания реакции в обычных условиях, т.е. при нагревании с дисперсией металла в органическом растворителе. Однако при действии на $RSiX_3$ нафталинлития получены^{30, 61, 88} олигосиланы полициклического строения $(RSi)_8$, а при иницировании ультразвуком взаимодействия $RSiX_3$ с натрием удалось синтезировать¹⁴⁰ полимерные органосиланы $(RSi)_n$ со шитой структурой. Среди галогенсодержащих органосиланов чаще всего используются хлориды с метильными, этильными и фенильными заместителями в силу их доступности. Литий обычно вводят в реакцию в тетрагидрофуране (ТГФ), натрий — в толуоле, ксилоле, нонане, натрий-калиевую эвтектику — в ТГФ, толуоле, эфире, гексане, нонане. При взаимодействии R_2SiCl_2 и Li/ТГФ (или Na/K/ТГФ) образуются циклосиланы $(R_2Si)_n$. Реакция с натрием в толуоле приводит к образованию полимеров $-(R_2Si)_n-$. Исследованию механизма этой сложной гетерогенной реакции посвящены работы^{74, 141, 142}; изучены влияние растворителей, добавок краун-эфиров, ртути, нафталина, антрацена, дифенила, тетрафенилэтилена на выходы полимеров и циклических соединений, молекулярно-массовые распределения полимеров,^{141, 142} предприняты попытки использовать в синтезах иттрий, дисперсный свинец¹⁴¹ и иодид самария.¹⁴³ Показано,¹⁴⁴ что ярко-синяя окраска реакционной смеси обусловлена коллоидными частицами натрия. Весьма эффективным реагентом в реакции сочетания оказался калий-графит KC_8 .¹⁴⁵ В синтезах несимметричных дисиланов из смеси хлоридов R_3^1SiCl и R_3^2SiCl получают все три ожидаемых продукта — $R_3^1SiSiR_3^2$, $R_3^1SiSiR_3^1$, $R_3^2SiSiR_3^2$. Более рациональным представляется метод получения такого рода соединений из силллитиевых или силликалиевых производных R_3^1SiM и галогенидов R_3^2SiX . Силллитиевые-(калиевые) соединения легко получают при взаимодействии фенилсодержащих дисиланов $Si_2Ph_nMe_{6-n}$ ($n = 2-6$) симметричного строения и лития(калия). Аминосиланы $(R_2N)Ph_2SiCl$ и $(R_2N)PhMeSiCl$ также дают силллитиевые производные, их используют в синтезах олигосиланов. Аминогруппа может быть заменена на атом хлора или трифторметансульфонатный заместитель.¹⁰⁸ Реакция Вюрца имеет некоторые ограничения, касающиеся винильных, аллильных, этинильных и алкоксильных органосиланов. Если применяют гидрохлорсиланы, наблюдаются побочные процессы и заниженные выходы целевого продукта. При использовании системы Li — ТГФ происходит деструкция бензольного кольца в фенилхлорсиланах.^{11, 23, 33, 66}

Реакция сочетания органохлорсиланов под действием паров щелочных металлов с последующим быстрым замораживанием продуктов в охлаждаемую ловушку позволяет получать^{62, 91} циклосиланы с напряженными циклами, которые традиционным жидкофазным методом синтезировать не удастся. Следует заметить, что реакцию Вюрца в настоящее время используют для промышленного синтеза кремний-карбидного волокна из полидиметилсилана.¹³³

2. Реакция Гриньяра

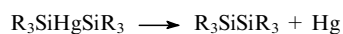
Реагенты Гриньяра могут быть использованы в синтезах органо- и олигосиланов из соответствующих хлоридов.^{9, 11, 23} В перхлорированных производных Si_2Cl_6 и Si_3Cl_8 под действием $RMgX$ частично расщепляются связи крем-

ний-кремний, и наряду с целевыми соединениями Si_2R_6 и Si_3R_8 образуется также мономер SiR_4 . Еще более подвержены расщеплению связи в циклосиланах $(SiCl_2)_4$ и $(SiCl_2)_5$. Частично замещенные производные $Si_2R_nCl_{6-n}$ более устойчивы по отношению к этой побочной реакции. *трет*-Бутилмагнийхлорид неактивен в реакциях с хлоридами кремния, поэтому для получения *трет*-бутилсодержащих дисиланов используют *трет*-бутиллитий. Существенные затруднения возникают при введении в дисилан четвертого, пятого и шестого объемных заместителей, таких как Pr^i , Bu^t , $cyclo-C_6H_{11}$. Вместо реакции замещения атома хлора может протекать восстановление органохлордисилана до гидрида.¹⁴⁶ Арильные заместители и непредельные группировки (винильные, аллильные, этинильные) легко вводят в олигоорганохлорсиланы с помощью соответствующих реагентов Гриньяра и Иошича.

Промежуточное образование силильных реагентов Гриньяра R_3SiMgX происходит в реакциях органохлорсиланов с магнием или с $RMgX$. Так, при взаимодействии смеси Ph_3SiCl и Me_3SiCl с магнием или $n-C_6H_{13}MgCl$ получен $Ph_3SiSiMe_3$, продуктом взаимодействия Me_3SiCl и Ph_2SiCl_2 в гексаметилфосфортриамиде является $(Me_3Si)_2SiPh_2$.²³ При пропускании винилхлорида ($VinCl$) через смесь Me_2SiCl_2 и магния в ТГФ образуется не Me_2SiVin_2 , а смесь $VinMe_2SiSiMe_2Vin$ и $VinMe_2SiSiMe_2SiMe_2Vin$.¹⁴⁷

3. Реакция Вязанкина — Разуваева

Сдвигание силильных радикалов при фотолитическом или термическом разложении бис(силил)ртутных соединений

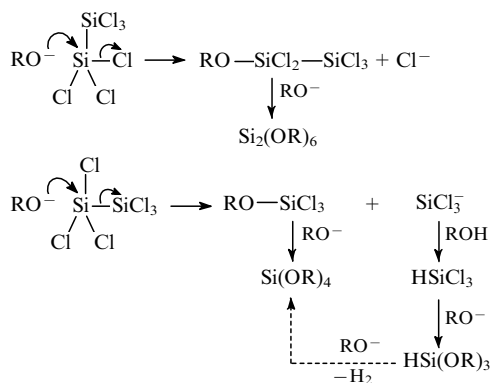


— удобный метод синтеза олигомерных силанов различного строения.¹⁴⁸ Исходные силилртутные соединения образуются при взаимодействии гидридов кремния и диэтил- или ди-*трет*-бутилртути. Таким способом были получены *n*-дека-хлортетрасилан $Cl(SiCl_2)_4Cl$ из бис(пентахлордисиланил)-ртути $Cl_3SiSiCl_2HgSiCl_2SiCl_3$, гексакис(трихлорсилил)дисилан $(Cl_3Si)_3SiSi(SiCl_3)_3$ — из бис[трис(трихлорсилил)-силил]ртути $(Cl_3Si)_3SiHgSi(SiCl_3)_3$,²⁵ а также бис(ундекаметилциклогексасилан)¹⁴⁹ $cyclo-Me_{11}Si_6Si_6Me_{11}-cyclo$ — из бис(ундекаметилциклогексасиланил)ртути $cyclo-Me_{11}Si_6HgSi_6Me_{11}-cyclo$. Трис(пентаметилдисиланил)-силан $(Me_5Si_2)_3SiH$ при взаимодействии с ди-*трет*-бутилртутью образует производное $(Me_5Si_2)_3SiHgHgSi(Si_2Me_5)_3$, которое при облучении УФ-светом превращается в гексакис(пентаметилдисиланил)дисилан $(Me_5Si_2)_3SiSi(Si_2Me_5)_3$ с образованием промежуточного монортутного соединения $(Me_5Si_2)_3SiHgSi(Si_2Me_5)_3$.¹⁵⁰

4. Реакции нуклеофильного замещения у атомов кремния

Хлориды кремния Si_nCl_{n+2} и $Si_2Me_nCl_{6-n}$, содержащиеся в высококипящих фракциях остатков от промышленных синтезов $SiCl_4-SiHCl_3$ и метильных кремнийорганических мономеров, служат удобными исходными соединениями для получения олигоорганосиланов различного строения. Атомы хлора в них легко замещаются на органические группы при взаимодействии с литий-, магний- и цинкорганическими соединениями, а также на группы RO , RS , R_2N при взаимодействии со спиртами, тиолами и аминами или их производными — ROM , RSM , R_2NM ($M = Li, Na, K$). При частичном гидролизе гексахлордисилана образуются

дисиланилоксаны $\text{Cl}_3\text{SiCl}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_2\text{SiCl}_3$ и $\text{Cl}_3\text{SiCl}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_2\text{Cl}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_2\text{SiCl}_3$,²⁵ при полном гидролизе — силсесквиоксан $(\text{Si}_2\text{O}_3)_n$,¹⁵¹ обработка аммиаком приводит к появлению силсесквиазана $[\text{Si}_2(\text{NH})_3]_n$.¹⁵² В перхлорированных олигомерах $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ возможен разрыв связи кремний—кремний, поэтому реакции проводят^{23,25} при отрицательных температурах. При действии нуклеофильного реагента трихлорсилильная группа может выступать в качестве уходящей, конкурируя с атомом хлора. Происходящие процессы приводят к образованию наряду с замещенным дисиланом $\text{Si}_2(\text{OR})_6$ также мономеров $\text{Si}(\text{OR})_4$ и $\text{HSi}(\text{OR})_3$.

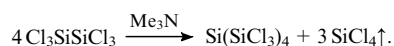


Метилированные дисиланы $\text{Si}_2\text{Me}_n\text{Cl}_{6-n}$ ($n = 1-5$) более устойчивы, чем перхлорированный Si_2Cl_6 , однако избытком спиртового раствора щелочи они достаточно эффективно разлагаются с выделением водорода. Эта реакция лежит в основе количественного метода волюмометрического определения кремния в группах $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$.

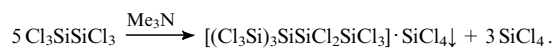
5. Реакции диспропорционирования

Для получения метилхлордисиланов широко используют реакцию диспропорционирования, катализируемую хлоридом алюминия, с миграцией метильной группы и атома хлора. Так, триметилхлорсилан в присутствии AlCl_3 селективно хлорирует гексаметилдисилан до пентаметилхлордисилана или 1,2-дихлортетраметилдисилана, октаметилтрисилан — до 1,3-дихлоргексаметилтрисилана, а тетракис(триметилсиллил)силан — до тетракис(хлордиметилсиллил)силана.⁹⁻¹¹ При нагревании дисилановой фракции (или 1,2-диметилтетрахлордисилана) с гексаметилдисиланом в присутствии хлорида алюминия образуются пентаметилхлордисилан и 1,2-диметилтетрахлордисилан. По-видимому, такой подход к синтезу метилхлордисиланов наиболее рациональный, поскольку исключает потери метильных групп.^{57, 123, 124}

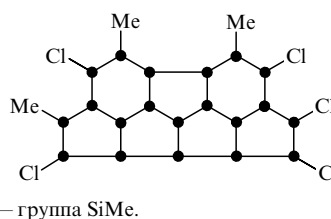
Гексахлордисилан и метилхлордисиланы $\text{MeCl}_2\text{SiSiCl}_3$, $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2$ подвергаются диспропорционированию под действием триметиламина, гексаметилфосфотриамида, четвертичных аммонийных оснований.^{56, 153-156} При нагревании гексахлордисилана в присутствии каталитических количеств триметиламина и удалении образующегося четыреххлористого кремния получается додекахлорнеопентасилан⁵⁶



Реакция в замкнутом объеме дает тетрадекахлорнеогексасилан, который выпадает в осадок из реакционной смеси в виде комплекса с SiCl_4 (см.^{154, 155}).



С увеличением числа метильных групп реакционная способность дисилана снижается.⁵⁶ При нагревании с Me_3N метилпентахлордисилан дает метилундекахлорнеопентасилан $(\text{Cl}_3\text{Si})_3\text{SiSiCl}_2\text{Me}$, из 1,2-диметилтетрахлордисилана получен трис(метилдихлорсиллил)метилсилан $(\text{MeCl}_2\text{Si})_3\text{SiMe}$.⁵⁶ Под действием гексаметапола и четвертичных аммонийных оснований 1,2-диметилтетрахлордисилан превращается в смесь олигометилхлорсиланов $\text{Cl}(\text{SiMeCl})_n\text{Cl}$.¹⁵⁶ Нагреванием дисилановой фракции с тетрабутилфосфонийхлоридом получен олигомер с общей формулой $(\text{Me}_2\text{Si})_3(\text{MeSi})_{17}\text{Cl}_5$, для которого предложена¹⁵⁶ плоская структура из состыкованных друг с другом двух Si_6 - и пяти Si_5 -циклов.



Предложен¹⁵⁷ удобный метод синтеза циклогексасиланов с образованием аниона $[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$. Комплексное соединение $[(\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NEtCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2)\text{SiH}_2\text{Cl}_2]_2^+ [\text{Si}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$, в котором такой двухзарядный анион уравновешен двумя гексакоординированными катионами кремния, получается при диспропорционировании трихлорсилана под действием пентаэтилдидиэтилентриамины $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NEtCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$. В реакции указанного выше комплекса с LiAlH_4 образуется циклогексасилан $(\text{SiH}_2)_6$, а с MeMgCl — додекаметилциклогексасилан $(\text{SiMe}_2)_6$. Последнее соединение, а также линейные олигомеры $\text{MeO}(\text{SiMe}_2)_n\text{OMe}$ ($n = 3-6$) предложено¹⁵⁸ синтезировать диспропорционированием 1,2-диметокситетраметилдисилана под действием метилата натрия в ТГФ. В аналогичных реакциях алкоксиметилдисиланов $\text{Si}_2\text{Me}_2(\text{OR})_4$ и $\text{Si}_2\text{Me}_3(\text{OR})_3$, катализируемых алколатами щелочных металлов и литийорганическими соединениями, образуются сетчатые метилалкоксиполисиланы $[\text{MeSi}(\text{OR})_m]_n$ ($m < 0.5$). Реакция диспропорционирования позволяет вводить в полимер группировки SiR и SiR_2 (R — гексил, фенил, этенил) путем добавления к алкоксиметилдисилану мономеров $\text{RSi}(\text{OR})_3$ и $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR})_2$.^{159, 160} Недостаток этого метода заключается в потере части дисилана в виде мономера.

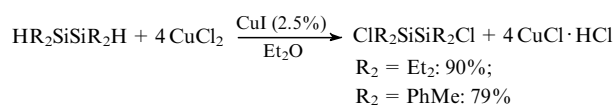
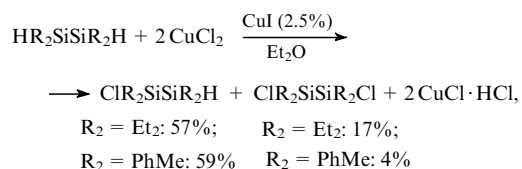
6. Реакции с галогенами и галогенидами

В пералкилированных олигоорганосиланах связь кремний—кремний легко расщепляется под действием галогенов.^{9, 11, 25, 107} Атомы хлора сильно замедляют реакцию, и в тетрахлориде $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ при действии хлора на свету происходит замещение атома водорода в метильном заместителе — образуется хлорметил(метил)тетрахлордисилан.¹⁶¹ Активность галогенов убывает в ряду



В неконтролируемых условиях перметилированные олигомеры под действием хлора превращаются в диметилдихлорсилан и триметилхлорсилан. Из додекаметилциклогексасилана при охлаждении и осторожном пропускании хлора удастся получить смесь α , ω -дихлоридов

$\text{Cl}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Cl}$, $n = 2, 3, 4, 6$.^{162, 163} При взаимодействии рассчитанных количеств брома и полиметилфенилсилана получены полисиланы меньшей молекулярной массы.¹⁶⁴ В препаративных синтезах для контролируемого расщепления связи кремний–кремний (чаще всего в таких циклосиланах, как $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ и $(\text{Ph}_2\text{Si})_4$) используют хлориды ртути, фосфора, олова, вольфрама, молибдена.^{9, 11, 25, 107} Хлористый водород и *т*-*трет*-бутилхлорид реагируют только при повышенных температурах, CCl_4 разрывает связь кремний–кремний в $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ при облучении УФ-светом в присутствии электроноакцептора — 9,10-дицианоантрацена.¹⁶⁵ Гидросиланы — трис(триметилсилил)силан,¹⁶⁶ пентаметилдисилан и *n*-гептаметилтрисилан^{19, 21} — количественно превращаются в соответствующие хлориды при нагревании (50°C) в растворе в CCl_4 . Реакция носит свободнорадикальный характер и не наблюдается в случае триэтилсилана. Однако последний в смеси с $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{H}$ легко превращается в хлорид под действием CCl_4 . Дихлорид меди предложен¹⁶⁷ для получения органохлориддисиланов $\text{ClR}_2\text{SiSiR}_2\text{H}$ и органохлориддисиланов $\text{ClR}_2\text{SiSiR}_2\text{Cl}$ из дигидридов $\text{HR}_2\text{SiSiR}_2\text{H}$. Реакции протекают в диэтиловом эфире, катализатор — иодид меди(I).



7. Реакции хлордеметилирования и хлордефенилирования

Гексаметилдисилан медленно растворяется в концентрированной серной кислоте с выделением метана и образованием сульфатов $(\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{O})_2\text{SO}_2$ и $\text{O}_2\text{S}(\text{OSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{O})_2\text{SO}_2$. В процессе последующей обработки хлоридом аммония образуются пентаметилхлориддисилан и 1,2-дихлортетраметилдисилан. В октаметилтрисилане деметилированию подвергаются терминальные триметилсилильные группы. Декаметилтетрасилан и следующие члены гомологического ряда перметилированных полисиланов не могут быть превращены в хлорпроизводные, поскольку в ходе реакции расщепляются связи кремний–кремний.^{10, 11}

При пропускании сухого хлористого водорода через гексаметилдисилан в присутствии каталитических количеств хлорида алюминия в зависимости от условий реакции образуется пентаметилхлориддисилан ($20 - 25^\circ\text{C}$), 1,2-дихлортетраметилдисилан ($50 - 60^\circ\text{C}$) или 1,1,2-трихлортриметилдисилан (90°C).^{10, 11} Эти же хлориды, а также 1,2-диметилтетрахлориддисилан могут быть получены путем обработки гексаметилдисилана ацетилхлоридом в присутствии хлорида алюминия.^{10, 11} Под действием смеси $\text{AcCl} - \text{AlCl}_3$ деметилированию до $\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ подвергается тетракис(триметилсилил)силан, устойчивый к действию концентрированной серной кислоты.^{10, 11} Фенильная группа легче, чем метильная, замещается на атом хлора при обработке метилфенильного олигосилана как системой $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{Cl}$, так и $\text{HCl} - \text{AlCl}_3$.^{10, 11}

Эффективными галогенирующими реагентами оказались галогениды бора и пентахлорсурьма. Так, при нагревании

Me_6Si_2 с BCl_3 (соотношение 1 : 3) в течение 1 сут получается $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Cl}$, а при использовании BBr_3 (1 : 1) — $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Br}$.¹⁶⁸ Действием пентахлорсурьмы на гексаметилдисилан могут быть получены пентаметилхлориддисилан и 1,2-дихлортетраметилдисилан.¹⁶⁹

В последнее время в лабораторных синтезах функциональных кремнийорганических соединений начали широко использовать трифторметансульфовую кислоту. В мягких условиях она эффективно замещает фенильную группу у атома кремния, при этом получается трифлатное производное с фрагментом $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{SO}_2\text{CF}_3$. Выходы целевых соединений бывают очень высокими, а расщепления связи кремний–кремний обычно не наблюдается. С использованием этого реагента синтезирована большая серия органополисиланов различного строения.^{170, 171} Группа OSO_2CF_3 у атома кремния легко замещается на органический заместитель при действии реактивов Гриньяра, органических производных (алкильных и арильных) лития. В реакциях кремнийорганических соединений с LiAlH_4 образуются соответствующие гидриды, а с фтористым калием — соответствующие фториды.¹⁷¹

8. Реакции замещения алкокси- и аминогрупп на атомы хлора

Продуктами взаимодействия алкоксиметилполигосиланов с ацетилхлоридом являются метилхлоролигосиланы. Аминогруппы у атома кремния легко замещаются на атомы хлора при действии хлористого водорода. Эту реакцию использовали для получения большого ряда олигомерных органохлоридсиланов, ее практическая ценность возросла после того, как был разработан способ получения (амино)органоллигосиланов с использованием силиллитиевых реагентов типа $(\text{Et}_3\text{N})_2\text{PhSiLi}$ и $(\text{Et}_2\text{N})\text{Ph}_2\text{SiLi}$. Обзор работ по этой теме представлен в публикации¹⁰⁸.

9. Реакции гидрирования и дегидросочетания

Гидриды кремния $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ образуются при взаимодействии силицида магния и соляной кислоты ($n = 1 - 8$) или при восстановлении соответствующих галогенидов $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ ($n = 2, 3$) литийалюминийгидридом.^{4 - 7, 9, 23, 172} Серия циклосиланов $(\text{SiH}_2)_n$ ($n = 4 - 6$) получена также из галогенциклосиланов $(\text{SiX}_2)_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и LiAlH_4 .¹⁷³ Из-за возможности расщепления связи кремний–кремний реакции проводят при глубоком охлаждении с фильтрованными растворами LiAlH_4 . Органохлориддисиланы $\text{Si}_2\text{R}_n\text{H}_{6-n}$ ($n = 1 - 5$), а также олигомеры с более длинными цепочками из атомов кремния легко получают при восстановлении хлоридов литийалюминийгидридом. При проведении реакций не требуется соблюдать тщательных предосторожностей, как при использовании перхлорированных производных, поскольку связь кремний–кремний в органосиланах более устойчива. Менее активный гидрид лития восстанавливает органохлоридсиланы в ТГФ или диглиме при полном удалении кислорода. Реакция имеет период индукции от 1 до 70 мин, обусловленный растворением пассивного слоя на поверхности LiH .¹⁷⁴

Весьма эффективный способ получения олигоорганогидросиланов линейного $(\text{H}(\text{RHSi})_n\text{H})$ и циклического $((\text{HRSi})_n)$ строения предложен Харродом.^{48, 109} Он заключается в действии каталитических количеств циклопентадиенильных производных титана, циркония и гафния на первичные гидросиланы RSiH_3 . Сначала в таких реакциях использовали диметилдихлорпентадиенилтитан, но из-за низкой термической устойчивости этого соединения возникали опре-

деленные сложности, поэтому в дальнейшем стали использовать катализаторы, получаемые *in situ* добавлением алкиллития (чаще всего Bu^nLi) к смеси первичного силана и Cr_2MCl_2 (Cr — цикlopентадиенил). Вторичные силаны R_2SiH_2 гораздо менее активны в такого рода превращениях, однако ряд производных $\text{H}(\text{R}_2\text{Si})_n\text{H}$ ($n = 2, 3$) этим методом получить удалось.^{48, 109, 112}

10. Другие методы

В реакциях олигоорганосиланов под действием УФ-света часто образуются соединения, содержащие связь кремний–кремний.^{14–17} В принципе такие реакции можно использовать в лаборатории для получения небольших количеств ди- и олигосиланов. Пиролитические и свободнорадикальные процессы для этой цели представляются менее перспективными, хотя можно привести отдельные примеры достаточно селективно протекающих термических и свободнорадикальных реакций.^{11, 23, 42, 59, 102} Так, 1,2-диметилтетрахлордисилан синтезирован¹⁷⁵ облучением паров метилдихлорсилана жестким УФ-излучением в кварцевой аппаратуре при сенсибилизации ртутью. Способ удобен для наработки небольших количеств $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$, однако он не может конкурировать с методом выделения этого соединения из дисилановой фракции.

Смесь гидроклордисиланов $\text{HCl}_2\text{SiSiCl}_3$ и $\text{H}_2\text{ClSiSiCl}_3$ получена¹⁷⁶ с выходом 10% пропуская паров трихлорсилана и ТГФ через нагретую до 450°C кварцевую трубку. Выход дисиланов $\text{Si}_2\text{HMe}_2\text{Cl}_3$ и $\text{Si}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$ при пиролизе MeHSiCl_2 ($600–640^\circ\text{C}$) составляет только 3–5% (см.¹⁷⁶). 1,1,2,2-Тетрахлор-1,2-дисиалааценфен и бис(1,8-нафтилен)-дихлордисилан получены¹⁰² газофазным пиролизом смеси трихлорсилана с α -нафтилтрихлорсиланом. Гексакис(триметилсилил)дисилан $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSi}(\text{SiMe}_3)_3$ образуется¹⁷⁷ при нагревании трис(триметилсилил)силана $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ в присутствии ди-*трет*-бутилпероксида.

Достаточно перспективным является электрохимический¹⁷⁸ метод синтеза. Серия органо-, олиго- и полисиланов получена электролизом хлоридов R_3SiCl и R_2SiCl_2 . Весьма привлекательным представляется метод получения дисиланов, в котором используется повышенная (по сравне-

нию с органогидридами кремния) способность к протонированию единственного атома водорода в трихлорсилане. Взаимодействие двух молекул SiHCl_3 в присутствии акцептора хлористого водорода должно было бы привести к образованию пентахлордисилана. Традиционно применяющиеся акцепторы (пиридин, анилин, триэтиламин) не способны связать хлористый водород, поэтому такая реакция не протекает. Использование¹⁷⁹ производных трифторметансульфокислоты — Me_3SiOTf , $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OTf})_2$, $(\text{TfO})\text{MeClSiSiMeCl}(\text{OTf})$ позволило получить этим методом серию олигометилхлорсиланов — $\text{Me}_3\text{SiSiCl}_3$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiCl}_3)_2$, $\text{Cl}_3\text{SiSiMeClSiMeClSiCl}_3$. При связывании протона из трихлорсилана образуется соль $\text{Et}_3\text{NH}^+(\text{TfO})^-$. Применение вместо триэтиламина более эффективного акцептора протона — $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NMe}$ позволяет вовлечь в такого рода превращения метилдихлорсилан и трифеноксисилан.

IV. Свойства связи кремний–кремний и электронные взаимодействия в молекулах олигоорганосиланов

Некоторые характеристики σ -связи кремний–кремний, спектры (УФ, ФЭ, ЯМР, ИК, КР) и эффекты сопряжения в молекулах олигосиланов рассмотрены в монографии¹⁸⁰ и обзорах^{9, 11, 18, 23, 34, 44, 46, 58, 60, 65, 66, 77–79, 81, 82, 84–86, 181}.

1. Энергия и длина связи

Для энергии связи кремний–кремний приводятся значения от 40 до 86 ккал·моль^{–1} (см.¹⁸¹). Из большого массива известных данных по кинетическим, калориметрическим и масс-спектрометрическим измерениям в работе¹⁸² выбраны самосогласующиеся и наиболее достоверные энергии диссоциации (D). В ряду гомокатенатов $\text{Me}_3\text{M}–\text{MMe}_3$ происходит закономерное уменьшение значения D :

Связь	C–C	Si–Si	Ge–Ge	Sn–Sn	Pb–Pb
D , ккал·моль ^{–1}	90	81	73	56	55

В табл. 1 приведены значения длины связи кремний–кремний ($r_{\text{Si–Si}}$) для соединений **1–24**. В незатрудненных

Таблица 1. Длина связи кремний–кремний в линейных и циклических олигосиланах.

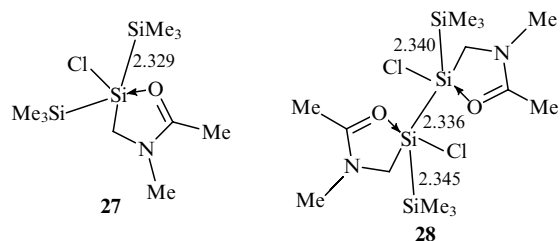
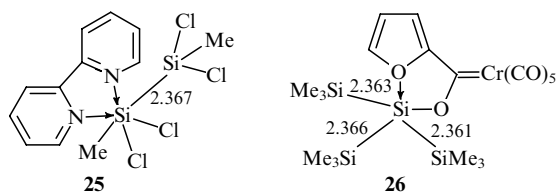
Номер соединения	Формула	$r_{\text{Si–Si}}$, Å	Ссылки	Номер соединения	Формула	$r_{\text{Si–Si}}$, Å	Ссылки
1	H_3SiSiH_3	2.331	181, 183	13	$\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2\text{S}$	2.289	188
2	F_3SiSiF_3	2.324	181, 183	14	$\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2\text{O}^c$	2.310	189
3	$\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$	2.324	181, 183	15	$(\text{Me}_2\text{Si})_3$	2.407	190
4	$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$	2.340	181, 183	16	$[(\text{neo-C}_5\text{H}_{11})_2\text{Si}]_3$	2.391	190
5	$\text{Me}_3\text{SiSiPh}_3$	2.355	183	17	$[(\text{Bu}^t)_2\text{Si}]_3$	2.511	191
6	$\text{Bu}_3\text{SiSiBu}_3$	2.697	184	18	$(\text{Me}_2\text{Si})_4$	2.363	190
7	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSi}(\text{SiMe}_3)_3$	2.400 ^a	185	19	$(\text{Ph}_2\text{Si})_4$	2.377	190
8	$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{SiMe}_3$	2.325	183	20	$[(\text{Bu}^t)\text{MeSi}]_4$	2.377	190
9	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$	2.361	183	21	$(\text{H}_2\text{Si})_5$	2.342	190
10	$\text{Cl}(\text{SiPh}_2)_3\text{Cl}$	2.391, ^a 2.376 ^b	186	22	$(\text{Ph}_2\text{Si})_5$	2.396	190
11	$\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2\text{CH}_2$	2.272	187	23	$(\text{Me}_2\text{Si})_6$	2.338	190
12	$\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2\text{O}$	2.227	188	24	$[\text{Bu}^t\text{Si}]_4[\text{Si}_4]$	2.320, ^a 2.355 ^b	192

^a Внутренняя связь; ^b концевая связь; ^c структурная формула соединения $\text{Me}_2\text{Si} \cdots \text{SiMe}_2 \longleftrightarrow \text{Me}_2\text{Si} \cdots \text{SiMe}_2$.

дисиланах **1–4** и циклосиланах **21, 23** она составляет 2.32–2.34 Å. Небольшое увеличение $r_{\text{Si–Si}}$ (до 2.36–2.39 Å) наблюдается в фенилсодержащих олигосиланах **5, 10, 22**. Расположение четырех триметилсилильных заместителей у одного атома кремния в тетраakis(триметилсилил)силане **9** приводит к их взаимному отталкиванию и заметному растяжению связи Si–Si (до 2.36 Å). Еще больше она растягивается (до 2.40 Å) в гексакис(триметилсилил)дисилане **7**. Максимальное увеличение длины (2.69 Å) наблюдается в гекса-*трет*-бутилдисилане **6**. В напряженных трехчленных гетероциклических соединениях **11–13** связь укорочена до 2.23–2.29 Å (несмотря на наличие объемных мезитильных заместителей у атома кремния), в то время как в гексамезитил-, гексаноопентил- и гекса-*трет*-бутилциклотрисиланах **15–17** — удлинена до 2.40–2.50 Å. В четырехчленных циклосиланах **18–20** расстояние $r_{\text{Si–Si}}$ составляет 2.36–2.38 Å, что несколько больше, чем в незатрудненных (имеющих небольшие по размерам заместители у атомов кремния) дисиланах **1–4** и циклосиланах **21, 23**.

Наименьший член ряда циклосилоксанов (R_2SiO) $_n$ ($n = 2, 3, 4, \dots$) — тетраметилциклодисиоксан **14** — фактически представляет собой гибрид дисилана и двойного дисилоксирана, поскольку имеет два атома кремния, расстояние между которыми меньше обычной длины связи кремний–кремний. Двойственная природа этого соединения подтверждается реакционной способностью: взаимодействие с нафталилитием и затем с водой приводит к тетраметилдисиоксидолу — продукту, в котором связь кремний–кремний сохраняется. В кинетически стабильном соединении **24** тетраэдр Si_4 защищен от внешних воздействий четырьмя три-*трет*-бутилсилильными («суперсилильными») группами. Расстояния Si–Si в тетраэдре имеют обычные (близкие к сумме ковалентных радиусов двух атомов кремния) значения, а периферийные суперсилильные группы удалены от атомов кремния тетраэдра на 2.35 Å, т.е. связь кремний–кремний растянута незначительно.

В соединениях, где один (**25**,¹⁹³ **26**,¹⁹⁴ **27**¹⁹⁵) или оба атома кремния (**28**¹⁹⁵) находятся в пента- (**26–28**) или в гексакоординированном состоянии (**25**), расстояния между атомами кремния могут быть как близкими к «стандартному» значению ~2.34 Å (2.340, 2.336, 2.345 Å для соединения **28**), так и существенно отличаться от него (2.367 Å для соединения **25**, 2.366 Å для соединения **26**, 2.329 Å для соединения **27**).



Таким образом, длина σ -связи кремний–кремний в линейных и циклических олигосиланах может изменяться в пределах от ~2.23 до ~2.70 Å в зависимости от структуры соединения и природы заместителей у атомов кремния.

2. σ -Делокализация в олигоорганосиланах, σ , π - и σ , π -сопряжение

а. Ультрафиолетовые, фотоэлектронные спектры и σ -делокализация

Олигомерные органосиланы были первыми представителями соединений с σ -связанными молекулами, которые отчетливо показывали батохромное (красное) смещение максимума длинноволновой полосы поглощения в УФ-спектре с увеличением длины цепи.^{196, 197} Этот эффект подобен красному смещению в полиенах, вызываемому делокализацией π -электронов.^{58, 198} Сдвиг полосы поглощения (табл. 2) для олигосиланов ($n = 2–4$) выражен приблизительно в такой же мере, как и для полиенов. Однако батохромный сдвиг в УФ-спектрах алканов проявляется намного слабее, чем в олигосиланах. В этом смысле олигомерные алкилгерманы приближаются, а алкилстаннаны превосходят аналогичные Si_n -системы.

Низкоэнергетические полосы поглощения в УФ-спектрах перметилированных олигосиланов относят к переходам $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Гексаметилдисиоксан поглощает в дальней УФ-области (193 нм), однако следующий член гомологического ряда — октаметилтрисилан — имеет максимум поглощения при 216 нм. С увеличением n возрастает коэффициент экстинкции, приходящийся на одну связь кремний–кремний. Удлинение цепи Si_n приводит к последовательному снижению энергии ионизации молекулы олигосилана. Электрон удаляется с верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), имеющей $\sigma_{\text{Si–Si}}$ -характер (орбиталь, образованная электронами двух атомов кремния, связанных σ -связью). При этом вклад боковых алкильных заместителей в энергию МО олигосилана представляется незначительным. Считается,¹⁹⁹ что электроны связей Si–Si основной цепи подвержены делокализации, в то время как электроны связей Si–C образуют малополяризуемую оболочку.

Для определения энергий МО олигосиланов используют методы, аналогичные расчетам π -систем по методу Хью-

Таблица 2. Низкоэнергетические полосы в спектрах поглощения алканов, алкенов и силанов.^{58, 196–198}

n	$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$		$\text{H}(\text{CH}=\text{CH})_{n/2}\text{H}$		$\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Me}$		$\text{Ph}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Ph}$		$\text{Cl}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Cl}$	
	$\nu \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{нм}$	$\nu \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{нм}$	$\nu \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{нм}$	$\nu \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{нм}$	$\nu \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{нм}$
2	75	133	55.6	180	51.7	193	42.4	236	49.0	204
3	72	139	—	—	46.2	216	41.2	243	45.7	219
4	70	143	43.9	228	42.5	235	39.9	251	42.6	235
5	68	147	—	—	40.0	250	38.8	258	40.0	250
6	67	149	31.9	314	38.5	260	37.7	265	38.6	259

кея.^{58, 198} Молекулярная орбиталь олигосилана представляется как линейная комбинация отдельных связей. При этом вводится параметр взаимодействия двух соседних $\sigma_{\text{Si-Si}}$ -связей — резонансный интеграл β . Зависимость энергии МО от n для линейных олигомеров $\text{R}(\text{R}_2\text{Si})_n\text{R}$ имеет вид

$$E_j = E_{\text{Si-Si}} + 2\beta \cos\left(\frac{\pi j}{n}\right), \quad j = 1, 2, 3, \dots, n-1,$$

где $E_{\text{Si-Si}}$ — энергия σ -орбитали в дисилане R_3SiSiR_3 .

В С-методе Сандорфи используют два параметра орбитального взаимодействия: β_{vic} — параметр перекрывания sp^3 -орбиталей двух соседних атомов кремния, β_{gem} — параметр перекрывания sp^3 -орбиталей одного и того же атома кремния. Каждая sp^3 -орбиталь имеет один и тот же кулоновский интеграл α . Для вычисления α и β используют «подгонку» энергий переходов (измеренных методом электронной спектроскопии) или ионизационных потенциалов (измеренных методом фотоэлектронной спектроскопии) при решении секулярного уравнения.

Отношение $\beta_{\text{vic}}/\beta_{\text{gem}}$ определяет способность линейной цепи к сопряжению и величину энергетической щели — разность энергий верхней занятой и нижней вакантной МО при $n \rightarrow \infty$.

При использовании С-метода Сандорфи получают хорошее соответствие вычисленных и наблюдаемых значений энергий переходов и потенциалов ионизации для олигомеров с $n = 2-5$. Начиная с $n = 6$, наблюдается расхождение, все более увеличивающееся для длинных цепей (до $n = 16$).¹⁹⁹ С помощью данного метода нельзя объяснить причину сильно различающихся энергий $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -возбуждений для конформеров. Так, для *gauche*-формы октаметилтетрасилана экспериментально определенная энергия возбуждения составляет $48\,100\text{ см}^{-1}$, а для *anti*-формы — $43\,900\text{ см}^{-1}$, С-метод Сандорфи дает значение $43\,200\text{ см}^{-1}$, близкое к величине для *anti*-формы. При использовании модифицированного метода вводят еще два параметра — $\beta_{1,3}$ и $\beta_{1,4}$ (рис. 1), — при этом рассчитанные энергии переходов, совпадают с экспериментальными значениями для линейных олигомеров до $n = 16$. Параметр $\beta_{1,4}$ представляет собой резонансный интеграл, зависящий от диэдрального угла, значение $\beta_{1,3}$ близко к нулю. Предложенная модификация получила название «лестничной», поскольку топология взаимодействующих гибридных sp^3 -орбиталей похожа на лестницу.¹⁹⁹ Хорошее соответствие рассчитанных и измеренных энергий переходов наблюдается при $\beta_{\text{vic}} = -3.32$, $\beta_{\text{gem}} = -0.62$, $\beta_{1,3} = 0$, $\beta_{1,4}(90^\circ) = -0.40$, $\beta_{1,4}(165^\circ) = +0.75$, $\alpha = -2.63\text{ эВ}$.

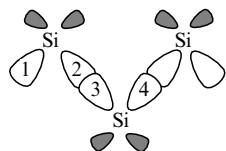


Рис. 1. Перекрывание sp^3 -орбиталей в трисилане. 1, 2 — β_{gem} ; 2, 3 — β_{vic} ; 1, 3 — $\beta_{1,3}$; 1, 4 — $\beta_{1,4}$.

Потенциалы ионизации электронов σ -связи кремний—кремний для гидро- и метилзамещенных олигосиланов линейного и циклического строения приведены в табл. 3. Для сравнения представлены первые потенциалы ионизации

Таблица 3. Потенциалы ионизации олигосиланов линейного и циклического строения, отнесенные к ионизации σ -электронов связи кремний—кремний.^{58, 200}

Формула	ПИ, эВ	Формула	ПИ, эВ
<i>Олигосиланы</i>			
Si_2H_6	10.53	Si_2Me_6	8.69
Si_3H_8	9.87, 10.72	Si_3Me_8	8.19, 9.14
Si_4H_{10}	9.62, 10.32, 10.85	$\text{Si}_4\text{Me}_{10}$	7.98, 8.76, 9.30
Si_5H_{12}	9.36, 10.06, 10.56, 10.86	$\text{Si}_6\text{Me}_{14}$	7.70
<i>Циклосиланы</i>			
$(\text{SiH}_2)_5$	9.4, 10.35	$(\text{SiMe}_2)_4$	7.60, 8.15, 8.50
$(\text{SiH}_2)_6$	9.6, 10.8	$(\text{SiMe}_2)_5$	7.94, 8.91
		$(\text{SiMe}_2)_6$	7.79, 8.16, 9.12
<i>Алканы</i>			
C_2H_6	11.65	C_4H_{10}	10.63
C_3H_8	11.07	C_5H_{12}	10.35
		C_6H_{14}	10.18

Примечание. Для олигогидросиланов и олигодиметилсиланов приведены значения ПИ₁, ПИ₂ и ПИ₃ и т.д., для алканов — ПИ₁.

(ПИ₁) алканов C_2-C_6 . Видно, что ПИ силанов меньше, чем алканов. В свою очередь, ПИ гидросиланов заметно выше, чем перметилированных аналогов. Это можно объяснить большей донорной способностью заместителя CH_3 по сравнению с H. В ряду линейных производных первый потенциал ионизации закономерно уменьшается с увеличением n . Для циклических производных наблюдается более сложная зависимость, обусловленная жесткой фиксацией атомов кремния в молекуле, в результате чего относительное расположение связей Si—Si не всегда бывает выгодным для реализации σ, σ -сопряжения. В линейных молекулах при свободном (или близком к свободному) вращении отдельных фрагментов вокруг связей кремний—кремний последние могут занимать положения, благоприятствующие взаимодействию $\sigma_{\text{Si-Si}}$ -орбиталей.

Наличие на концах цепи Si_n заместителей, имеющих π - или n -электроны (Ph, Cl), вызывает батохромный сдвиг максимума полосы поглощения в УФ-спектре, обусловленный взаимодействием электронов σ -связи кремний—кремний с π -системой бензольного кольца или со свободными электронными парами атома хлора (см. табл. 2). В случае фенилзамещенных олигомеров сдвиг весьма значителен, в то время как для хлорзамещенных он выражен намного слабее и только для первых членов ряда (с $n = 2, 3$). Затухание эффекта (наблюдающееся также и для фенильных производных) с увеличением n объясняется все большим расхождением в уровнях энергии граничных орбиталей взаимодействующих фрагментов.

На примере 1,2-дифенилтетраметилдисилана Хагью и Принс²⁰¹ впервые наблюдали эффективное взаимодействие двух π -систем, разделенных двумя атомами кремния. Интенсивная полоса поглощения в области 240 нм, характерная для этого соединения, отсутствовала в спектре дифенилдиметилсилана, хотя в нем фенильные группы разделены только одним атомом кремния. В последующих работах Гилмана,²⁰² Сакураи и Кумада,²⁰³ Шорыгина с соавт.¹⁹⁷ и Питта²⁰⁴ показано, что обнаруженная полоса поглощения появляется вследствие преимущественного взаимодействия π -электронов фенильных групп с σ -электронами связи крем-

Таблица 4. Первые потенциалы ионизации замещенных олигосилов и некоторых родственных соединений.

Соединение	ПИ ₁ , эВ	Ссылки	Соединение	ПИ ₁ , эВ	Ссылки
SiMe ₄	10.29	44	Me ₃ SiPh	9.00	207
Me ₃ SiSiMe ₃	8.69	44	Me ₃ SiSiMe ₂ Ph	8.39	208
Me ₃ SiVin	9.86	205	Me ₃ SiSiMe ₂ SiMe ₂ Ph	8.12	208
Me ₃ SiSiMe ₂ Vin	8.56	205	(Me ₃ Si) ₂ SiMePh	8.15	208
VinMe ₃ SiSiMe ₂ Vin	8.63	205	Me ₃ SiSiMe ₂ SiMe ₂ SiMe ₂ Ph	7.88	208
SiCl ₄	12.12	205	Me ₃ SiBn	8.35	209
Cl ₃ SiSiCl ₃	10.91	205	3-Me ₃ SiSiMe ₂ C ₆ H ₄ SiMe ₂ SiMe ₃	8.39	209
Me ₃ SiSMe	8.91	206	4-Me ₃ SiSiMe ₂ C ₆ H ₄ SiMe ₂ SiMe ₃	8.06	209
Me ₃ SiSiMe ₂ SMe	8.43	206	4-Me ₃ SiSiMe ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ SiMe ₃	7.98	209
Me ₃ SiSBu ⁿ	8.76	206	PhSiMe ₂ Ph	8.98	207
Me ₃ SiSiMe ₂ SBu ⁿ	8.28	206	PhSiMe ₂ SiMe ₂ Ph	8.23	207

ний–кремний (σ, π -сопряжение). Исследования перметилированных олигосилов $\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Me}$ продемонстрировали, что система $\sigma_{\text{Si}-\text{Si}}$ -связей является хромофором, а π -заместитель сдвигает максимум полосы поглощения (переход $\sigma-\sigma^*$) в красную область. Энергии ионизации σ -электронов связи кремний–кремний и π -электронов бензольного кольца составляют соответственно 8.69 ($\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$) и 9.24 эВ (PhH). Такой умеренной разностью в уровнях энергии обусловлено эффективное взаимодействие σ - и π -электронов в фенилпентаметилдисилане и уменьшение его ПИ₁ до 8.39 эВ. Верхняя занятая МО этого соединения представляет собой $\sigma_{\text{Si}-\text{Si}}$ -орбиталь дисилана, возмущенную взаимодействием с π -орбиталью бензола. Вклад $\sigma_{\text{Si}-\text{Si}}$ -орбитали в ВЗМО $\text{PhMe}_2\text{SiSiMe}_3$ составляет 72%, а π -системы — только 28%. Методами фотоэлектронной спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения комплексов с переносом заряда измерены потенциалы ионизации большой серии замещенных ди- и трисилонов, содержащих такие заместители, как ROC_6H_4 , $\text{R}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{RC}\equiv\text{C}$, RO, RS. Значения ПИ₁ для некоторых из них приведены в табл. 4. Почти во всех случаях ионизация Si_n -производных протекает легче, чем Si_1 -аналогов. Исключение составляет только бензилтриметилсилан, для которого ПИ₁ немного меньше, чем для фенилпентаметилдисилана. Однако приведенный пример не показывает, что способность к резонансному взаимодействию с бензольным кольцом группировки $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2$ меньше, чем Me_3SiCH_2 . Пентаметилдисиланильная группа выступает как высокоэффективный резонансный донор электронов по механизму σ, π -сопряжения и акцептор по механизму d, π -сопряжения, в то время как группа Me_3SiCH_2 не обладает акцепторными свойствами, поскольку атом кремния отделен от кольца метиленовым фрагментом.

Таким образом, квантово-химические расчеты, а также данные УФ- и фотоэлектронной спектроскопии показывают, что ВЗМО пералкилированных олигосилов представляет

собой линейную комбинацию σ -орбиталей связей кремний–кремний с высоким интегралом обменного взаимодействия.

Наличие π - и n -донорных заместителей удлиняет цепь сопряжения и приводит к bathochromному сдвигу максимума полосы поглощения, а также к уменьшению первого потенциала ионизации соединения. Намного меньше сведений имеется о характере низших вакантных молекулярных орбиталей олигосилов. Данные электронной трансмиссионной спектроскопии свидетельствуют²¹⁰ о сильной делокализации нижней вакантной МО (НВМО) по цепи Si_n , но не по заместителям. Значения энергии ионизации и захвата электрона для ди-, три- и тетрамеров, соответствующие энергетическим уровням ВЗМО и НВМО, приведены в табл. 5.

Низшие вакантные молекулярные орбитали относятся к МО $\sigma_{\text{Si}-\text{Si}}^*$ -типа, а энергии МО $\sigma_{\text{C}-\text{Si}}^*$ -типа лежат на ~ 1.5 эВ выше. С увеличением длины цепи Si_n уровень энергии НВМО снижается от 2.30 до 1.12 эВ, энергетическая щель ВЗМО–НВМО уменьшается.

б. Анион-радикалы циклосилонов и σ -делокализация

Декаметилциклопентасилан электролитически восстанавливается до анион-радикала $(\text{Me}_2\text{Si})_5^{\cdot-}$ (темно-синего цвета) при -75°C в эфирном растворителе (диметилэфир: 1,2-дметоксизтан = 3:1).²¹¹ Спектр ЭПР этого соединения состоит из 15 равноотстоящих полос с интервалом 0.53 Гс и соответствует ожидаемому спектру с расщеплением сигналов на 30 эквивалентных протонах 10 метильных групп в $(\text{Me}_2\text{Si})_5$. Анализ спектра показывает, что неспаренный электрон одинаково взаимодействует с каждым протоном, т.е. он делокализован по всем пяти атомам кремния циклосилана, как в типичном ароматическом анион-радикале. Электролитическое восстановление додекаметилциклогексасилана до анион-радикала $(\text{Me}_2\text{Si})_6^{\cdot-}$ (желтого цвета) происходит при -120°C . В его спектре ЭПР наблюдаются 19 линий со сверхтонким расщеплением 0.49 Гс. Тетрадекаметилциклогептасилан электролитически не восстанавливается до анион-радикала в интервале температур от -80 до -130°C .

Три циклосилана $(\text{Me}_2\text{Si})_n$ ($n = 5-7$), а также линейные силаны $\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Me}$ с $n \geq 6$ при обработке сплавом Na–K дают один и тот же анион-радикал $(\text{Me}_2\text{Si})_5^{\cdot-}$. Сродство к электрону циклосилана $(\text{Me}_2\text{Si})_5$ представляется чрезвычайно высоким. В присутствии большого избытка бензола как при химическом, так и при электролитическом восстановлении образуется преимущественно $(\text{Me}_2\text{Si})_5^{\cdot-}$. В то же время в аналогичных условиях в растворе $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ в PhH появляется анион-радикал бензола. Высокое сродство к электрону $(\text{Me}_2\text{Si})_5$ объясняется его плоским строением и благоприят-

Таблица 5. Энергии граничных орбиталей в молекулах олигосилонов по данным методов фотоэлектронной и трансмиссионной спектроскопии.²¹⁰

Олигосилан	E, эВ		ΔE , эВ
	занятые МО	вакантные МО	
Si ₂ Me ₆	–8.69	+2.30	10.90
Si ₃ Me ₈	–8.19, –9.14	+1.58	9.77
Si ₄ Me ₁₀	–7.98, –8.76, –9.30	+1.12, +2.90	9.10

ными условиями для перекрывания орбиталей соседних атомов кремния. Шести- и (особенно) семичленный циклы имеют отклонения от плоского строения, вследствие чего формирование σ -делокализованной молекулярной орбитали затрудняется. В электронных спектрах поглощения анион-радикалов $(\text{Me}_2\text{Si})_5^-$ и $(\text{Me}_2\text{Si})_6^-$ присутствуют интенсивные полосы соответственно при 645 и 425 нм.²¹¹

Действие Li, Na, K, MeLi, Me_3SiK , MeONa, MeOK на $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ в гексаметилфосфортриамиде вызывает расщепление не Si—Si-, а Si—C-связи с образованием устойчивого аниона $\text{Si}_6\text{Me}_{11}^-$, который можно использовать для получения производных додекаметилциклогексасилана.²¹²

3. Рефракция связи кремний—кремний, дипольные моменты и конформации олиго- и полиорганосиланов

Молекулярная рефракция связи кремний—кремний составляет 5.87 см^3 , что существенно больше, чем молекулярные рефракции связей Si—O (1.80), Si—C_{alk} (2.47), Si—N (2.16), Si—H (3.2).²¹³ В работах^{214, 215} измерены молекулярные рефракции и дипольные моменты (μ) силлизамещенных бензолов (табл. 6). Для заместителей $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2$ и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSi}$ наблюдаются повышенные значения экзальтации (превышение экспериментально найденного значения над расчетным) молекулярной рефракции по сравнению с Me_3Si . Это свидетельствует о высокой поляризуемости σ -связи Si—Si и ее склонности к сопряжению с ароматическим кольцом. При переходе от Me_3Si - к $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2$ -замещенным бензолам наблюдается увеличение дипольного момента соединения при любом из исследованных заместителей (H, F, Cl, NMe₂). Последующий переход к группе $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSi}$ вызывает увеличение μ только в случае фторбензола. Дипольные

Таблица 6. Экзальтации молекулярных рефракций (ΔR_D) и дипольные моменты (μ) силлизамещенных бензолов $4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{Y}$.²¹⁴

X	Y	$\Delta R_D, \text{см}^3$	$\mu, \text{Д}$
Me_3Si	H	0.70	0
Me_3Si	Cl	0.87	1.81
Me_3Si	F	0.40	1.67
Me_3Si	NMe ₂	2.78	1.76
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2$	H	3.07	0.28
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2$	Cl	3.58	1.84
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2$	F	3.03	1.74
$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2$	NMe ₂	4.40	1.83
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSi}$	H	6.20	0
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSi}$	F	5.92	1.83
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSi}$	NMe ₂	8.23	1.82

моменты молекул гексаметилдисилана и гексахлордисилана найдены равными нулю, пентаметилбензилдисилана -0.43 Д .²¹⁵

Заселенности *gauche*-конформаций ряда 1,2-дизамещенных тетраметилдисиланов рассчитаны из температурных зависимостей дипольного момента, измеренных в интервале 20–90°C в нейтральном растворителе (циклогексане).²¹⁶ Для дисиланов $\text{XMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{X}$ энергетически более выгодна *транс*-форма ($\varphi = 180^\circ$), чем *gauche*-форма ($\varphi = 60^\circ$). Согласно расчетам, дипольные моменты *транс*-конформеров при X = H, F, Cl, Br, I должны быть равны нулю, в то время как для *gauche*-конформеров они должны соответственно составлять 1.533, 2.809, 3.429, 3.854, 4.017 Д. Экспериментальные значения, приведенные в табл. 7, показывают, что доля молекул, находящихся в менее стабильной *gauche*-конформации, существенна и возрастает с повышением температуры. Ее заселенность уменьшается в ряду $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, т.е. по мере увеличения объема заместителя. При этом наблюдается закономерное возрастание разности энthalпий *транс*- и *gauche*-форм. Экспериментально найденный дипольный момент тетраметилдисилана равен вычисленному для состояния со свободно (без барьера) вращающимися относительно друг друга группами SiMe_2H . Это свидетельствует об отсутствии стерических препятствий вращению в данном соединении.

Энергетические барьеры вращения вокруг связи Si—Si в дисиланах много меньше, чем барьеры вращения вокруг связи C—C в соответствующих углеродных производных (табл. 8). В незатрудненных гидридах, фторидах и хлоридах они малы ($\sim 1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). В соединениях X_3CCX_3 относительное вращение двух групп CX_3 все больше тормозится при переходе X = H к X = F и затем к X = Cl. В противоположность этому, в дисиланах X_3SiSiX_3 заметных препятствий к свободному вращению двух силильных групп не создают даже атомы хлора (барьеры вращения для Si_2H_6 и Si_2Cl_6 практически одинаковы). Такое различие объясняется боль-

Таблица 7. Дипольные моменты, разность энthalпий *транс*- и *gauche*-конформеров (ΔH) и заселенность *gauche*-конформации (p) для 1,2-дизамещенных тетраметилдисиланов $\text{XMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{X}$.²¹⁶

X	$\mu, \text{Д}$	$\Delta H, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$p, \%$
H	1.25	—	—
F	1.91	2.09	46
Cl	1.96	2.17	33
Br	1.78	4.16	21
I	1.47	6.54	13
OMe	1.38	10.15	0
SMe	1.86	2.93	8

Таблица 8. Энергетические барьеры вращения (U) вокруг связи Si—Si в дисиланах и связи C—C в аналогичных углеродных производных.

Дисиланы	$U, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	Ссылки	Производные этана	$U, \text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	Ссылки
$\text{H}_3\text{Si} - \text{SiH}_3$	1.22	217	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$	2.93	221
$\text{H}_3\text{Si} - \text{SiH}_2\text{F}$	1.05	218	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2\text{F}$	3.33	221
$\text{H}_3\text{Si} - \text{SiHF}_2$	0.85	23	$\text{H}_3\text{C} - \text{CHF}_2$	3.21	221
$\text{H}_3\text{Si} - \text{SiF}_3$	0.81	23	$\text{H}_3\text{C} - \text{CF}_3$	3.15	221
$\text{Cl}_3\text{Si} - \text{SiCl}_3$	1.0	219	$\text{Cl}_3\text{C} - \text{CCl}_3$	10.8	219
$\text{Me}_3\text{Si} - \text{SiMe}_3$	1.05	220	$\text{Me}_3\text{C} - \text{CMe}_3$	8.8	222
$\text{Bu}_2^1\text{HSi} - \text{SiH}^1\text{Bu}_2^1$	13.7	218	$\text{Bu}_2^1\text{HC} - \text{CH}^1\text{Bu}_2^1$	> 23	218

шими расстояниями между заместителями X в дисиланах ($r_{\text{Si-Si}} = 2.34 \text{ \AA}$), чем в производных этана ($r_{\text{C-C}} = 1.54 \text{ \AA}$). Увеличение объема органических заместителей у атомов кремния приводит к резкому возрастанию энергии активации внутреннего вращения. Для симметричного тетра-*трет*-бутилдисилана она составляет $13.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Однако углеродный аналог этого дисилана имеет заметно больший барьер вращения ($> 23 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).

В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа (РСА), методов ЯМР ^1H и ^{13}C , а также квантово-химических расчетов, органо-дисиланы могут существовать в жидкой фазе в виде *транс*- и *гош*-конформеров или в виде их смеси. Кристаллизуются они в *транс*-, *гош*- или даже в заслоненной конформации, но чаще в первой (табл. 9).

Данные конформационных расчетов $(\text{SiX}_2)_n$ ($n = 4-6$; X = H, Me, Cl, Br, I) показали,^{227, 228} что для четырехчленных циклосиланов более выгодна складчатая конформация, для пятичленных — конформации «конверта» и скрученная, для шестичленных — конформация «кресла». По данным РСА, циклические тетрасиланы $(\text{SiR}_2)_n$ могут находиться как в складчатой ($\text{R} = \text{Pr}^i$ (см.²²⁹), $\text{R}_2 = \text{MeBu}^i$ (см.²³⁰)), так и в плоской ($\text{R} = \text{Me}$ (см.²³¹), SiMe_3 (см.²³²)) конформациях, т.е. для некоторых из них характерна конформационная жесткость. Экспериментальные данные для циклогексасилана $(\text{SiH}_2)_6$ (см.²³³) и додекаметилциклогексасилана $(\text{SiMe}_2)_6$ (см.²³⁴) подтвердили результаты расчетов. Для обоих соединений характерна конформация «кресла». Две гидроксильные группы в декаметилциклогексасилан-1,4-диоле $\text{Me}_{10}\text{Si}_6(\text{OH})_2$ находятся в экваториальных положениях (*транс*-конфигурация),²³⁵ в то время как в 1,3-изомере — в аксиальных (*цис*-расположение).²³⁶ Перметилированный циклопентасилан $(\text{SiMe}_2)_5$ находится в конформации скрученного кресла, для восьмичленного цикла $(\text{SiMe}_2)_8$ расчет методом молекулярной механики MM2 в качестве наиболее устойчивой показал конформацию твист-«кресло»-«кресло».²³⁷ Конформации больших циклов — $(\text{SiMe}_2)_{13}$, $(\text{SiMe}_2)_{16}$ — и соответствующих циклоалканов в твердом

состоянии существенно различаются. Авторы работы²³² отметили большую конформационную гибкость олигосиловых цепей по сравнению с олигоалкановыми (см.²³⁸).

Экспериментальные и расчетные данные о конформациях ди- и олигосилов²³⁹ представляют особую ценность для анализа состояний полимеров с основной цепью из атомов кремния. Открытие свойства термохромизма у полимерных органосилонов стимулировало проведение квантово-химических расчетов и исследования растворов и пленок, сформированных из таких полимеров.^{46, 65-68, 77-82, 86} Вследствие более низких энергетических барьеров внутреннего вращения вокруг связи кремний-кремний, чем вокруг связей углерод-углерод, молекулы полисиланов характеризуются большей гибкостью, чем молекулы алканов. Дисперсионные взаимодействия между длинными алкильными заместителями у атомов кремния достаточны для образования в полимере протяженных участков со строго упорядоченным конформационным строением. Такой порядок может быть стимулирован также объемными заместителями, когда *транс*-конфигурация основной цепи Si_n становится энергетически более выгодной, чем *гош*-конфигурация.

Известна склонность молекул органических полимеров скручиваться в клубок. Расчетными и экспериментальными методами показано, что в реальном полимерном органосилане²⁴⁰ длинная цепь Si_n разбивается на сегменты с $n \approx 10-30$ однородного конформационного строения, разделенные участками неоднородного строения. Строгий порядок создается за счет регулярного повторения одной из конформаций (*гош*- или *транс*-) основной цепи из атомов кремния. В первом случае ($\varphi = 60^\circ$, *гош-гош-гош-...*) наблюдается скручивание полимера в спираль. При повторении *транс*-конформаций ($\varphi = 180^\circ$, *транс-транс-транс-...*) образуется прямолинейный участок (в нем все атомы кремния находятся в одной плоскости), который сбоку имеет вид регулярно повторяющихся зигзагов



Такое расположение называется *син*-перипланарным (либо плоским *транс*-зигзагом, либо стержнеобразным). Косвенно существование конформационно однородных и неоднородных сегментов в полимерных органосиланах подтверждают некоторые данные по спектрам поглощения и испускания. В частности, большая ширина полос в УФ-спектрах объясняется²⁴¹ наличием таких сегментов. Поскольку энергии граничных орбиталей (и, следовательно, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходов) зависят от конформаций цепи, наблюдается уширение полосы поглощения. Квантовые выходы фотолюминесценции полимерных органосилонов обычно возрастают с увеличением длины волны возбуждения. Это обусловлено²⁴² тем, что под действием квантов с меньшей энергией возбуждаются участки цепей с большей степенью делокализации, большими силами осцилляторов и, как следствие, с более эффективным испусканием, успешно конкурирующим с интеркомбинационной конверсией и другими процессами.

Применение метода молекулярных орбиталей к расчету состояния спирали показывает, что ВЗМО такого участка стабилизируется, а НВМО — дестабилизируется, т.е. разность энергий ВЗМО—НВМО увеличивается.^{240, 243, 244} В противоположность этому в состоянии плоского *транс*-зигзага наблюдается дестабилизация ВЗМО и стабилизация НВМО, т.е. энергетическая щель уменьшается. Таким образом, наилучшие условия для σ -делокализации создаются в *син*-перипланарных участках. Уже однократное внедрение

Таблица 9. Формы существования олигоорганосилонов, определенные методами квантовой механики, рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЯМР.

Олигоорганосилан	Метод	Конформация	Ссылки
$\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{H}$	ЭМСП ^a	<i>гош/транс</i>	216, 223
$\text{HCy}_2\text{SiSiCy}_2\text{H}^b$	ЭМСП	<i>гош</i>	223
	РСА	<i>гош</i>	223
$\text{HBu}_2^i\text{SiSiBu}_2^i\text{H}$	ЭМСП	<i>гош</i>	218, 223
	ЯМР ^c	<i>гош</i>	218, 223
$\text{HPh}_2\text{SiSiPh}_2\text{H}$	ЭМСП	<i>гош/транс</i>	224
	РСА	<i>транс</i>	224
	ЯМР ^c	<i>гош/транс</i>	224
$\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{H}$	ЭМСП	<i>транс</i>	224
	РСА	<i>транс</i>	224
	ЯМР ^c	<i>транс</i>	224
$\text{HBu}_2^i\text{SiSiMe}_2\text{H}$	РСА	<i>транс</i>	225
	ЯМР ^d	<i>транс</i>	225
$\text{HAr}_2\text{SiSiAr}_2\text{H}^e$	РСА	Заслоненная	226
$n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$	ЭМСП	<i>гош/транс</i>	220
$n\text{-Si}_4\text{Me}_{10}$	ЭМСП	<i>гош/транс</i>	220

^a ЭМСП — эмпирические вычисления по методу силового поля (Empirical Force Field calculations, EFF); ^b Cy — циклогексил;

^c в CD_2Cl_2 ; ^d в CDCl_3 ; ^e Ar = 2-Me₂NCH₂C₆H₄.

гоиш-фрагмента в *син*-перипланарную цепь Si_n приводит к ее скручиванию и прерывает цепь сопряжения.

Если какое-либо внешнее воздействие вызовет переход всех сегментов из состояния «спираль» в состояние «стержень», то полоса поглощения в УФ-спектре должна исчезнуть и вместо нее должна появиться новая полоса в красной области. Если в результате внешнего воздействия увеличится число только *син*-перипланарных участков, то будет наблюдаться батохромное смещение полосы поглощения.

Свойство термохромизма полимерных органосиланов изучалось как для растворов,²⁴⁵ так и для пленок.²⁴⁶ Природа заместителей у атомов кремния оказывает определяющее влияние на температурную зависимость УФ-спектра. Поли(*n*-гексилметилсилан) имеет один длинный и один короткий алкильные заместители. УФ-Спектр этого полимера при 25°C (в изооктане) содержит широкую полосу поглощения при 306 нм. Охлаждение раствора до –67°C вызывает батохромный сдвиг полосы до 330 нм и небольшое увеличение ее интенсивности. Ниже –67°C полимер высаживается из раствора. Спектральные изменения авторы работы²⁴⁵ объяснили увеличением относительной заселенности *син*-перипланарных сегментов полимера при низких температурах.

В молекуле полиди-*n*-гексилсилана у каждого атома кремния находятся два длинных алкильных заместителя. Охлаждение разбавленного раствора этого полимера в гексане вызывает вначале незначительное батохромное смещение широкой полосы поглощения 318 нм, а затем ее резкий переход в интервале температур –23.5 ÷ –24.2°C в новую интенсивную и узкую полосу поглощения, сильно сдвинутую в красную область спектра (до 354 нм). Такого рода скачкообразное изменение спектра вызвано мономолекулярным конформационным переходом «спираль» – «стержень».^{245, 247}

Термохромное поведение пленки из полиди-*n*-гексилсилана несколько отличается²⁴⁶ от его поведения в растворе. УФ-Спектр термообработанной пленки содержит полосу поглощения при 317 нм. При хранении пленки интенсивность этой полосы уменьшается, и со временем появляется новая длинноволновая полоса при 371 нм. С повышением температуры до 100°C спектр приобретает первоначальный вид. Переход полностью обратим и может быть реализован многократно. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлен фазовый переход при 42°C. Нагрев не приводит к плавлению полимера до изотропной жидкости, т.е. изменяется УФ-спектр твердой фазы. Это позволило исследовать пленки методами рентгено- и электронографии,^{248, 249} твердотельной спектроскопии ЯМР, а также ИК- и КР-спектроскопии.^{246, 249–251} На основе анализа полученных результатов надежно интерпретированы термически инициированные переходы в полиди-*n*-гексилсилане, вызывающие изменения УФ-спектра. В свежеприготовленной пленке содержание регулярных участков минимально. При комнатной температуре полимер кристаллизуется в моноклинной модификации, что вызывает переход к конформационно упорядоченному состоянию цепи Si_n и приводит к появлению новой полосы поглощения в красной области спектра. Нагрев вызывает фазовый переход первого рода из кристаллического в мезоморфное состояние, в результате цепь Si_n становится конформационно разупорядоченной. Высокотемпературная фаза идентифицирована как 2D-псевдогексагональная кондис-кристаллическая. Положение полосы поглощения (371 нм) свидетельствует о том, что длина регулярного участка цепи Si_n , создаваемого в результате кристаллизации, больше, чем в случае термохромного

перехода в растворе ($\lambda = 354$ нм). В работе²⁵² измерены потенциалы ионизации полиди-*n*-гексилсилана в двух точках — выше (50°C) и ниже (20°C) температуры фазового перехода (42°C). Оказалось, что в высокоупорядоченном кристаллическом состоянии ПИ ниже (5.78 эВ), чем в мезоморфном (5.94 эВ).

Полимерные органосиланы с объемными заместителями у атомов кремния не проявляют термохромного эффекта, по-видимому, из-за существования более высокого барьера вращения вокруг связей кремний–кремний, в результате чего термически инициированные конформационные переходы оказываются недостижимыми.

Еще один тип явления термохромизма наблюдается²⁵³ у полидиарилсиланов, содержащих в *пара*-положении бензольных колец длинные алкоксизаместители. При комнатной температуре УФ-спектр раствора полибис(*n*-бутоксифенил)силана в *трет*-бутоксibenзоле имеет две полосы поглощения: при 325 (сильная) и 409 нм (слабая). При нагревании коротковолновая полоса исчезает, а длинноволновая усиливается. Изменение УФ-спектра обратимо (причем не только в случае раствора, но и в случае пленки) и не сопровождается фазовыми переходами в полимере. Считается, что термохромизм такого рода обусловлен переходом кремниевой цепи из скрученного состояния в «стержень». В рассматриваемом случае энергетически более выгодным оказалось состояние спирали. Приведенные примеры иллюстрируют многообразие форм существования полимерных органосиланов, обусловленное конформационными изменениями цепи Si_n .

4. σ -Константы олигосиланильных заместителей

Из σ -констант олигосиланильных групп в наибольшей степени изучены электрофильные (σ_p^+) и нуклеофильные (σ_p^-) константы (табл. 10). Они отражают суммарное влияние (резонансное и индуктивное) заместителя на бензольное кольцо при наличии в *пара*-положении соответственно электроноакцепторной или электронодонорной группы.¹⁸⁰ Анализ значений σ_p^+ показал, что в ряду групп Me_3Si , $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2$, $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{SiMe}_2$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSi}$ наблюдается увеличение электронодонорной способности. Разность абсолютных значений констант, определенных разными методами, может быть существенной. Однако при измерениях одним и тем же методом найденная закономерность отчетливо соблюдается. Так, константы σ_p^+ , вычисленные кинетическим методом²⁵⁷ и по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C ,²⁵⁶ имеют небольшие отрицательные значения (–0.01 ÷ –0.05, слабый электронодонорный эффект), а константы σ_p^+ , вычисленные²⁵⁵ по данным электронной спектроскопии поглощения комплексов с переносом заряда (ЭСП КПЗ) олигосилан–тетрацианоэтилен, существенно больше по абсолютной величине (–0.62 ÷ –0.81), что указывает на повышенную электронодонорную способность Si_n -заместителей. Общее увеличение электронодонорной способности олигосиланильных групп может быть обусловлено оттягиванием электронной плотности от π -системы бензольного кольца тетрацианоэтиленом. Известно, что последний образует комплексы как с бензолом и его производными, так и с олигоорганосиланами.¹⁸⁰

Наблюдается усиление $\sigma_{\text{Si}-\text{Si}}-\pi$ -сопряжения в условиях дефицита электронной плотности на бензольном кольце, которое и отражается в увеличенных значениях констант σ_p^+ олигосиланильных заместителей по сравнению с измеренными методом ЯМР ^{13}C . Более высокая электронодонорная

Таблица 10. σ -Константы олигосиланильных и некоторых родственных заместителей.

Заместитель	Соединение	Метод	σ_p^-	σ_p^+	Ссылки
Me_3Si	4- $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{OH}$	ЯМР ^1H ^a	+0.06	—	254
	4- $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Ac}$	ИКС ^b	—	0	254
Me_5Si_2	4- $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	ЯМР ^1H ^a	+0.02	—	254
	4- $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Ac}$	ИКС ^b	—	−0.23	254
Me_3SiO	4- $\text{Me}_3\text{SiOC}_6\text{H}_4\text{Ac}$	»	—	−0.60	254
$\text{Me}_5\text{Si}_2\text{O}$	4- $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{Ac}$	»	—	−0.60	254
Me_3Si	4- $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$	НТН ^c	+0.06	—	255
	Me_3SiPh	ЭСП КПЗ ^d	—	−0.22	255
Me_5Si_2	4- $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$	НТН ^c	+0.04	—	255
	$\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Ph}$	ЭСП КПЗ ^d	—	−0.62	255
	$\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Ph}$	ЯМР ^{13}C ^e	—	−0.01	256
	4- $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$	См. ^f	—	−0.03	256, 257
1- Me_7Si_3	$\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_3\text{Ph}$	ЭСП КПЗ ^d	—	−0.77	255
	$\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_3\text{Ph}$	ЯМР ^{13}C ^e	—	−0.01	256
2- Me_7Si_3	4-(Me_3Si) ₂ $\text{MeSiC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$	НТН ^c	+0.04	—	255
	(Me_3Si) ₂ MeSiPh	ЭСП КПЗ ^d	—	−0.81	255
	(Me_3Si) ₂ MeSiPh	ЯМР ^{13}C ^e	—	−0.07	256
	4-(Me_3Si) ₂ $\text{MeSiC}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$	См. ^f	—	−0.05	256, 257
Me_3SiCH_2	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Ph}$	ЭСП КПЗ ^d	—	−0.66	255
$\text{Me}_5\text{Si}_2\text{CH}_2$	$\text{Me}_5\text{Si}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	»	—	−0.72	255
(Me_3Si) ₂ CH	(Me_3Si) ₂ CHPh	»	—	−0.76	255
Me_3SiS	4- $\text{Me}_3\text{SiSC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$	НТН ^c	+0.14	—	206
$\text{Me}_5\text{Si}_2\text{S}$	4- $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$	»	+0.17	—	206
(Me ₃ Si) ₃ Si	(Me ₃ Si) ₃ SiPh	ЯМР ^{13}C ^e	—	−0.11	256
	4-(Me ₃ Si) ₃ SiC ₆ H ₄ SnMe ₃	См. ^f	—	−0.06	256, 257
(Me ₃ Si) ₃ C	(Me ₃ Si) ₃ CPh	ЯМР ^{13}C ^e	—	−0.51	256
PhMe ₂ Si	PhMe ₂ SiPh	»	—	+0.08	256
Ph(Me ₂ Si) ₂	Ph(Me ₂ Si) ₂ Ph	»	—	+0.01	256
Ph(Me ₂ Si) ₃	Ph(Me ₂ Si) ₃ Ph	»	—	0.00	256
cyclo-Me ₉ Si ₅	cyclo-Me ₉ Si ₅ SiMe ₂ Ph	»	—	0.00	256
	cyclo-Me ₉ Si ₅ Ph	»	—	−0.07	256
cyclo-Me ₁₁ Si ₆	cyclo-Me ₁₁ Si ₆ Ph	»	—	−0.05	256

^a Значения $\sigma_p^- = 0.7\Delta\delta$, где $\Delta\delta$ — разность химических сдвигов протона в замещенном и незамещенном фенолах. ^b Значения σ_p^+ вычислены из соотношения $\sigma_p^+ = 0.085\Delta\nu$, где $\Delta\nu$ — разность волновых чисел колебаний карбонильной группы в замещенном и незамещенном ацетофенонах. ^c Значения σ_p^- вычислены из основности атома азота, которая определена методом неводного титрования в нитрометане (НТН). ^d Значения σ_p^+ вычислены из соотношения $\nu_{\text{ПЗ}} = 26200 + 9300\sigma_p^+$, где $\nu_{\text{ПЗ}}$ — частота полосы переноса заряда комплекса с тетрацианоэтиленом. ^e Значения σ_p^+ вычислены из соотношения $\sigma_p^+ = -0.1081(128.24 - \delta^p)$, δ^p — химический сдвиг атома углерода в *пара*-положении к заместителю. ^f Значения σ_p^+ вычислены с использованием констант скоростей реакций расщепления связи Sn—C хлорной кислотой.

способность заместителей Me_3SiO ($\sigma_p^+ = -0.60$) и $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{O}$ ($\sigma_p^+ = -0.60$) по сравнению с Me_3Si ($\sigma_p^+ = 0$) и Me_5Si_2 ($\sigma_p^+ = -0.23$) обусловлена наличием атома кислорода, свободные электронные пары которого играют определяющую роль во взаимодействии с π -системой бензольного кольца. Значения констант σ_p^+ заместителей Me_3SiO и $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{O}$ совпадают. Следовательно, возмущения, вносимые σ -связью Si—Si в сопряженную систему Si—Si—O—C₆H₄, минимальны.

Заместители Me_3SiCH_2 ($\sigma_p^+ = -0.66$) и $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{CH}_2$ ($\sigma_p^+ = -0.72$) характеризуются большей электронодонорной способностью, чем Me_3Si ($\sigma_p^+ = -0.22$) и Me_5Si_2 ($\sigma_p^+ = -0.62$). Группа (Me_3Si)₃Si, присоединенная к бензольному кольцу, оказывает заметно меньший электронодонорный эффект ($\sigma_p^+ = -0.11$), чем группа (Me_3Si)₃C ($\sigma_p^+ = -0.51$).

Анализ известных значений констант σ_p^- показывает, что в целом группа Me_5Si_2 более электроположительная, чем Me_3Si . Это означает, что перенос электронной плотности со

свободной электронной пары атома азота или кислорода по механизму прямого полярного сопряжения на группу Me_5Si_2 осуществляется труднее, чем на группу Me_3Si . Отклонение от этой закономерности в ряду производных серы незначительное и может быть вызвано погрешностью в определении констант σ_p^- .

Измеренная классическим способом константа Гаммета для пентаметилдисиланильной группы ²⁵⁸ оказалась равной +0.028. Постоянная Тафта для (трихлорсиллил)силильного заместителя (Cl_3Si)₃Si ($\sigma^* = +1.36$ (см. ²⁵⁹)) находится в диапазоне значений, известных для трихлорсиллильной группы (1.32, 1.55, 1.77, 2.40).²⁶⁰

5. Комплексы с кислотами и основаниями Льюиса

Олигоорганосиланы образуют комплексы с переносом заряда как с кислотами, так и с основаниями Льюиса. При наличии органических заместителей у атомов кремния уменьшается энергия ионизации и соединение способно обра-

зовывать комплексы с акцепторами электронов. Заместители-галогены, напротив, вызывают смещение электронной плотности от атомов кремния. При добавлении азотистых оснований образуются комплексы со связью $\text{Si} \leftarrow \text{N}$, и кремний из тетракоординированного состояния переходит в пента- или гексакоординированное. Образование комплекса обычно представляет собой начальную стадию более сложных процессов, которые протекают в присутствии доноров или акцепторов электронов при нагревании либо при облучении УФ-светом олигоорганосилана и приводят к разрыву связи кремний–кремний.

а. Комплексы с кислотами Льюиса

Образование окрашенных комплексов с переносом заряда перметилированных олигосиланов $\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Me}$ ($n = 2-5$), $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ с тетрацианоэтиленом в растворах в CHCl_3 и CH_2Cl_2 установлено в работах^{261, 262}. Широкие несимметричные полосы переноса заряда располагаются в области 400–600 нм и состоят из двух перекрывающихся плохо разрешенных полос. Перенос электрона происходит с ВЗМО олигосилана, имеющей σ -характер, на НВМО тетрацианоэтилена π -симметрии. Дублетный характер полос свидетельствует о переносе электронной плотности как с ВЗМО, так и с лежащей ниже МО олигосилана. Уже в первой работе²⁶¹, посвященной комплексам с переносом заряда для олигоорганосиланов, было отмечено, что додекаметилциклогексасилан образует комплексы с переносом заряда с хлоранилом (желтого цвета) и с 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (фиолетового цвета). Для серии однотипных доноров с одним и тем же акцептором энергии полосы переноса заряда связана с первым потенциалом ионизации донора линейной зависимостью

$$h\nu_{\text{ПЗ}} = aI_1 + b.$$

Эта зависимость позволяет рассчитать с удовлетворительной точностью ПИ_1 (иногда и ПИ_2) новых соединений, не прибегая к фотоэлектронной спектроскопии. В дальнейшем метод был многократно использован для изучения эффектов сопряжения в производных олигосиланов с арильными,^{209, 255, 263–265} винильными,²⁶⁶ аллильными,²⁶⁶ алкоксильными, феноксильными, тиольными²⁰⁶ заместителями. Основы метода и результаты его применения рассмотрены в обзоре²⁶⁷.

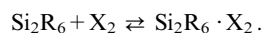
Комплексы не дают сигнала ЭПР, однако после облучения раствора светом ртутной лампы при -70°C появляется сильный девятиполосный фотосигнал анион-радикала тетрацианоэтилена,²⁶² интенсивность которого тем выше, чем длиннее цепочка из атомов кремния (в аналогичных условиях тетраметилсилан не дает фотосигнала). Следовательно, полный перенос $\sigma_{\text{Si}-\text{Si}}$ -электрона на тетрацианоэтилен происходит легче с длинноцепочечных силанов.

Гексаметил- и гексаэтилдисиланы образуют слабые комплексы с бромом и иодом в гексане, CCl_4 , CH_2Cl_2 , $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.²⁶⁸ Тетраметил- и тетраэтилсиланы также образуют комплексы с переносом заряда с галогенами, однако для них максимумы полос переноса заряда располагаются в области меньших длин волн.

Соединение	$\text{SiMe}_4 \cdot \text{I}_2$	$\text{Si}_2\text{Me}_6 \cdot \text{I}_2$	$\text{SiEt}_4 \cdot \text{I}_2$	$\text{Si}_2\text{Et}_6 \cdot \text{I}_2$
λ , нм	262	297	273	300

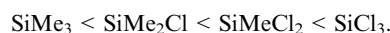
Образующиеся комплексы дисиланов с галогенами превращаются затем в соответствующие галогениды. В усло-

виях избытка дисилана скорости расходования комплексов с переносом заряда и галогена равны, т.е. в системе дисилан – галоген быстро устанавливается равновесие



б. Комплексы с основаниями Льюиса

Гексафтордисилан, гексахлордисилан, гексабромдисилан, октахлортрисилан, метилхлордисиланы ($\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2$, $\text{ClMe}_2\text{SiSiMeCl}_2$, $\text{Me}_3\text{SiSiCl}_3$), а также метилфтордисиланы ($\text{F}_2\text{MeSiSiMeF}_2$, $\text{F}_2\text{MeSiSiMe}_2\text{F}$) образуют сравнительно устойчивые при комнатной температуре окрашенные труднорастворимые комплексы с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином.^{269, 270} Даже при избытке основания они имеют состав 1 : 1. Основание двумя своими центрами координируется к одному атому кремния (в октахлортрисилане — к среднему). Его плоскость ориентирована перпендикулярно связи $\text{Si}-\text{Si}$. При наличии силильных заместителей электроноакцепторная способность атома кремния возрастает, например в ряду



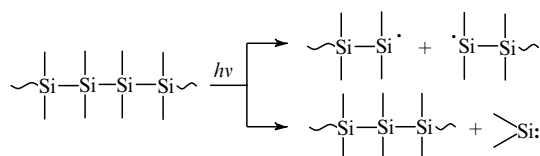
Влияние группы SiMe_3 сравнимо с влиянием атома хлора. Октахлортрисилан представляет собой наиболее сильный акцептор из исследованного ряда. Фтордисиланы обладают меньшей способностью к комплексообразованию по сравнению с соответствующими хлорпроизводными. Образование комплексов — первая стадия более сложных процессов взаимодействия ди- и трисиланов с аминами, которые протекают при нагревании и приводят к получению олигосиланов и мономеров SiCl_4 и MeSiCl_3 .^{56, 154–156}

V. Применение олигомерных и полимерных органосиланов

В настоящее время практическое применение олигомерных и полимерных органосиланов в технике базируются на двух фундаментальных свойствах этих соединений: способности к фотохимическим превращениям под действием УФ-света; способности к превращению в поликарбосилан и затем при термическом воздействии — в карбид кремния.

1. Процессы фотолитографии

Фотохимическая активность соединений со связями кремний–кремний позволяет использовать их в процессах фотолитографии.^{64–68} Полимерные органосиланы легко образуют устойчивые на воздухе тонкие прозрачные пленки. Воздействие УФ-излучения приводит к разрыву Si_n -цепей, при этом облученные участки приобретают способность к более быстрому растворению в органических растворителях по сравнению с необлученными. Процессы фотолитического разложения полимерных органосиланов^{35, 36, 46, 65, 66} достаточно сложны. Два главных направления этих процессов заключаются в разрыве связей кремний–кремний с образованием кремний-центрированных радикалов и элиминированием силилена.



Затем могут происходить отрыв силильными радикалами атомов водорода с образованием кремний-гидридных групп, взаимодействие радикалов с кислородом и образование групп $\equiv \text{SiOO}^{\cdot}$, которые в конечном итоге превращаются в гидропероксидные, силанольные и дисилоксановые фрагменты.

Атмосферный кислород активно участвует в процессе фотохимического разложения. Облученные участки зачастую сшиваются и становятся нерастворимыми. В связи с этим полимерные органосиланы могут проявлять свойства не только позитивных, но и негативных фоторезистов. При экспонировании наблюдается спектральное обесцвечивание, вызванное фотохимическим разложением полимера, вследствие чего происходит равномерное облучение слоя на всю глубину. Благодаря высокому содержанию кремния полимерные органосиланы устойчивы к травлению в кислородной плазме. Причина этого — быстрое образование кремнийоксидного слоя на поверхности, препятствующего удалению нижележащих слоев. Данное качество представляется особенно важным для схем с многослойными резистами. В двухуровневом варианте тонкий (0.1–0.5 мкм) слой полимерного органосилана наносится на сравнительно толстый (1–3 мкм) планаризирующий слой органического полимера, который не является фоточувствительным, но подвергается интенсивному травлению плазмой. Изображение высокого разрешения формируется в верхнем тонком слое, после чего оно переносится в толстый планаризирующий слой посредством реактивного ионного травления. Последняя стадия приводит к образованию топологических элементов с почти вертикальными профилями стенок.

2. Оптические системы формирования изображения

Пленки полимерных органосиланов предложено использовать^{271–274} для записи изображений. Устройство²⁷¹ состоит из слоя (1 мкм) фталоцианина титанила (TiOPc), диспергированного в поливинилбутирильной резине и нанесенного на подложку из алюминия или силикатного стекла, поверх которого нанесен слой (3 мкм) прозрачного бесцветного поли(фенилметилсилана) (ПФМС). Под действием УФ-облучения в ПФМС образуются активные частицы (радикалы и силилены), которые взаимодействуют с TiOPc , обесцвечивая нижний слой, окрашенный в синий цвет. Проявление скрытого изображения наступает только при нагревании пластинки до 250°C. В другом варианте²⁷² пленку ПФМС наносят на стеклянную пластинку, покрытую электропроводящим слоем из (индий-олово)оксида. После экспонирования пластинку промывают органическим растворителем. Проявление скрытого изображения осуществляется посредством электрохимической полимеризации производных тиофена, используя пластинку в качестве электрода. Фокушима с соавт.²⁷³ для записи рисунка использовал слой ПФМС и полифенилгидросилана (ПФГС) толщиной 0.2 мкм, проявитель — раствор AgBF_4 в EtOH . При облучении пленки ПФМС формируется позитивное изображение, облученные участки (силоксаны) вымываются спиртом. При экспонировании пленки ПФГС получается негативное изображение, полимер сшивается и теряет свойство растворимости, незасвеченные участки вымываются толуолом. Проявитель реагирует с полимером с образованием коллоидного серебра.

3. Светодиоды

Авторы работ^{274,275} использовали ПФМС для изготовления светоизлучающих диодов УФ- (см.²⁷⁴) и видимого²⁷⁵ диапазонов. Испускание в УФ-области (электролюминесценция) обеспечивается пленкой чистого полимера, в красной области — пленкой полимера, допированного комплексным соединением $[\text{Eu}(\text{TTFa})_3]$ (TTFa — 2-теноилтрифтор-ацетон). Полученные материалы предложено использовать в производстве цветных дисплеев.

4. Офсетная печать

В работе²⁷⁶ показана возможность использования полимерных органосиланов в офсетной печати. Формирование скрытого изображения в пленке ПФМС осуществляется под действием УФ-света за счет фотохимического окисления полимера. В облученных частях накапливаются силоксановые и гидроксильные группы, вследствие чего их смачиваемость чернилами увеличивается. Необлученные участки остаются гидрофобными и после распыления чернил не окрашиваются.

5. Электрофотография

Полимерные органосиланы в чистом виде представляют собой диэлектрики. При легировании пентафторидами сурьмы или мышьяка некоторые из них становятся полупроводниками.^{36,42} Предложено^{81,82,277} использовать ПФМС в качестве фоторецептора в электрофотографии. Такая возможность обеспечивается высокой фоточувствительностью и дырочной проводимостью полимера на уровне $10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В} \cdot \text{с}^{-1}$, что существенно больше, чем у традиционно используемого в ксерографии поли(*N*-винилкарбазола). Поли(фенилметилсилан) можно комбинировать с такими фотогенераторами заряда, как селен и фталоцианиновый пигмент. Подвижность заряда практически не зависит от природы заместителей у атомов кремния в полимерном органосилане. Это свидетельствует о том, что перенос дырок происходит через σ -электронные состояния основной кремниевой цепи, но не по прыжковому механизму между заместителями.^{66,80,81} Дрейфовая подвижность зависит от приложенного электрического поля и температуры. Энергия активации для ПФМС составляет 0.25 эВ — это одно из наиболее низких значений, известных для аморфных твердых тел.

6. Иницирование свободнорадикальной полимеризации

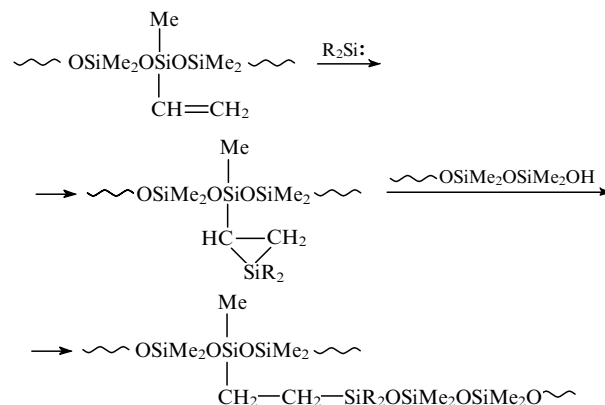
Способность полимерных органосиланов к генерированию силильных радикалов использована^{278,279} для фотополимеризации большой серии органических мономеров: акриловой кислоты и ее эфиров — метилового, этилового, *n*- и *трет*-бутилового, циклогексилового; метакриловой кислоты и ее метилового эфира; стирола и его 2-хлор- и 2,4-дихлорпроизводных; акриламида, акрилонитрила и т.д. Полимерные органосиланы добавляли в количестве 0.015–0.032 г на 8–10 мл мономера, смесь облучали солнечным светом (12–19 ч) или светом ртутной лампы (10–50 мин) в пирексовых трубках. Эффективность иницирования (*f*) поли(фенилметилсиланом) равна только $1 \cdot 10^{-3}$ (для сравнения *f* со-

ставляет 1.0 для ди-*трет*-бутилпероксида, 0.28 — для α, α -диметоксидегидробензина, $1 \cdot 10^{-4}$ — для ацетона). Низкая эффективность инициирования, по-видимому, объясняется конкурирующей реакцией диспропорционирования силильных радикалов и стерическими затруднениями. С помощью методов УФ-спектроскопии и ЯМР ^{29}Si показано, что при полимеризации стирола полисилоновые фрагменты $(\text{PhMeSi})_n$ ($n = 4-6$) внедряются в углеводородную цепь полимера. Авторы указали на необычное для процессов радикальной полимеризации отсутствие ингибирования кислородом.

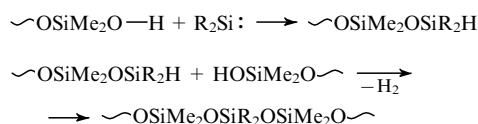
7. Вулканизация силиконовых каучуков

Авторы работ^{16, 280} внедрились фрагменты $>\text{SiPhSiMe}_3$ в цепь полиорганосилоксанов, имеющих кроме диметилсилоксановых также метилвинил-, метилалил- и метилбут-3-енилсилоксановые группы, посредством каталитической сополимеризации октаметилциклотетрасилоксана $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ с органоциклоксиланами $(\text{RMeSiO})_n$ ($n = 3, 4$; R — винил, аллил, бут-3-енил) и $(\text{Me}_3\text{SiSiPhO})_3$. Пленки толщиной 2–10 мкм отверждались под действием света ксенон-ртутной лампы мощностью 500 Вт в течение 5 мин на воздухе или в атмосфере азота. Сшивка полисилоксановых цепей происходит за счет последовательно протекающих реакций радикального расщепления связей кремний–кремний и гомолитического ароматического замещения силильными радикалами. Толстые (до 100 мкм) пленки отверждаются только при наличии в жидком каучуке метилбут-3-енилсилоксановых групп. Авторы объяснили это большей склонностью последних к свободнорадикальной полимеризации по сравнению с метилвинил- и метилалилсилоксановыми группами.

Небольшие добавки растворимых олигоорганосилоанов (1–3 мас. %) к жидким силоксановым каучукам вызывают отверждение последних на воздухе под действием УФ-света.^{281–284} Вулканизации подвергаются как перметилированные, так и метилвинильные производные. Необходимое условие успешной фотополимеризации — наличие в молекулах полисилоксанов концевых гидроксильных групп. Кислород не оказывает ингибирующего действия. Иницирующий эффект проявили только соединения, известные как эффективные источники фотолитически генерируемых силиленов: додекаметилциклогексасилан $(\text{Me}_2\text{Si})_6$, линейные перметилированные олигомеры $\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Me}$ ($n = 4-6$), 2-фенилгептаметилтрисилан $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMePh}$, 2,2-дифенилгексаметилтрисилан $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiPh}_2$. Фенилдисиланы $\text{Me}_3\text{SiSiBu}^t\text{Ph}$, $\text{Me}_3\text{SiSiMePh}_2$, $\text{Ph}_2\text{MeSiSiMePh}_2$, несмотря на высокие коэффициенты экстинкции, не инициировали фотополимеризацию. Добавление органических пероксидов также не приводило к отверждению даже при длительном облучении. Известные как малоэффективные источники силиленов октаметилтрисилан $\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_3\text{Me}$ и 1-фенилгептаметилтрисилан $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$ проявили меньшую иницирующую активность. Замещение гидроксильных групп в молекулах каучука вызывало резкое торможение вулканизации. С учетом этих фактов было предположено, что активными соединениями, вызывающими эффект вулканизации, являются силилены $\text{R}_2\text{Si}^\cdot$. Такой механизм был доказан при проведении фотохимических реакций с модельными соединениями.²⁸² Он заключается в присоединении диорганосилилена к винильной группе с образованием напряженного силиранового цикла. Сшивка осуществляется за счет последующего присоединения к нему концевой OH-группы молекулы полисилоксана.



В случае перметилированных каучуков генерируемый под действием УФ-света силилен внедряется по связи $\text{SiO}-\text{H}$ и образуется гидросилан SiOSiR_2H . Последний в условиях фотооблучения конденсируется с соединением с силанольной группой с выделением водорода и образованием дисилоксанового фрагмента.



Исследование кинетики фотополимеризации²⁸³ методом лазерной интерферометрии, а также свойств отвержденных эластомеров показало следующее. Скорости вулканизации сильно различаются в зависимости от применяемого фотоинициатора. Полной симбатности между скоростью разложения олигосилана и скоростью структурирования каучука не наблюдается, хотя крайние случаи совпадают, т.е. медленнее всех распадающееся соединение (додекаметилциклогексасилан) вызывает медленное структурирование, протекающее до большой глубины (этим обусловлено высокое качество пленки). Быстрее всех распадается 2,2-дифенилгексаметилтрисилан, что приводит к быстрому структурированию, но до небольшой глубины (этим обусловлено невысокое качество покрытия). Таким образом, структурирование матрицы протекает либо синхронно с разложением фотоинициатора, либо отстает от него.

Скорости генерирования активных частиц и вызываемой этими частицами сшивки молекул полисилоксана сложным образом зависят друг от друга. При малых концентрациях (0.5%) додекаметилциклогексасилана разлагающийся фотоинициатор эффективно используется в процессе сшивки матрицы. С увеличением концентрации скорости структурирования каучука начинает отставать от скорости разложения органосилана, т.е. не все генерируемые частицы принимают участие в актах сшивки полимерных молекул. При этом доля эффективно используемых частиц увеличивается с возрастанием концентрации светочувствительного компонента от 0.5 до 2.0 %. С дальнейшим повышением концентрации до 4.0 % скорость структурирования остается постоянной, однако процесс протекает до большей глубины за счет увеличения содержания активных частиц. В какой-то определенной области начальных концентраций фотоинициатора достигается приблизительное равенство скорости его разложения и скорости структурирования каучука. Отставание скорости структурирования от скорости разложения органосилана объясняется тем, что не на каждую частицу, способную совершить акт сшивки, находится фрагмент полимерной

молекулы (кратной углерод–углеродной связи), способный принять участие в реакции сшивки.

Минимальное время отверждения составляет 45 с при толщине слоя 30 мкм. В толстых пленках (150–200 мкм) содержание гель-фракции увеличивается со временем облучения от 27 до 72 %. Визуально наблюдаемый процесс быстрой вулканизации (отсутствие липкости) достигается при большом содержании золь-фракции (до 70 %) и обеспечивается полимеризацией верхнего слоя пленки. Последующее облучение вызывает рост числа сшивок и упрочнение пленки. При толщине 300 мкм за 3 мин невозможно достичь отверждения на достаточную глубину, поэтому качественной пленки не получится (нижние слои останутся неотвержденными).

8. Пленкообразователи, отверждаемые под действием УФ-излучения

Олигомерные органические аллиловые эфиры используют в качестве пленкообразующих веществ.²⁸⁵ Для создания термостойких покрытий применяют кремнийорганические соединения.²⁸⁶ Основой промышленных кремнийорганических лаков чаще всего являются полиорганосилоксаны, термически отверждающиеся по механизму гидролитической поликонденсации. Аллилосизамещенные олигосиланы оказались перспективными в плане создания новых пленкообразователей.²⁸⁷ Из четырех испытанных соединений, содержащих у атомов кремния винильные, аллильные или аллил-окисленные радикалы ($\text{Vin}_2\text{MeSiSiMeVin}_2$, $\text{Al}_2\text{MeSiSiMeAl}_2$, $(\text{AlO})_2\text{MeSiSiMe(OAl)}_2$, $\text{H(AlOSiMe)}_n(\text{SiMe}_2)_m\text{H}$), наилучшую способность к фотоотверждению в тонком слое показал олигомер, имеющий кремнийгидридные группы.

Последние образуются в ходе синтеза олигомера из полиметилхлорсилана $(\text{ClSiMeCl})_m(\text{SiMe}_2)_n\text{Cl}$ (см.¹⁵⁶) и аллилового спирта в присутствии триэтиламина вследствие частичного разрыва связей кремний–кремний. Структурирование протекает по реакции гидросилилирования, инициированной действием УФ-излучения. Отверждение жидкого слоя наступает после 5 мин облучения.

9. Регуляторы молекулярной массы полимеров

Реакция передачи цепи на растворитель или специально добавляемое соединение (передатчик цепи)²⁸⁸ используется в промышленности для регулирования молекулярной массы полимера. Хорошими передатчиками служат вещества, содержащие активные в радикальных реакциях атомы водорода или хлора. Широкое практическое применение в качестве регуляторов молекулярной массы получили тиолы и четыреххлористый углерод. Чем больше вводится в систему передатчика цепи, тем меньше становится молекулярная масса полимера. Активность регулятора характеризует константа передачи цепи (C_s), равная отношению констант скоростей реакций переноса и роста цепи. Например, значение $C_s \cdot 10^3$ для CCl_4 при полимеризации винилацетата (ВА) составляет 1000, метилметакрилата (ММА) — 0.24 и стирола — 9.0.²⁸⁸ В работах^{289–294} гидриды кремния **29–43** различного строения были использованы в качестве передатчиков при радикальной полимеризации этих мономеров (табл. 11).

Значения C_s для всех рассматриваемых органогидросиланов (за исключением одного случая) при полимеризации ВА больше соответствующих значений для ММА и стирола. Установлена сильная зависимость константы передачи цепи

Таблица 11. Значения констант передачи цепи через органогидросиланы при полимеризации винилацетата, метилметакрилата и стирола в массе при 60 °С.

Номер	Органогидросилан	$C_s \cdot 10^3$		
		ВА	ММА	стирол
29	$\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{H}$	216	56	14
30	$\text{H}_2\text{MeSiSiMeH}_2$	1387	234	37
31	$\text{Bu}^i_2\text{MeSiSiBu}^i\text{MeH}$	134	13	7
32	$\text{HPr}^i\text{MeSiSiMePr}^i\text{H}$	420	72	14
33	$\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{H}$	550	175	18
34	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$	4120	8300	550
35	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMeH}$	2264	706	92
36	$\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$	386	9	7
37	$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{SiH}$	13	20	16
38	$(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiH}$	2	—	—
39	$(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SiMeH}$	9	1	5
40	$(\text{HMe}_2\text{SiO})\text{Me}_2\text{Si} \cdot$ $\cdot\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2\text{H})$	30	7	22
41	$(\text{HMe}_2\text{SiO})\text{Me}_2\text{Si} \cdot$ $\cdot\text{SiMe}(\text{OSiMe}_2\text{H})_2$	16	4	17
42	Pr^i_3SiH	13	3	5
43	Et_3SiH	16	4	7

от химического строения кремнийорганического соединения. Наибольшую активность проявляют производные, в которых атом водорода располагается у ди-, три- или тетрасиланильного фрагмента, причем величина C_s существенно возрастает при переходе от соединения нормального к изо- и затем третичного строения. По эффективности трис(триметилсил)силан превосходит CCl_4 при полимеризации винилацетата в 4 раза, метилметакрилата — в 35 000 раз и стирола — в 60 раз. Гидриды карбосилонового (**36**, **37**), силоксанового (**38–41**) и силанового (**42**, **43**) рядов проявляют намного меньшую активность по сравнению с олигосиланами. В случае отделения дисиланильного фрагмента от кремнийгидридного атома кислорода (**33**, **40**) существенно снижается эффективность соединения как передатчика цепи.

Для монофункциональных гидридов **29**, **34**, **35**, **38**, **39** установлена линейная зависимость $\lg C_s$ от суммы индуктивных констант (σ_i) заместителей у атома кремния, связанного с атомом водорода:

для винилацетата

$$\lg C_s = -(5.5 \pm 0.4) \Sigma \sigma_i - (1.7 \pm 0.1),$$

для метилметакрилата

$$\lg C_s = -(7.6 \pm 0.7) \Sigma \sigma_i - (2.7 \pm 0.2).$$

Большие отрицательные значения реакционных констант свидетельствуют о существенном разделении заряда в переходном состоянии реакции передачи цепи. Молекула олигоорганогидросилана выступает в качестве нуклеофила, в то время как радикальная частица — в качестве электрофила. Высокую нуклеофильную активность олигосилановых гидридов можно объяснить «нагнетанием» электронной плотности донорными триметилсилановыми группами на атом кремния и через него на атом водорода, который, по-видимому, прежде всего подвергается атаке растущего электрофильного макрорадикала. Низкая эффективность силоксановых гидридов **38**, **39** объясняется электроноакцепторными свойствами групп Me_3SiO .

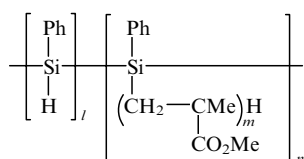
Полиметилметакрилат, полученный с участием олигоорганосиланов в процессе полимеризации, был испытан в качестве позитивного электроно- и рентгенорезиста и показал повышенную чувствительность при сохранении высокого коэффициента контрастности.²⁸⁹

Полифункциональные соединения, содержащие 2–4 атома водорода (30, 32, 33), использованы²⁹⁴ для введения групп Si–H в макромолекулу. Наиболее удобным для этих целей оказался 1,2-диметилдисилан (30). Получающиеся после проведения полимеризации в его присутствии молекулы полимера содержат кремнийгидридные узлы и окончания, за счет которых они подвергаются дальнейшим превращениям по реакции гидросилилирования.

10. Привитые сополимеры полифенилсилана с метилметакрилатом

Особый интерес для описанных выше процессов представляют олигомеры типа $\text{H}(\text{RHSi})_n\text{H}$, состоящие из соединенных друг с другом органометилгидридных групп, каждая из которых в принципе может участвовать в актах передачи цепи. Исследование полимеризации MMA в присутствии олигофенилсилана $\text{H}(\text{PhHSi})_n\text{H}$ ($n = 6–10$) показало,²⁹⁵ что реагенты, взятые в соотношении 1:1 (одна молекула MMA на одну группу PhSiH), подвергаются сополимеризации даже в отсутствие свободнорадикальных инициаторов. Реакция медленно протекает на холоде ($-5 \div -8^\circ\text{C}$, 15 сут), быстрее — при комнатной температуре (20 ч). При нагревании в присутствии органических пероксидов процесс протекает быстро и приводит к образованию светло-желтого непрозрачного стеклообразного сополимера полифенилсилана (ПФС) с MMA.

Добавление гидрохинона вызывает сильное торможение процесса полимеризации. Получены сополимеры из смесей MMA и ПФС при начальных молярных соотношениях от 50:50 до 94:6. После пересадки они представляют собой белые стекловидные соединения, растворяющиеся в ацетоне, ТГФ, эфире, бензоле, CCl_4 , CH_2Cl_2 и плохо растворяющиеся в предельных углеводородах и метаноле. Все сополимеры унимодальные, имеют невысокие значения молекулярных масс (1 600–4 000) и индексов полидисперсности (1.3–1.4). Образование привитого сополимера



при взаимодействии ПФС и MMA может происходить по двум механизмам: с первоначальным генерированием силильных радикалов, которые инициируют быстро обрывающуюся полимеризацию мономера; по механизму свободнорадикальной полимеризации MMA с передачей цепи на ПФС.

11. Катализаторы метатезиса олефинов

Перметилированные олигосиланы линейного $(\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{Me})$ и циклического $((\text{Me}_2\text{Si})_6)$ строения применялись²⁹⁶ для получения катализатора метатезиса α -алкенов. Гексакарбонил вольфрама и олигодиметилсилан облучали УФ-светом. Восстановленные субкарбонилвольфрамовые продук-

ты, содержащие диметилсилилен, координированный атомом переходного металла, катализировали превращение гекс-1-ена в дец-5-ен. Замена гексакарбонила вольфрама на его гексахлорид привела к резкому снижению выхода дец-5-ена, хотя конверсия исходного гекс-1-ена увеличилась.

12. Восстанавливающие реагенты

В тонком органическом синтезе в качестве восстанавливающего реагента часто используется трибутилстаннан.²⁹⁷ Его действие обусловлено легким протеканием свободнорадикальных реакций отрыва атома водорода. Простые гидриды кремния (органические R_3SiH ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}, \text{EtO}$) и неорганические X_3SiH ($\text{X} = \text{Cl}$)) менее активны в качестве восстановителей. По данным работы²⁹⁸, одна из причин этого — более прочная (на ~ 10 ккал·моль⁻¹) связь Si–H, чем Sn–H. Олигоорганогидросиланы более активно вступают в свободнорадикальные реакции. Наглядным проявлением этого является превращение пентаметилдисилана в пентаметилхлордисилан¹³⁷ в отсутствие свободнорадикальных инициаторов при нагревании пентаметилдисилана в CCl_4 до 50°C . В аналогичных условиях триэтилсилан остается неизменным.

В качестве наиболее эффективного восстановителя, сравнимого с трибутилстаннаном, предлагается^{113, 299} использовать трис(триметилсилил)силан. Абсолютные значения констант скоростей реакций отрыва атома водорода углерод- и кислород-центрированными радикалами для $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ и Bu_3SnH соизмеримы. Трис(триметилсилил)силан доступен, поскольку может быть синтезирован³⁰⁰ в одну стадию из промышленных продуктов — трихлорсилана, триметилхлорсилана и лития. Он легко и с хорошим выходом (80–99%) восстанавливает многие органические производные — хлориды, бромиды, иодиды, хлорангидриды кислот, изоцианиды, тиозиферы. В случае непредельных соединений и кетонов наблюдается присоединение к ним группы $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$. Так, из фенилацетилена получается β -[трис(триметилсилил)силил]стирол, а из циклогексанона — трис(триметилсилил)силилоксициклогексан.^{113, 298} Кислородом воздуха гидрид $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ окисляется до $(\text{Me}_3\text{SiO})_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{SiH}$.

В работе³⁰¹ показаны достоинства еще одного доступного олигосиланового восстановителя — 1,4-дигидрооктафенилтетрасилана $\text{H}(\text{SiPh}_2)_4\text{H}$. Его реакция с алкилгалогенидами проводится в присутствии AlCl_3 . Механизм в данном случае носит нерадикальный характер и заключается в переносе гидрид-аниона от силана к карбокатиону, получающемуся при действии кислоты Льюиса на RCl .

Гексахлордисилан предложено использовать в качестве восстанавливающего реагента в синтезах органических производных азота,³⁰² фосфора,^{303–305} серы.³⁰⁴ Продукты получают с хорошими выходами. Восстановление протекает быстро и в мягких условиях. Так, 4-метилпиридиноксид превращается в 4-метилпиридин в хлороформе при 25°C за 1 ч с выходом 95%, дифенилсульфоксид — в дифенилсульфид в бензоле при 25°C за 1 ч с выходом 91%, метилфенилаллилфосфиноксид — в метилфенилаллилфосфин (100%-ной оптической чистоты) в бензоле при 80°C за 5 мин с выходом 73%. Мягкие условия проведения реакций представляются особенно важными при получении оптически активных фосфинов из их оксидов, поскольку повышение температуры вызывает рацемизацию фосфина и оптически чистый продукт не может быть получен. Восстановление ациклических окси-

дов фосфинов протекает с обращением конфигурации и высокой стереоспецифичностью. Интересно, что действие трихлорсилана вызывает сохранение конфигурации. Если вместо чистого SiHCl_3 применяется его смесь с сильным основанием, например триэтиламино, то происходит обращение конфигурации у атома фосфора. Наблюдаемое явление авторы статьи³⁰⁵ объяснили наличием в реакционной смеси перхлорполисиланов $\text{Cl}(\text{SiCl}_2)_n\text{Cl}$, образующихся в результате диспропорционирования трихлорсилана под действием оснований и восстанавливающих оксиды фосфинов с инверсией. Оксиды фосфетанов и фосфинсульфиды восстанавливаются гексахлордисиланом с полным сохранением конфигурации заместителей у атома фосфора.³⁰⁶

13. Хемосенсоры нитроароматических соединений

Предприняты попытки создания на основе полимерных органосиланов сенсорных устройств, предназначенных для обнаружения взрывчатых веществ.^{307–309} Детектирование основано на эффекте тушения фотолюминесценции полимера в результате образования комплекса с нитроароматическим соединением. В качестве эффективных хемосенсоров хорошо проявили себя два типа полимеров: политетрафенилсилолы^{307, 308} и поли(3,3,3-трифторпропилметилсиланы).³⁰⁹ В спектрах полимерных органосиланов присутствуют широкая полоса поглощения и сравнительно узкая полоса испускания в УФ-области. Для фторсодержащего полимера³⁰⁹ полоса эмиссии находится при 335 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм) и имеет полуширину 20 нм. Образование комплексов с 1,3-динитробензолом, 2,4-динитротолуолом, 1,3,5-тринитробензолом и 2,4,6-тринитрофенолом (пикриновой кислотой) приводит к тушению люминесценции. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации тушителя подчиняется уравнению Штерна–Фольмера для всех испытанных соединений. Высокие значения констант Штерна–Фольмера ($0.84\text{--}4.15 \cdot 10^4$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) свидетельствуют об эффективности тушения люминесценции полимерного органосилана нитроароматическими соединениями. Поли(*n*-пропилметилсилан) — нефторированный аналог фторкремнийорганического полимера — проявляет намного меньшую активность в такого рода процессах. Предложенное³⁰⁹ объяснение этому заключается в следующем.

Трифторпропилные заместители стабилизируют как ВЗМО, так и НВМО полимера относительно нефторированного аналога, вследствие чего происходит сближение уровней НВМО полимера и нитроароматического соединения. В возбужденном состоянии перенос электрона с НВМО полисилана на НВМО тушителя существенно облегчается. Переход комплекса в основное состояние происходит в результате безызлучательной дезактивации. Низкая эффективность тушения фотолюминесценции в случае использования поли(*n*-пропилметилсилана) объясняется его неспособностью образовывать комплексы с нитроароматическими соединениями. В то же время в молекуле фторсодержащего полимера атомы кремния подвергаются электроноакцепторному воздействию трифторпропилных заместителей, вследствие чего они становятся в большей мере способными к координации с атомами кислорода нитрогрупп. На примере поли(3,3,3-трифторпропилметилсилана) продемонстрирована³⁰⁹ возможность создания хемосенсора, поскольку эффект тушения проявляется не только в растворах, но также и в тонких пленках полимера.

14. Процессы осаждения из паровой фазы

Процессы осаждения из паровой фазы (Chemical Vapor Deposition (CVD)) широко используют для получения материалов электронной техники,³¹⁰ в частности поликристаллического кремния и тонкослойных кремниевых структур. Базовым соединением для кремниевой микроэлектроники является высокочистый моносилан. В зависимости от условий технологического процесса его термического разложения может быть направлен как в сторону получения поликристаллического кремния, так и в сторону формирования на поверхности подложек пленок аморфного гидрогенизированного или эпитаксиального кристаллического кремния. При высоких температурах (700–1000°C) происходит отложение кристаллических структур, при относительно низких (400–500°C) — аморфных. Сравнительно новый полупроводниковый материал — аморфный гидрогенизированный кремний^{114, 311} $\alpha\text{-Si:H}$ — может содержать до 50 ат. % водорода. Повышенный интерес исследователей к данному материалу вызван прежде всего возможностью изготовления на его основе дешевых элементов преобразователей солнечной энергии в электрическую. Такая возможность обусловлена следующими свойствами: эффективным поглощением солнечного света, легкостью осаждения пленок на больших подложках из различных материалов, высокой фотопроводимостью и регулируемой электропроводностью, возможностью легирования углеродом, азотом, кислородом, фтором, хлором, германием, оловом. В технологии осаждения пленок аморфного гидрогенизированного кремния широко применяют плазмохимические методы — с использованием газового разряда на постоянном токе или высокочастотного газового разряда.

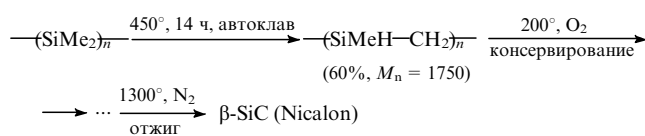
Дисилан Si_2H_6 и высшие силаны (Si_3H_8 , Si_4H_{10} и т.д.) представляют собой менее доступные и более дорогие соединения по сравнению с моносиланом SiH_4 , технология крупнотоннажного синтеза которого хорошо отработана.³¹² Несмотря на это, исследования в области термического разложения высших силанов представляются достаточно многочисленными. Они оправданы прежде всего тем, что олигосиланы подвергаются разложению в области более низких температур по сравнению с моносиланом и могут образовывать пленки с отличающимися электрофизическими характеристиками.^{313–315} Установлено, что Si_2H_6 позволяет достигать существенно больших скоростей роста пленок как в термических, так и в плазмохимических условиях. Дисилан используется в чистом виде или в смеси с гелием либо аргоном (5–10 об. %). В термохимическом процессе температура подложки составляет 400–500°C. С возрастом температуры концентрация водорода в слое $\alpha\text{-Si:H}$ уменьшается до 5 ат. %. Одновременно с этим увеличивается доля фрагментов Si_3SiH относительно фрагментов $\text{Si—SiH}_2\text{—Si}$. Существенное преимущество дисилана заключается в возможности реализации фотохимического метода отложения пленок,³¹⁵ поскольку край поглощения для него сдвинут в область длинных волн (до 200 нм). Молекулы Si_2H_6 разлагаются, поглощая излучение эксимерного ArF-лазера при 193 нм.

Эпитаксиальные кремниевые слои выращивают из дисилана методом молекулярно-лучевой эпитаксии.³¹⁶ Отмечается, что использование Si_2H_6 вместо SiH_4 позволяет существенно снизить температуру (до 630°C), увеличить скорость роста пленки и уменьшить в ней количество дефектов.

Весьма плодотворным оказался метод CVD для получения наночастиц кремния, допированных катионами редкоземельных металлов.³¹⁷ Образование аэрозолей^{311, 318} из частиц α -Si:H часто наблюдается при термическом или плазмохимическом разложении моно- и дисилана и является неблагоприятным фактором, ухудшающим структурное совершенство пленок аморфного гидрогенизированного кремния. Проведение процесса при $\sim 1000^\circ\text{C}$ приводит к образованию не фазы α -Si:H, а ультрадисперсных частиц элементного кремния. В работе³¹⁷ такого рода наночастицы размером 11–15 нм, допированные эрбием, были получены высокотемпературным разложением газообразной смеси дисилана с летучим β -дикетонатом — трис(2,2,6,6-тетраметилгепта-3,5-дионатом) эрбия ($\text{Er}(\text{tmhd})_3$). Выбор данного металла обусловлен его способностью к эмиссии в области длин волн 1.5 мкм,³¹⁹ на которых осуществляется передача светового сигнала в современных волоконно-оптических линиях связи.³²⁰ Усиление интенсивности испускания катиона эрбия(III), находящегося в составе прозрачного стекла или полупроводникового материала, — актуальная задача, решение которой позволит усовершенствовать важные составляющие элементы телекоммуникационных систем — эрбиевые волоконно-оптические усилители световых сигналов.³²¹ Катионы редкоземельных металлов имеют низкие коэффициенты экстинкции (ϵ), поэтому для их возбуждения необходимо воздействие света достаточно большой мощности. Накачка катиона эрбия³²⁰ осуществляется через его короткоживущий уровень $^4I_{11/2}$ светом с длиной волны 980 нм. Полученные в работе³¹⁷ наночастицы Si:Er имеют широкую интенсивную полосу испускания с центром при 1550 нм при длине волны возбуждения 488 нм. Интенсивность эмиссии уменьшается с увеличением $\lambda_{\text{возб}}$ от 475 до 514 нм. Этот факт, а также отсутствие отчетливо выраженной полосы испускания наночастиц кремния, всегда наблюдаемой в видимой области спектра,³¹⁰ свидетельствуют в пользу механизма передачи поглощенной энергии от кремниевой составляющей ультрадисперсной частицы на катион Er^{3+} , последующий переход которого с метастабильного уровня $^4I_{13/2}$ на основной уровень $^4I_{15/2}$ приводит к испусканию фотона с энергией 0.83 эВ. Таким образом преодолевается барьер, обусловленный невысоким значением ϵ для Er^{3+} , и достигается более эффективное усиление светового импульса.

15. Волокна, связующие и покрытия из карбида кремния

В 1975 г. Яджима³²² получил прочное термостойкое волокно из карбида кремния пиролизическим разложением полидиметилсилана. Последний вначале превращали в растворимый смолообразный полиметилкарбосилан³²³ нагреванием до 450°C в автоклаве. Из поликарбосилана через фильеру вытягивали тонкие волокна, консервировали их с поверхности на воздухе и затем нагревали в атмосфере азота от 400 до 1300°C в специально отработанном для этого режиме. Консервирование заключается в образовании на поверхности волокна тонкого защитного слоя из сшитых поликарбосилоксанов.



Некоторые характеристики полученного таким способом кремний-карбидного волокна Никалон (NICALON) следую-

щие: сопротивление разрыву до 2500 МПа, диаметр 13–15 мкм, удлинение $\sim 2\%$, плотность $2.55 \text{ г}\cdot\text{см}^3$, число нитей в жгуте 500.

Смола, из которой получают волокно, представляет собой готовое связующее.³²³ С ее помощью осуществляют формование высокотемпературных керамоматричных композиционных изделий³²⁴ методом горячего прессования,³²⁵ который состоит из следующих стадий:

— смешивание ультрадисперсного или волокнистого карбида кремния с раствором поликарбосилоновой смолы в органическом растворителе;

— высушивание (удаление растворителя);

— дробление;

— просеивание, после которого получают порошок карбида кремния, покрытый поликарбосилоном;

— холодное прессование;

— спекание.

Поликарбосилан представляет собой превосходное покрытие для аппаратов и отдельных деталей, работающих в условиях высоких температур и агрессивных сред. Зарубежные производители предлагают большой ассортимент кремнийкарбидных волокон, связующих и защитных покрытий на их основе. Такие известные фирмы, как «COI Ceramics» и «UBE Industries» выпускают следующие широко используемые марки волокон и покрытий: Hi-NICALON TM Type S Ceramic fiber, SYLRAMIC TM SiC Fiber, Tyrannoxes Fiber, SA-Tyrannoxes Fiber, Tyranno Fiber S (High Temperature Grade), Tyranno Fiber LoxM (High Temperature Grade), Tyranno Fiber ZMI (High Temperature Grade), Tyranno Fiber SA3 (High Temperature Grade), Tyranno Fiber (Semi-Conductive Grade) Types A, C, D, F, G, H, Tyranno Coat Types ST-100, CT-100, HD-100, EI-100, MR-100, PM-100, VN-100, UI-100, Starfire SMP-10 (Liquid precursor to SiC-ceramics).

В СССР производство кремний-карбидного волокна было налажено сотрудниками Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений.¹³³ В настоящее время в нашей стране это волокно не производят.

Впоследствии метод Яджимы совершенствовался как самим автором, так и другими исследователями.^{51–53, 63, 133, 326} С целью увеличения выхода карбида кремния были испытаны многие полимерные органосиланы, а также другие кремнийорганические соединения, например, полисилиленэтиниллены ($\text{R}_2\text{Si—C}\equiv\text{C}$)_n, полидисиланиленэтиниллены ($\text{R}_2\text{SiSiR}_2\text{—C}\equiv\text{C}$)_n.^{133, 313} Весьма перспективными источниками считаются олиго- и полиорганогидросиланы (RHSi)_n, получаемые каталитическим диспропорционированием первичных силанов RSiH_3 .¹¹¹ Эксплуатационные характеристики кремний-карбидного волокна существенно улучшаются при его легировании нанодисперсными частицами карбонитридов титана и циркония. Введение такого рода примесей достигается добавками алкиламинов этих металлов к поликарбосилану^{327–333} на стадии пиролизического разложения. Исходный продукт для производства волокна и связующего получают с использованием дисперсии натрия в толуоле. Этот процесс характеризуется высокой пожароопасностью. В работе³³⁴ предложен новый относительно безопасный способ получения полидиметилсилана — взаимодействием диметилдихлорсилана с натрием, нанесенным на поверхность твердого негорючего неорганического носителя (хлорида натрия или кальция). В работах^{51–53, 63, 133–135} детально рассмотрены процессы термораспада предшественников керамических кремнийсодержащих материалов.

VI. Заключение

Олиго- и полиорганосилоксаны представляют собой наиболее обширный класс кремнийорганических соединений, на основе которых производятся разнообразные материалы, нашедшие многочисленные практические приложения в быту и технике. По своему химическому строению они представляют собой цепочки из атомов кремния, разделенные атомами кислорода. Впервые идея получения термостойких диэлектриков исходя из кремнийокисидных цепей, обрамленных органическими группами, была высказана академиком К.А.Андриановым в 1935 г.³³⁵ Современная индустрия производства кремнийорганических материалов базируется главным образом на применении метильных производных. Ее основу составляет метод прямого синтеза диметилдихлорсилана Рохова–Мюллера, открытый в 1940 г. Химия олиго- и полиорганосилоанов развивалась в начале XX в. параллельно с химией полиорганосилоксанов, очень востребованных в электротехнике.

Идея получения кремнийорганических аналогов предельных углеводородов была сформулирована и реализована Киппингом.³³⁶ Полученные им полиорганосиланы в то время не были востребованы обществом. Синтезы с использованием щелочных металлов оказались трудоемкими, а полученные кремнийорганические смолы не могли выдерживать конкуренции с полиорганосилоксанами. Как уже упоминалось во Введении, синтезированный Буркхардом в 1949 г. полидиметилсилан — бескислородный аналог самого распространенного кремнийорганического соединения — полидиметилсилоксана, — оказался неплавким, поликристаллическим полимером, трудно поддающимся какой-либо переработке в полезные продукты. На долгие годы эта работа была забыта исследователями, и только в 1975 г. благодаря деятельности Яджимы³²² полученный Буркхардом полимер оказался востребованным для производства высокотемпературных керамоматричных композитов.

Таким образом, как и в случае полисилоксанов, практическое приложение нашел «простейший» полисилан. Приведенные в настоящей работе примеры поиска новых практических приложений не являются исчерпывающими. В отечественной и зарубежной литературе периодически появляются статьи, содержащие сведения о новых перспективных направлениях использования соединений со связями кремний–кремний. Основу для их предложения и реализации составляет сочетание уникальных качеств, присущих олигоорганосиланам:

— отчетливо выраженная делокализация σ -связи и обусловленная этим способность к поглощению и испусканию света в УФ-области спектра, а также появление нелинейно-оптических и полупроводниковых свойств;

— высокая фотохимическая активность, генерирование радикалов и силиленов при облучении УФ-светом;

— склонность к термически инициированным перегруппировкам и образованию силиленов, пониженная термическая устойчивость по сравнению с мономерными аналогами;

— образование комплексов с переносом заряда.

К настоящему времени в химии органосилоанов наибольшей степени разработаны технологии микролитографии и синтеза карбида кремния.

Автор выражает благодарность А.Н.Егорочкину за полезные консультации.

Работа подготовлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08-03-00771, 10-03-90006 Бел), Министерства образования и науки РФ (ГК-16.740.11.0015) и Российской академии наук

(комплексные программы Президиума Российской академии наук «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов», «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе»).

Литература

1. H.Gilman. *Trans. N.Y. Acad. Sci.*, **25**, 820 (1963)
2. H.Gilman, G.L.Schwebke. *Adv. Organomet. Chem.*, **1**, 89 (1964)
3. H.Gilman, W.H.Atwell, F.K.Cartledge. *Adv. Organomet. Chem.*, **4**, 1 (1966)
4. A.G.MacDiarmid. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **3**, 207 (1961)
5. G.Schott. *Z. Chem.*, **2**, 194 (1962)
6. G.Schott. *Z. Chem.*, **3**, 41 (1963)
7. G.Schott. *Fortschr. Chem. Forsch.*, **9**, 60 (1967)
8. M.Schmeisser, P.Voss. *Fortschr. Chem. Forsch.*, **9**, 165 (1967)
9. K.M.Mackay, R.Watt. *Organomet. Chem. Rev. A*, **4**, 137 (1969)
10. M.Kumada. *Pure Appl. Chem.*, **13**, 167 (1966)
11. M.Kumada, K.Tamao. *Adv. Organomet. Chem.*, **6**, 19 (1968)
12. M.Kumada. *J. Organomet. Chem.*, **100**, 127 (1975)
13. M.Kumada, M.Ishikawa, H.Okinoshima. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **239**, 32 (1974)
14. M.Ishikawa, M.Kumada. *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compd.*, **4**, 7 (1979)
15. M.Ishikawa, M.Kumada. *Adv. Organomet. Chem.*, **19**, 51 (1981)
16. M.Ishikawa. *Rap. Ingenjorsvetenskapsakad.*, **281**, 36 (1985)
17. M.G.Steinmetz. *Chem. Rev.*, **95**, 1527 (1995)
18. H.Sakurai. *Kagaku No Ryoiki (J. Jpn. Chem.)*, **29**, 36 (1975)
19. H.Sakurai. *J. Organomet. Chem.*, **200**, 261 (1980)
20. H.Sakurai. In *Silicon Chemistry*. (Eds E.R.Corey, J.I.Corey, P.P.Gaspar). Ellis Horwood; Wiley, New York, 1988. P. 163
21. H.Sakurai. *Synthesis and Application of Organopolysilanes*. CMC, Tokyo, 1989
22. E.Hengge. *Fortschr. Chem. Forsch.*, **9**, 145 (1967)
23. E.Hengge. *Top. Curr. Chem.*, **51**, 1 (1974)
24. E.Hengge. *J. Organomet. Chem. Libr.*, **9**, 261 (1980)
25. E.Hengge. *Rev. Inorg. Chem.*, **11**, 139 (1980)
26. E.Hengge. *Österreich. Chem. Z.*, **78**, 2 (1977)
27. E.Hengge. *Nova Acta Leopoldina N.F.*, **59**, 367 (1985)
28. E.Hengge. In *Silicon Chemistry*. (Eds E.R.Corey, J.I.Corey, P.P.Gaspar). Ellis Horwood; Wiley, New York, 1988. P. 237
29. E.Hengge, K.Hassler. In *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles. Vol. 1*. (Eds J.Haiduc, D.B.Sowerby). Acad. Press, London, 1987. P. 191
30. E.Hengge, R.Janoschek. *Chem. Rev.*, **95**, 1495 (1995)
31. R.West. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **239**, 262 (1974)
32. R.West, E.Carberry. *Science*, **189**, 179 (1975)
33. R.West. In *Comprehensive Organometallic Chemistry. Vol. 2*. (Eds G.Wilkinson, F.G.A.Stone, E.W.Abel). Pergamon Press, Oxford, 1982. P. 365
34. R.West. *Pure Appl. Chem.*, **54**, 1041 (1982)
35. R.West. *Actual. Chim.*, **3**, 64 (1986)
36. R.West. *J. Organomet. Chem.*, **30**, 327 (1986)
37. R.West. *Science*, **225**, 1109 (1984)
38. R.West. *Pure Appl. Chem.*, **56**, 163 (1984)
39. R.West. *Angew. Chem.*, **99**, 1231 (1987)
40. *Multiply Bonded Main-Group Metals and Metalloids*. (Eds R.West, F.G.A.Stone). Acad. Press, San Diego, 1996
41. M.Haaf, T.A.Schmedake, R.West. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 704 (2000)
42. R.West. In *The Chemistry of Organic Silicon Compd.*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, Chichester, 1989. P. 1207
43. E.A.Williams. In *The Chemistry of Organic Silicon Compd.*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, Chichester, 1989. P. 511
44. H.Bock, B.Solouki. In *The Chemistry of Organic Silicon Compd.* (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, Chichester, 1989. P. 555

45. R. West. In *Inorganic and Organometallic Polymers. Macromolecules Containing Silicon, Phosphorus, and Other Inorganic Elements*. (ACS Symp. Ser. Vol. 360. (Eds M. Zeldin, K.J. Wynne, H.A. Allcock). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1988. P. 6
46. R.D. Miller, J.F. Rabolt, R. Soorijacumaran, W. Fleming, G.N. Fickes, B.L. Farmer, H. Kuzmani. In *Inorganic and Organometallic Polymers. Macromolecules Containing Silicon, Phosphorus, and Other Inorganic Elements*. (ACS Symp. Ser. Vol. 360). (Eds M. Zeldin, K.J. Wynne, H.A. Allcock). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1988. P. 43
47. K. Matyjaszewsky, Y.L. Chen, H.K. Kim. In *Inorganic and Organometallic Polymers. Macromolecules Containing Silicon, Phosphorus, and Other Inorganic Elements*. (ACS Symp. Ser. Vol. 360). (Eds M. Zeldin, K.J. Wynne, H.A. Allcock). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1988. P. 78
48. J.F. Harrod. In *Inorganic and Organometallic Polymers. Macromolecules Containing Silicon, Phosphorus, and Other Inorganic Elements*. (ACS Symp. Ser. Vol. 360). (Eds M. Zeldin, K.J. Wynne, H.A. Allcock). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1988. P. 89
49. D.J. Worsfold. In *Inorganic and Organometallic Polymers. Macromolecules Containing Silicon, Phosphorus, and Other Inorganic Elements*. (ACS Symp. Ser. Vol. 360). (Eds M. Zeldin, K.J. Wynne, H.A. Allcock). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1988. P. 101
50. M. Ishikawa, K. Nate. In *Inorganic and Organometallic Polymers. Macromolecules Containing Silicon, Phosphorus, and Other Inorganic Elements*. (ACS Symp. Ser. Vol. 360. (Eds M. Zeldin, K.J. Wynne, H.A. Allcock). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1988. P. 209
51. R. West. In *Ultrastructure Processing of Ceramic Glasses and Composites*. Wiley, New York, 1984. P. 235
52. R. Baney. In *Ultrastructure Processing of Ceramic Glasses and Composites*. Wiley, New York, 1984. P. 245
53. R.A. Sinclair. In *Ultrastructure Processing of Ceramic Glasses and Composites*. Wiley, New York, 1984. P. 256
54. W.P. Weber. In *Ultrastructure Processing of Ceramic Glasses and Composites*. Wiley, New York, 1984. P. 292
55. D. Dabrowska, A. Radecki. *Wiadom. Chem.*, **16**, 361 (1962)
56. G. Urry. *Acc. Chem. Res.*, **3**, 306 (1970)
57. R. Calas, J. Donogues, G. Deleris, N. Duffaut. *J. Organomet. Chem.*, **225**, 117 (1982)
58. C.G. Pitt. In *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*. (Ed. A.L. Rheingold). Elsevier, Amsterdam, 1977. P. 203
59. M.A. Ring. In *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*. (Ed. A.L. Rheingold). Elsevier, Amsterdam, 1977. P. 261
60. A.L. Allred, G.A. Ernst, M.A. Ratner. In *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*. (Ed. A.L. Rheingold). Elsevier, Amsterdam, 1977. P. 307
61. H. Watanabe, Y. Nagai. In *Organosilicon and Bioorgano-Silicon Chemistry*. (Ed. H. Sakurai). Ellis Horwood; Wiley, New York, 1985. P. 107
62. L.E. Guselnikov, Yu.P. Polyakov, E.A. Volnina, N.S. Nametkin. In *Organosilicon and Bioorgano-Silicon Chemistry*. (Ed. H. Sakurai). Ellis Horwood; Wiley, New York, 1985. P. 115
63. R.H. Baney. In *Organosilicon and Bioorgano-Silicon Chemistry*. (Ed. H. Sakurai). Ellis Horwood; Wiley, New York, 1985. P. 269
64. R.D. Miller. *Polym. News.*, **12**, 326 (1987)
65. J. Michl, J.W. Downing, T. Karatsu, A.J. McKinley, G. Poggi, G.M. Wallraff, R. Soorijacumaran, R.D. Miller. *Pure Appl. Chem.*, **60**, 959 (1988)
66. R.D. Miller, J. Michl. *Chem. Rev.*, **89**, 1359 (1989)
67. R.D. Miller, D.R. McKean, D. Hofer, C.G. Willson, R. West, P.T. Trefonas III. In *Materials for Microlithography. ACS Symp. Ser. Vol. 266*. (Eds L.F. Thompson, C.G. Willson, J.M.J. Frechet). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1984. P. 293
68. *Polymers in Microlithography. Materials and Process. Symp. Ser. Vol. 412*. (Eds E. Reichmans, S.A. MacDonald, T. Iwayanagi). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1989
69. *Inorganic Polymers. Ch. 5, 6*. (Eds J.E. Mark, H.R. Allcock, R. West). Prentice-Hall; Engelwood Cliffs, New York, 1992
70. *Silicon-Containing Polymers*. (Ed. R.G. Jones). Royal Soc. Chem., London, 1995
71. R. Richter, G. Roewer, U. Bohme, K. Busch, F. Babonneau, H.P. Martin, E. Müller. *Appl. Organomet. Chem.*, **11**, 71 (1997)
72. J. Ohshita, A. Kunai. *Acta Polym.*, **49**, 379 (1998)
73. K. Matyjaszewski, J. Hrkach, H.K. Kim, K. Ruehe. In *Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource*. (Adv. Chem. Ser. Vol. 224). (Eds J.M. Zeigler, F.M. Gordon). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1990. P. 285
74. S. Gauthier, D.J. Worsfold. In *Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource*. (Adv. Chem. Ser. Vol. 224). (Eds J.M. Zeigler, F.M. Gordon). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1990. P. 299
75. R.A. Rhein. In *Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource*. (Adv. Chem. Ser. Vol. 224). (Eds J.M. Zeigler, F.M. Gordon). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1990. P. 309
76. K.H. Pannel, J.M. Rozell, S. Vincenti. In *Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource*. (Adv. Chem. Ser. Vol. 224). (Eds J.M. Zeigler, F.M. Gordon). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1990. P. 329
77. F.C. Schilling, F.A. Bovey, A.J. Lovinger, J.M. Zeigler. In *Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource*. (Adv. Chem. Ser. Vol. 224). (Eds J.M. Zeigler, F.M. Gordon). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1990. P. 341
78. K.S. Schweizer, L.A. Harrah, J.M. Zeigler. In *Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource*. (Adv. Chem. Ser. Vol. 224). (Eds J.M. Zeigler, F.M. Gordon). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1990. P. 379
79. P.M. Cotts, R.D. Miller, R. Soorijacumaran. In *Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource*. (Adv. Chem. Ser. Vol. 224). (Eds J.M. Zeigler, F.M. Gordon). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1990. P. 397
80. R.D. Miller. In *Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource*. (Adv. Chem. Ser. Vol. 224). (Eds J.M. Zeigler, F.M. Gordon). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1990. P. 413
81. R.G. Kepler, J.M. Zeigler. In *Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource*. (Adv. Chem. Ser. Vol. 224). (Eds J.M. Zeigler, F.M. Gordon). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1990. P. 459
82. M.A. Abkovitz, M. Stolka, R.J. Weadley, K.M. McGrane, F.E. Knier. In *Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource*. (Adv. Chem. Ser. Vol. 224). (Eds J.M. Zeigler, F.M. Gordon). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1990. P. 467
83. Y. Nagai, H. Watanabe, H. Matsumoto, Y. Naoi, N. Sutou. In *Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource*. (Adv. Chem. Ser. Vol. 224). (Eds J.M. Zeigler, F.M. Gordon). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1990. P. 505
84. N. Matsumoto, K. Takeda, H. Teramae, M. Fujino. In *Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource*. (Adv. Chem. Ser. Vol. 224). (Eds J.M. Zeigler, F.M. Gordon). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1990. P. 515
85. J.W. Mintmire, J.V. Ortiz. In *Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource*. (Adv. Chem. Ser. Vol. 224). (Eds J.M. Zeigler, F.M. Gordon). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1990. P. 543
86. J.V. Ortiz, J.W. Mintmire. In *Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource*. (Adv. Chem. Ser. Vol. 224). (Eds J.M. Zeigler, F.M. Gordon). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1990. P. 551
87. M. Weidenbruch. *Chem. Rev.*, **95**, 1479 (1995)
88. Y. Nagai, H. Watanabe, H. Matsumoto. In *Silicon Chemistry*. (Eds E.R. Corey, J.I. Corey, P.P. Gaspar). Ellis Horwood; Wiley, New York, 1988. P. 247

89. S.Masamune. In *Silicon Chemistry*. (Eds E.R.Corey, J.I.Corey, P.P.Gaspar). Ellis Horwood; Wiley, New York, 1988. P. 257
90. I.M.T.Davidson. In *Silicon Chemistry*. (Eds E.R.Corey, J.I.Corey, P.P.Gaspar). Ellis Horwood; Wiley, New York, 1988. P. 173
91. L.E.Gusel'nikov. In *Silicon Chemistry*. (Eds E.R.Corey, J.I.Corey, P.P.Gaspar). Ellis Horwood, Wiley, New York, 1988. P. 533
92. P.P.Gaspar. In *Reactive Intermediates. Vol. 3*. (Eds M.Jones Jr., R.A.Moss). Wiley-Interscience, New York, 1985. P. 333
93. P.P.Gaspar, D.Holten, S.Konieczny, J.Y.Corey. *Acc. Chem. Res.*, **20**, 329 (1987)
94. Y.N.Tang. In *Reactive Intermediates*. (Ed. R.A.Abramovich). Plenum Press, New York, 1982. P. 297
95. W.H.Atwell, D.R.Weyenberg. *Intra-Sci. Chem. Rep.*, **7**, 139 (1973)
96. G.Raabe, J.Michl. *Chem. Rev.*, **85**, 419 (1985)
97. Е.А.Чернышев, Н.Г.Комаленкова, С.А.Башкирова. *Успехи химии*, **45**, 1782 (1976) [*Russ. Chem. Rev.*, **45**, 913 (1976)]
98. Е.А.Чернышев, Н.Г.Комаленкова, С.А.Башкирова. *J. Organomet. Chem.*, **271**, 129 (1984)
99. Е.А.Чернышев, Н.Г.Комаленкова. In *Advances in Organosilicon Chemistry*. (Ed. M.G.Voronkov). Mir, Moskwa, 1985. P. 109
100. Е.А.Чернышев, Н.Г.Комаленкова. *Успехи химии*, **58**, 951 (1989) [*Russ. Chem. Rev.*, **58**, 559 (1989)]
101. Е.А.Чернышев, Н.Г.Комаленкова. *Успехи химии*, **59**, 918 (1990) [*Russ. Chem. Rev.*, **59**, 531 (1990)]
102. С.А.Башкирова, Н.Г.Комаленкова, Е.А.Чернышев. В кн. *Газофазные высоко-температурные методы синтеза кремнийорганических мономеров*. (Под ред. Д.Я.Жинкина). ГНИИХТЭОС; НИИТЭХИМ, Москва, 1978. С. 51
103. А.Н.Корнев. *Успехи химии*, **73**, 1155 (2004) [*Russ. Chem. Rev.*, **73**, 1065 (2004)]
104. C.S.Liu, T.L.Hwang. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **29**, 1 (1985)
105. М.П.Егоров, О.М.Нефедов. *Металлоорг. химия*, **5**, 106 (1992)
106. G.A.Razuvaev, T.N.Brevnova, V.V.Semenov. *J. Organomet. Chem.*, **271**, 261 (1984)
107. Г.А.Разуваев, Т.Н.Бревнова, В.В.Семенов. *Успехи химии*, **55**, 1096 (1986) [*Russ. Chem. Rev.*, **55**, 606 (1986)]
108. A.Kawachi, K.Tamao. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 945 (1997)
109. E.F.Narrod. In *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation. (NATO ASI Ser. E. Vol. 141)*. (Ed. R.M.Laine). M.Nijhoff Publ., Dordrecht. P. 103
110. H.K.Sharma, K.H.Pannell. *Chem. Rev.*, **95**, 1351 (1995)
111. H.Yamashita, M.Tanaka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 403 (1995)
112. В.Б.Пухнарович, М.Г.Воронков, Л.И.Копылова. *Успехи химии*, **69**, 150 (2000) [*Russ. Chem. Rev.*, **69**, 137 (2000)]
113. C.Chatgililoglu. *Chem. – Eur. J.*, **14**, 2310 (2008)
114. В.С.Орлов, Е.П.Белов, А.И.Горбунов, Ю.П.Григораш, Е.Н.Лебедев, В.В.Сергиевский, А.Н.Скачков. *Методы получения аморфных пленок кремния. Обзорная информация. (Сер. «Элементоорганические соединения и их применение»)*. НИИТЭХИМ, Москва, 1987
115. А.Д.Петров, В.Ф.Миронов, В.А.Пономаренко, Е.А.Чернышев. *Синтез кремнийорганических мономеров*. Изд-во АН СССР, Москва, 1961
116. V.Bazant, J.Joklick, J.Ratousky. *Angew. Chem.*, **80**, 133 (1968)
117. *Catalyzed Direct Reactions of Silicon*. (Eds K.M.Lewis, D.G.Rethwisch). Elsevier, Amsterdam, 1993
118. M.Kumada, M.Yamaguchi. *Когэ кагаку дзасси (J. Chem. Soc. Jpn., Ind. Chem. Sect.)*, **57**, 175 (1954). *РЖХим.*, 61605 (1957)
119. А.Н.Поливанов, Н.Н.Троицкая, Е.В.Лось, Н.Н.Силкина, А.С.Шапатын, М.П.Гаварс, О.Д.Грачева, А.Г.Труфанов, В.Н.Бочкарев. *Журн. общ. химии*, **57**, 1570 (1987)
120. J.Cermak, J.Franc. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **30**, 3278 (1965)
121. Y.Nagai, H.Matsumoto. *Jpn. Kokai*, 77108931 (1977); *Chem. Abstr.*, **88**, 195553 (1978)
122. H.Matsumoto, T.Motegi, M.Hasagawa, Y.Nagai. *J. Organomet. Chem.*, **142**, 149 (1977)
123. Y.Nagai, H.Matsumoto. *Jpn. Kokai*, **78**, 82726 (1976); *Chem. Abstr.*, **89**, 163733 (1978)
124. Пат. 4289890 США (1981)
125. Н.В.Миронова, Ю.П.Ендовин, Г.М.Веренинов, В.Ф.Миронов. *Тетраметилсилан и его химические превращения. Обзорная информация. (Сер. «Элементоорганические соединения и их применение»)*. НИИТЭХИМ, Москва, 1988
126. В.Н.Бочкарев, Н.Н.Троицкая, Н.Н.Силкина, А.Н.Поливанов, М.П.Гаварс. *Журн. общ. химии*, **59**, 2052 (1989)
127. Б.А.Клоков. *Журн. прикл. химии*, **67**, 1703 (1994)
128. M.Cerny, J.Joklik, A.Trka, L.Dolejs. *Chem. Prum.*, **25**, 191 (1975); *Chem. Abstr.*, **83**, 107756 (1975)
129. Г.Г.Главин, А.И.Степанов, В.Е.Квин. *Завод. лаб.*, **47**, 12 (1981)
130. В.А.Шалыгин, Г.Е.Смирнова, С.В.Вдовиченко, А.И.Алмаметов, А.В.Сысоев, Л.П.Иванов, А.И.Горбунова. *Высококачественные вещества*, 104 (1995)
131. Л.С.Батурина, Г.С.Гольдин, С.Г.Федоров, Т.Н.Пушакова, Э.И.Левитес, А.Н.Новикова, Н.В.Хабар, Л.Я.Ворона. *Журн. прикл. химии*, **56**, 173 (1983)
132. А.Н.Новикова, Г.С.Гольдин, Л.С.Батурина. *Перхлорсилоксаны. Получение и свойства. Обзорная информация. (Сер. «Элементоорганические соединения и их применение»)*. НИИТЭХИМ, Москва, 1985
133. А.М.Цирлин, Н.А.Попова. *Керамикообразующие кремнийорганические полимеры — поликарбосиланы. Обзорная информация. (Сер. «Элементоорганические соединения и их применение»)*. НИИТЭХИМ, Москва, 1990
134. Н.А.Попова, Б.Д.Лаврухин, Д.В.Загоревский, Г.Н.Туркельгауб, А.М.Цирлин, А.М.Бершицкий, О.В.Афанасова. *Металлоорг. химия*, **4**, 984 (1991)
135. M.Takamizawa, M.Umemura, T.Kobayashi. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 59,110,697; *РЖХим.*, 17Н99П (1985); *Chem. Abstr.*, **101**, 152068 (1984)
136. J.Heinicke, P.Grabner. *Z. Chem.*, **30**, 254 (1990)
137. H.Sakurai, M.Yamagata, M.Murakami. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 2658 (1972)
138. В.В.Семенов, Е.Ю.Ладиллина, Н.Ф.Черепенникова, Т.А.Чеснокова. *Журн. прикл. химии*, **75**, 128 (2002)
139. E.Hengge. In *VI International Symposium on Organosilicon Chemistry. (Book of Abstracts)*. Budapest, 1981. P. 63
140. P.A.Bianconi, F.C.Schilling, T.W.Weidman. *Macromolecules*, **22**, 1697 (1989)
141. R.G.Jones, R.E.Benfield, R.H.Cragg, A.C.Swain, S.J.Webb. *Chem. Commun.*, 1022 (1992)
142. R.G.Jones, U.Budnic, S.J.Holder, W.K.C.Wong. *Macromolecules*, **29**, 8036 (1996)
143. О.А.Петухова, А.И.Чернявский, Б.Г.Завин, Н.Е.Брандукова, Я.С.Выгодский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1520 (1996)
144. R.E.Benfield, R.H.Cragg, R.G.Jones, A.C.Swain. *Nature (London)*, **353**, 340 (1991)
145. W.Uhlig. *Z. Naturforsch. B*, **50**, 1674 (1995)
146. M.Weichedbruch, A.Schäfer. *Rev. Silicon, Germanium, Tin Lead Compd.*, **7**, 127 (1983)
147. В.Ф.Миронов, В.Д.Шелудяков, В.И.Жуны. *Журн. общ. химии*, **47**, 1756 (1977)
148. Н.С.Вязанкин, Г.А.Разуваев, Е.Н.Гладышев, Т.Г.Гурикова. *Докл. АН СССР*, **155**, 1108 (1964)
149. F.K.Mitter, G.I.Pollhammer, E.Hengge. *J. Organomet. Chem.*, **314**, 1 (1986)
150. D.Bravo-Zhivotovskii, M.Yuzefovich, M.Bendikov, K.Klinkhammer, Y.Apeloig. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 1100 (1999)

151. R.J.P. Corriu, D. Leclercq. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **35**, 1420 (1996)
152. U. Wannagat. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **6**, 225 (1964)
153. C.J. Wilkins. *J. Chem. Soc.*, **11**, 3409 (1953)
154. A. Kaczmarczyk, J.W. Nuss, G. Urry. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 427 (1964)
155. A. Kaczmarczyk, G. Urry. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 751 (1960)
156. R.H. Baney, J.H. Gaul Jr., T.K. Hilty. *Organometallics*, **2**, 859 (1983)
157. S.B. Choi, B.K. Kim, P. Boudjouk, D.G. Grier. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8117 (2001)
158. H. Watanabe, K. Higuchi, T. Goto, T. Muraoka, J. Inose, M. Kageyama, Y. Iizuka, M. Nozaki, Y. Nagai. *J. Organomet. Chem.*, **218**, 27 (1981)
159. K. Kabeta, S. Wakamatsu, T. Imai. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **34**, 2991 (1996)
160. T. Kobayashi, K. Hatayama, S. Suzuki, M. Abe, H. Watanabe, M. Kojima, H. Shirakawa. *Organometallics*, **17**, 1646 (1998)
161. A. Herman, B. Dreczewski, W. Wojnowski. *J. Organomet. Chem.*, **251**, 7 (1983)
162. P.K. Sen, D. Ballard, H. Gilman. *J. Organomet. Chem.*, **15**, 237 (1968)
163. U.G. Stolberg. *Chem. Ber.*, **96**, 2798 (1963)
164. E. Fossum, J.A. Love, K. Matyjaszewski. *J. Organomet. Chem.*, **499**, 253 (1995)
165. Y. Nakadaira, N. Komatsu, H. Sakurai. *Chem. Lett.*, 1781 (1985)
166. H. Gilman, R.L. Harrell. *J. Organomet. Chem.*, **5**, 199 (1966)
167. A. Kunai, T. Kawakami, E. Toyoda, M. Ishikawa. *Organometallics*, **11**, 2708 (1992)
168. W. Einholz, W. Gllinger, W. Haubold. *Z. Naturforsch. B*, **45**, 25 (1990)
169. E. Carberry, T. Keene, J. Jonson. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 839 (1975)
170. W. Uhlig. *Chem. Ber.*, **129**, 733 (1996)
171. W. Uhlig. *Trends Organomet. Chem.*, **2**, 1 (1997)
172. F. Feher, H. Baier, B. Enders, M. Krancher, J. Laakmann, F.J. Ocklenburg, D. Skrodski. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **530**, 191 (1985)
173. E. Hengge, D. Kovar. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **459**, 123 (1979)
174. A. Н. Корнев, В. В. Семенов. *Металлоорг. химия*, **4**, 860 (1991)
175. D. Reedy, G. Urry. *Inorg. Chem.*, **6**, 2117 (1967)
176. Е. А. Чернышев, Т. Л. Краснова, Е. С. Абрамова. В кн. *IV Всесоюзная конференция «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений»*. (Тезисы докладов). Иркутск, 1989. С. 230
177. M. Ishikawa, A. Nakamura, M. Kumada. *J. Organomet. Chem.*, **54**, C11 (1973)
178. В. В. Жуйков. *Успехи химии*, **66**, 564 (1997) [*Russ. Chem. Rev.*, **66**, 509 (1997)]
179. W. Uhlig, A. Tzschach. *Z. Chem.*, **29**, 335 (1989)
180. А. Н. Егорочкин, М. Г. Воронков. *Электронное строение органических соединений кремния, германия и олова*. Наука, Новосибирск, 2000
181. H. Bürger. *Fortschr. Chem. Forsch.*, **9**, 1 (1967)
182. R.A. Jackson. *J. Organomet. Chem.*, **166**, 17 (1979)
183. Э. Я. Лукевич, О. А. Пудова, Р. Я. Стуркович. *Молекулярная структура кремнийорганических соединений*. Зинатне, Рига, 1988
184. N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters. *Angew. Chem.*, **98**, 100 (1986)
185. H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert. *Angew. Chem.*, **105**, 413 (1993)
186. Ю. Э. Овчинников, В. В. Дементьев, В. Е. Шкловер, Т. М. Фрунзе, Ю. Т. Стручков, Б. А. Антипова, В. А. Игонин. *Металлоорг. химия*, **2**, 862 (1989)
187. S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, D. J. Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7776 (1983)
188. H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, G. R. Gillette, R. West. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6865 (1987)
189. M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 822 (1984)
190. H. Watanabe, M. Kato, T. Okawa, Y. Nagai, M. Goto. *J. Organomet. Chem.*, **271**, 225 (1984)
191. A. Schafer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering. *Angew. Chem.*, **96**, 311 (1984)
192. N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn. *Angew. Chem.*, **105**, 1140 (1993)
193. G. Sawitzki, H. G. von Schnering. *Chem. Ber.*, **109**, 3728 (1976)
194. U. Schubert, M. Wiener, F. H. Kohler. *Chem. Ber.*, **112**, 708 (1979)
195. I. El-Sayed, Y. Hatanaka, C. Muguruma, S. Shimada, M. Tanaka, N. Koga, M. Mikami. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5095 (1999)
196. H. Gilman, W. H. Atwell, G. L. Schwebke. *Chem. Ind. (London)*, **25**, 1063 (1964)
197. П. П. Шорыгин, В. А. Петухов, О. М. Нефедов, С. П. Колесников, В. И. Ширяев. *Теорет. эксперим. химия*, **2**, 190 (1966)
198. Н. Д. Соколов. *Успехи химии*, **36**, 2195 (1967) [*Russ. Chem. Rev.*, **36**, 960 (1967)]
199. H. S. Plitt, J. W. Downing, M. K. Raymond, V. Balaji, J. Michl. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 1653 (1994)
200. Y. Apeloig, D. Danovich. *Organometallics*, **15**, 350 (1996)
201. D. N. Hague, R. H. Prince. *Proc. Chem. Soc.*, 3862 (1962)
202. H. Gilman, W. H. Atwell, G. L. Schwebke. *J. Organomet. Chem.*, **2**, 369 (1964)
203. H. Sakurai, M. Kumada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**, 1894 (1964)
204. C. G. Pitt. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6613 (1969)
205. V. I. Khvostenko, B. G. Zykov, V. P. Yuriev, V. F. Mironov, G. I. Kovelzon, A. A. Panasenkov, V. D. Sheludyakov, I. A. Gailyunas. *J. Organomet. Chem.*, **218**, 155 (1981)
206. В. Ф. Травень, М. И. Герман, М. Ю. Эйсмонт, Е. Э. Костюченко, Б. И. Степанов. *Журн. общ. химии*, **48**, 2232 (1978)
207. В. Ф. Травень, М. Ю. Эйсмонт, В. В. Редченко, Б. И. Степанов. *Журн. общ. химии*, **50**, 2001 (1980)
208. В. Ф. Травень, Р. Уэст, Т. В. Пяткина, Б. И. Степанов. *Журн. общ. химии*, **45**, 831 (1975)
209. В. Ф. Травень, Р. Уэст, В. Ф. Доныгина, Б. И. Степанов. *Журн. общ. химии*, **45**, 824 (1975)
210. A. Modelli, D. Jones, L. Favaretto, G. Distefano. *Organometallics*, **15**, 380 (1996)
211. E. A. Carberry, R. West, G. E. Glass. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5446 (1969)
212. A. L. Allred, R. T. Smart, D. A. Van Beek. *Organometallics*, **11**, 4225 (1992)
213. С. С. Бацанов. *Структурная рефрактометрия*. Высшая школа, Москва, 1976
214. И. П. Гольдштейн, В. Ф. Травень, В. И. Козлов, Т. В. Пяткина, Е. Н. Гурьянова, Б. И. Степанов. *Журн. общ. химии*, **46**, 2540 (1976)
215. Г. Н. Карцев, И. Ю. Кокорева, Я. К. Сыркин, В. Ф. Миронов, Е. А. Чернышев. *Журн. структур. химии*, **6**, 309 (1965)
216. J. Nagy, S. Ferenczi-Gresz, E. Hengge, S. Waldhör. *J. Organomet. Chem.*, **96**, 199 (1975)
217. M. Pfeiffer, H. J. Spangenberg. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **232**, 47 (1966)
218. D. A. Stanislawski, A. C. Buchanan III, R. West. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7791 (1978)
219. Y. Morino, E. Hirota. *J. Chem. Phys.*, **28**, 185 (1958)
220. J. H. Hummel, J. Stackhouse, K. Mislow. *Tetrahedron*, **33**, 1925 (1977)
221. Дж. Аллен, С. Фьюстер. В кн. *Внутреннее вращение молекул*. (Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса). Мир, Москва, 1977. С. 211
222. В. М. Янборисов, М. Ю. Зайцев, Ю. Б. Монаков. *Журн. прикл. химии*, **74**, 1942 (2001)
223. S. G. Baxter, D. A. Dogerty, J. F. Blount, K. Mislow, J. P. Hummel. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7795 (1978)
224. S. G. Baxter, K. Mislow, J. F. Blount. *Tetrahedron*, **36**, 605 (1980)

225. M.Weidenbruch, K.Kramer, K.Peters, H.G.von Schnering. *Z. Naturforsch. B*, **40**, 601 (1985)
226. J.Belzner, N.Detomi, H.Ihmels, M.Noltemeyer. *Angew. Chem*, **106**, 1949 (1994)
227. H.Honig, K.Hassler. *Monatsh. Chem.*, **113**, 129 (1982)
228. H.Honig, K.Hassler. *Monatsh. Chem.*, **113**, 285 (1982)
229. H.Matsumoto, M.Minemura, K.Takatsuna, Y.Nagai, M.Goto. *Chem. Lett.*, 1005 (1985)
230. C.J.Hurt, J.C.Calabrese, R.West. *J. Organomet. Chem.*, **91**, 273 (1975)
231. C.Kratky, H.-G.Schuster, E.Hengge. *J. Organomet. Chem.*, **247**, 253 (1983)
232. Y.-S.Chen, P.P.Gaspar. *Organometallics*, **1**, 1410 (1982)
233. Z.Smith, A.Almenningen, E.Hengge, D.Kovar. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4362 (1982)
234. H.L.Carrell, J.Donohue. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28**, 1566 (1972)
235. A.A.Korlyukov, D.Yu.Larkin, N.A.Chernyavskaya, M.Yu.Antipin, A.I.Chernyavskii. *Mendeleev Commun.*, 195 (2001)
236. A.Spielberger, P.Gspaltl, H.Siegl, E.Hengge, K.Gruber. *J. Organomet. Chem.*, **499**, 241 (1995)
237. J.R.Damewood Jr., R.Ganbodi. *Tetrahedron*, **42**, 6411 (1986)
238. F.Shafiee, K.I.Haller, R.West. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5478 (1986)
239. Т.В.Тимофеева, Ю.Т.Стручков. *Успехи химии*, **59**, 551 (1990) [*Russ. Chem. Rev.*, **59**, 320 (1990)]
240. K.A.Klingensmith, J.W.Downing, R.D.Miller, J.Michl. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7438 (1986)
241. P.Trefonas, R.West, R.D.Miller, D.Hofer. *J. Polym. Sci.*, **21**, 823 (1989)
242. L.A.Harrah, J.M.Zeigler. *Macromolecules*, **20**, 601 (1987)
243. J.Michl, J.W.Downing, T.Karatsu, K.A.Klingensmith, G.M.Wallraf, R.D.Miller. In *Inorganic and Organometallic Polymers. Macromolecules Containing Silicon, Phosphorus, and Other Inorganic Elements. (ACS Symp. Ser. Vol. 360)*. (Eds M.Zeldin, K.J.Wynne, H.A.Allcock). Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1988. P. 61
244. R.V.Todesco, R.Basheer. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 1943 (1986)
245. P.Trefonas, J.R.Damewood, R.West, R.D.Miller. *Organometallics*, **4**, 1318 (1985)
246. R.D.Miller, D.Hofer, J.Rabolt, G.N.Fickes. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2172 (1985)
247. L.A.Harrah, J.M.Zeigler. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 209 (1985)
248. A.J.Lovinger, F.C.Schilling, F.A.Bovey, J.M.Zeigler. *Macromolecules*, **19**, 2657 (1986)
249. J.F.Rabolt, D.Hofer, R.D.Miller, G.N.Fickes. *Macromolecules*, **19**, 611 (1986)
250. H.Kuzmany, J.F.Rabolt, B.L.Farmer, R.D.Miller. *J. Chem. Phys.*, **85**, 7413 (1986)
251. G.C.Gobbi, W.W.Fleming, R.Sooriyakumaran, R.D.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5624 (1986)
252. K.Yokoyama, M.Yokoyama. *Solid State Commun.*, **70**, 241 (1989)
253. R.D.Miller, R.Sooriyakumaran. *Macromolecules*, **21**, 3120 (1988)
254. H.Sakurai, S.Deguchi, M.Yamagata, Sh.Morimoto, M.Kira, M.Kumada. *J. Organomet. Chem.*, **18**, 285 (1969)
255. В.Ф.Травень, Б.А.Королев, Т.В.Пяткина, Б.И.Степанов. *Журн. общ. химии*, **45**, 954 (1975)
256. L.F.Brough, R.West. *J. Organomet. Chem.*, **229**, 113 (1982)
257. M.A.Cook, C.Eaborn, D.R.M.Walton. *J. Organomet. Chem.*, **23**, 85 (1970)
258. Е.А.Чернышев, Н.Г.Толстикова, А.А.Иващенко, А.А.Зеленецкая, Л.А.Лейтес. *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*, 660 (1963)
259. M.G.Voronkov, V.P.Feshin, P.A.Nikitin, E.Hengge, H.Schmölzer. *J. Mol. Struct.*, **127**, 181 (1985)
260. А.Н.Верещагин. *Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа*. Наука, Москва, 1988
261. V.F.Traven, R.West. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6824 (1973)
262. H.Sakurai, M.Kira, T.Uchida. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6826 (1973)
263. C.G.Pitt, R.N.Carey, E.C.Toren Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3806 (1972)
264. H.Sakurai, M.Kira. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 791 (1974)
265. H.Bock, H.Alt. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1569 (1970)
266. А.Н.Егорочкин, В.А.Кузнецов, М.А.Лопатин, С.Е.Скобелева, В.Ф.Мионов, В.А.Шелудяков, В.И.Жунь. *Докл. АН СССР*, **250**, 111 (1980)
267. П.Г.Сенников, А.Н.Егорочкин. *Успехи химии*, **51**, 561 (1982) [*Russ. Chem. Rev.*, **51**, 317 (1982)]
268. Ю.Г.Бундель, С.И.Бобровский, В.В.Смирнов, И.А.Новикова, Г.Б.Сергеев, О.А.Реутов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2129 (1979)
269. D.Kummer, A.Balkir, H.Köster. *J. Organomet. Chem.*, **178**, 29 (1979)
270. D.Kummer, S.C.Chaundry, W.Depmeier, G.Mattern. *Chem. Ber.*, **123**, 2241 (1990)
271. M.Kakui, K.Yokoyama, M.Yokoyama. *Chem. Lett.*, 867 (1991)
272. Y.Tachibana, Y.Sakurai, M.Yokoyama. *Chem. Lett.*, 1119 (1994)
273. M.Fokushima, Y.Hamada, E.Tabei, M.Aramata, S.Mori, Y.Yamamoto. *Chem. Lett.*, 347 (1998)
274. Y.Xu, T.Fujino, H.Naito, K.Oka, T.Dohmaru. *Chem. Lett.*, 299 (1998)
275. J.Kido, K.Nagai, Y.Okamoto, T.Skotheim. *Chem. Lett.*, 1267 (1991)
276. N.Nagayama, Y.Tachibana, M.Yokoyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2005 (1998)
277. K.Yokoyama, M.Yokoyama. *Chem. Lett.*, **18**, 1005 (1989)
278. R.West, A.R.Wolff, D.J.Peterson. *J. Radiat. Curing*, **13**, 35 (1986)
279. A.R.Wolff, R.West. *Appl. Organomet. Chem.*, **1**, 7 (1987)
280. M.Ishikawa, N.Imamura, N.Miyoshi, M.Kumada. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 657 (1983)
281. В.В.Семенов, Н.Ф.Черепенникова. *Докл. АН СССР*, **309**, 119 (1989)
282. V.V.Semenov, N.F.Cherepennikova, S.B.Artemicheva, G.A.Razuvaev. *Appl. Organomet. Chem.*, **4**, 163 (1990)
283. В.В.Семенов, Н.Ф.Черепенникова, В.М.Треушников, А.М.Янин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **36**, 46 (1994)
284. Н.А.Чернявская, Д.Ю.Ларкин, О.Т.Гриценко, А.И.Чернявский. *Журн. прикл. химии*, **79**, 520 (2006)
285. М.М.Могилович, Е.М.Плисс. *Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений*. Химия, Москва, 1990
286. В.А.Молотова. *Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий*. Химия, Москва, 1978
287. В.В.Семенов, Е.Ю.Ладилина, Н.Ф.Черепенникова, М.А.Лопатин, С.Я.Хоршев, Ю.А.Курский. *Журн. общ. химии*, **67**, 1548 (1997)
288. П.А.Кирпичников, Л.А.Аверко-Антонович, Ю.О.Аверко-Антонович. *Химия и технология синтетического каучука*. Химия, Ленинград, 1987
289. Пат. 2044340 РФ; *Бюл. изобрет.*, (26), 119 (1995)
290. С.А.Булгакова, Ю.Д.Семчиков, В.В.Семенов, А.В.Новожилов, В.С.Корсаков, С.И.Максимов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **37**, 706 (1995)
291. С.А.Булгакова, Ю.Д.Семчиков, Л.М.Мазанова, В.В.Семенов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **40**, 87 (1998)

292. С.А. Булгакова, Л.М.Мазанова, В.В.Семенов, Ю.Д.Семчиков. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **43**, 1293 (2001)
293. С.А.Жильцов, С.А.Булгакова, Ю.Д.Семчиков, Ю.Н.Мерекина, А.О.Чеботарев, В.В.Семенов. *Вестн. ННГУ. Сер. Химия*, **57** (2006)
294. S.A.Bulgakova, L.M.Mazanov, V.V.Semenov, Yu.D.Semchikov. *Eur. Polym. J.*, **43**, 644 (2007)
295. В.В.Семенов, Н.Ф.Черепенникова. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **37**, 1990 (1995)
296. Н.Б.Беспалова, А.В.Попов, М.А.Бовина, О.В.Кузьмин, В.М.Вдовин. *Журн. общ. химии*, **57**, 2777 (1987)
297. W.P.Neumann. *Synthesis*, 665 (1987)
298. K.Jurgen, B.Giese. *Synlett*, 91 (1990)
299. C.Chatgililoglu. *Chem. Rev.*, **95**, 1229 (1995)
300. H.Bürger, W.Kilian. *J. Organomet. Chem.*, **18**, 299 (1969)
301. Г.И.Болестова, Н.В.Шевченко, З.Н.Парнес, М.Е.Вольпин. *Журн. орг. химии*, **26**, 2565 (1990)
302. A.G.Hortmann, J.Y.Koo, C.C.Yu. *J. Org. Chem.*, **43**, 2289 (1978)
303. D.K.Myers, L.D.Quin. *J. Org. Chem.*, **36**, 1285 (1971)
304. K.Naumann, G.Zon, K.Mislow. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7012 (1969)
305. K.E.De Bruin, G.Zon, K.Naumann, K.Mislow. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7027 (1969)
306. G.Zon, K.E.De Bruin, K.Naumann, K.Mislow. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7023 (1969)
307. H.Sohn, R.M.Calhoun, M.J.Sailor, W.C.Trogler. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2104 (2001)
308. H.Sohn, M.J.Sailor, D.Magde, W.C.Trogler. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3821 (2003)
309. A.Saxena, M.Fujiki, R.Rai, G.Kwak. *Chem. Mater.*, **17**, 2181 (2005)
310. Н.Н.Герасименко, Ю.Н.Пархоменко. *Кремний — материал нанoeлектроники*. Техносфера, Москва, 2007
311. *Аморфный кремний и родственные материалы*. (Под ред. Х.Фришце). Мир, Москва, 1991
312. Е.П.Белов, Е.Н.Лебедев, Ю.П.Григораш, А.И.Горбунов, И.Н.Литвиненко. *Моноцилан в технологии полупроводниковых материалов. Обзорная информация НИИТЭХИМ*. (Сер. «Элементоорганические соединения и их применение»). НИИТЭХИМ, Москва, 1989
313. Y.Ashida, Y.Mishima, M.Hirose, Y.Osaka, K.Kojima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L129 (1984)
314. Y.Mishima, Y.Ashida, M.Hirose. *J. Non-Cryst. Solid*, **59–60**, 707 (1983)
315. A.Yamada, M.Kanagai, K.Takahashi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 1568 (1985)
316. H.Hirayama, T.Tatsumi, N.Aizaki. *J. Cryst. Growth*, **95**, 476 (1989)
317. J.S.John, J.L.Coffer, Y.Chen, R.F.Pinizzotto. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1888 (1999)
318. А.А.Онищук, В.Н.Панфилов. *Успехи химии*, **70**, 368 (2001) [*Russ. Chem. Rev.*, **70**, 321 (2001)]
319. Н.С.Полуэктов, Л.И.Кононенко, Н.П.Ефрюшина, С.В.Бельтюкова. *Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов*. Наукова Думка, Киев, 1989
320. О.Е.Наний. *Lightwave. Rus. Ed.*, (1), 48 (2003)
321. Р.Хансперджер. *Интегральная оптика. Теория и технология*. Мир, Москва, 1985
322. S.Yajima, J.Hayashi, M.Omori. *Chem. Lett.*, 931 (1975)
323. Y.Hasegawa, K.Okamura. *J. Mater. Sci.*, **18**, 3633 (1983)
324. Н.Т.Кузнецов, В.Г.Севастьянов, Е.П.Симоненко. *Рос. хим. журн.*, **53**, 116, (2009)
325. S.Yajima, T.Shishido, K.Okamura. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 1060 (1977)
326. M.Birot, J.-P.Pillot, J.Dunogues. *Chem. Rev.*, **95**, 1443 (1995)
327. С.П.Губин, А.М.Цирлин, Н.А.Попова, Е.К.Флорина, Э.М.Мороз. *Неорг. матер.*, **37**, 1317 (2001)
328. А.М.Тсирлин, Г.И.Шчербакова, Е.К.Флорина, Н.А.Попова, С.П.Губин, Е.М.Мороз, R.Riedel, E.Kroke, M.Steen. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 2577 (2002)
329. Н.А.Попова, Н.Н.Молоткова, М.Г.Кузнецова, Т.В.Кириллова, А.М.Цирлин, Л.Л.Борисенко. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **46**, 963 (2004)
330. Пат. 2258715 РФ; *Бюл. изобрет.*, (23), 137 (2005)
331. П.А.Стороженко, А.М.Цирлин, С.П.Губин, Ш.Л.Гусейнов, Е.К.Флорина, Г.И.Щербакова, Б.И.Шемаев, Е.А.Измайлова. *Мембраны. Сер. Критические технологии*, **4** (28), 68 (2005)
332. П.А.Стороженко, Г.И.Щербакова, А.М.Цирлин, Е.К.Флорина, Е.А.Измайлова, А.А.Савицкий, М.Г.Кузнецова, Т.М.Кузнецова, И.В.Столярова, Г.Ю.Юрков, С.П.Губин. *Неорг. матер.*, **42**, 1269 (2006)
333. П.А.Стороженко, Г.И.Щербакова, А.М.Цирлин, Е.К.Флорина, И.А.Мацкевич, А.Е.Чернышев, А.С.Муркина, М.С.Варфоломеев, С.П.Губин, Г.Ю.Юрков. *Нанотехника*, **2**(14), 25 (2008)
334. Пат. 2285702 РФ; *РЖХим.*, (5), 24 (2007)
335. М.М.Левицкий, Б.Г.Завин. *Вестн. РАН*, **74**, 1106 (2004)
336. F.S.Kipping. *J. Chem. Soc.*, **125**, 2291 (1924)

PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS OF OLIGOMERIC AND POLYMERIC ORGANOSILANES

V.V.Semenov

G.A.Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences
49, Ul. Tropinina, 603950 Nizhnii Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831)462–7497

The works dealing with preparation methods, properties and applications of oligomeric and polymeric organosilanes are surveyed. The industrial sources and the processes that underlie the laboratory synthesis of these compounds are analyzed. Characteristics of the silicon–silicon σ -bond and the electronic interactions in oligoorganosilanes are discussed. The physicochemical properties of oligomeric and polymeric organosilanes and both existing and prospective applications are considered.

Bibliography — 336 references.

Received 8th October 2009