

# СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ В НЕОБЫЧНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Ю. И. БАУКОВ

Российский государственный медицинский университет, Москва

## SILICON COMPOUNDS IN UNUSUAL COORDINATION STATES

Yu. I. BAUKOV

*We discuss the tricoordinated organosilicon compounds containing doubly-bonded silicon, which have been intensively studied during the last thirty years. Their stability and reactivity differs greatly from these of the derivatives of tetracoordinated silicon and corresponding carbon analogs, including short-lived intermediates and rather stable compounds.*

*Рассмотрены интенсивно исследуемые в последние три десятилетия органические соединения трехкоординированного кремния, содержащие двоевязанный атом кремния. Их стабильность и реакционная способность существенно отличаются от производных четырехкоординированного кремния и соответствующих углеродных аналогов, захватывая область от короткоживущих промежуточных соединений до весьма стабильных веществ.*

## ВВЕДЕНИЕ

Поразительное отличие химии углерода и кремния, ближайших соседей по Периодической системе, многие годы вызывает удивление исследователей, служа мощным стимулом для изучения кремнийсодержащих веществ. Следствием большего размера атомов кремния по сравнению с углеродом и его меньшей электроотрицательности являются более низкие барьеры вращения и большая полярность большинства связей кремний–элемент, меньшая энергия его  $\pi$ -связей, а также способность к образованию устойчивых соединений с повышенным координационным числом:

Связь	C–C	C <sup>δ+</sup> –Si <sup>δ-</sup>	Si–Si
Длина связи, Å	1,54	1,90	2,34

Сравнение соединений кремния и углерода свидетельствует о том, что об определенном (при этом весьма ограниченном) сходстве между ними можно говорить, лишь когда координационные числа Si и C равны четырем. При более низких координационных числах гораздо стабильнее соединения углерода, при более высоких – кремния.

Координационное число	2	3	4	5	6
Соединения углерода	$\text{—C}\equiv$	$\text{>C=}$	$\text{>C<}$	$\text{>C—}$	$\text{>C—}$
Соединения кремния	$\text{—Si}\equiv$	$\text{>Si=}$	$\text{>Si<}$	$\text{>Si—}$	$\text{>Si—}$
	крайне нестабильны	крайне нестабильны	Определенное сходство	крайне нестабильны	стабильны

Координационное число четыре присуще подавляющему большинству изученных к настоящему времени устойчивых кремнийсодержащих веществ. К таким соединениям, в частности, относятся нашедшие большое



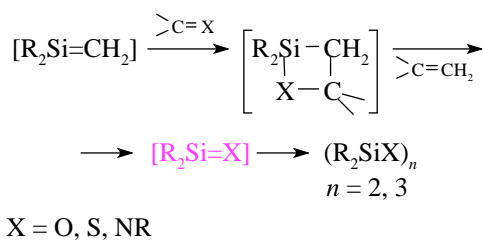
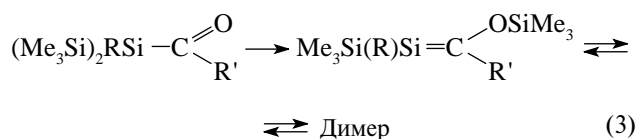


Схема 2

### ОТНОСИТЕЛЬНО СТАБИЛЬНЫЕ СИЛЕНЫ И ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЬЮ Si=C

Еще более возрос интерес к соединениям с кратными связями кремния после 1981 года, когда стало известно о первых твердых, относительно стабильных при отсутствии воздуха силенах  $(Me_3Si)_2Si=C(OSiMe_3)Ad$  ( $Ad = 1$ -адамантил) и дисиленах  $(Mes)_2Si=Si(Mes)_2$  ( $Mes = 2,4,6$ -триметилфенил) [2]. Уже к 1985 году появилось более 400 публикаций, посвященных соединениям двоев связанного кремния. К настоящему времени синтезированы достаточно устойчивые представители и таких весьма экзотических соединений со связями Si=C, как 1-силаалены,  $R_2Si=C=CR'_2$ , и силаароматические соединения, например производные 2-силанафталина, а также силааналоги пятичленных ароматических гетероциклов (фурана, пиррола и тиофена), так называемые силолы.

Из всех типов соединений двоев связанного кремния силены к настоящему времени наиболее изучены [1, 2], поэтому рассмотрим их более подробно. Один из общих подходов к силенам основан на фотолитической или термической изомеризации ацилполисиланов (реакция (3)). При этом фотолитический метод предпочтительнее, так как реакция протекает в более мягких условиях:



$R = SiMe_3, Mes; R' = Me, Et, i-Pr, t-Bu, CH_2Ph, Ph, Mes, Ad$

Устойчивость целевых продуктов в реакции (3) определяется природой радикалов при кремнии и углероде ( $R$  и  $R'$ ). При  $R = SiMe_3$ , а  $R' = Me, Et, i-Pr, CH_2Ph, Ph$  образующиеся силены неустойчивы и сразу димеризуются по типу “голова к голове”. При наличии более объемистых заместителей при углероде ( $R' = t-Bu, Mes$ ) силены несколько более стабильны, их димеризация протекает медленнее, и они могут быть охарактеризо-

ваны методом спектроскопии ЯМР. Наиболее устойчивый продукт выделен в случае  $R = Mes$ , а  $R' = Ad$ . Этот силен длительное время стабилен в растворах при комнатной температуре и выдерживает нагревание в течение нескольких часов при  $100^\circ C$ .

Другой широко используемый общий подход к образованию двойной связи кремний–углерод – 1,2-элиминирование соли  $MHal$  в соединениях типа  $R_2Si(Hal)C(M)(SiMe_3)_2$  ( $Hal = F, Br; M$  – чаще всего  $Li$  (схема 3)). Обычно элиминирование легко проходит в мягких условиях – при комнатной или более низких температурах ( $\Delta$ ) и может быть ускорено добавлением в реакционную смесь триметилхлорсилана или триметилсилилтрифлата (трифлат-трифторметансульфонат). На этой стадии силены обычно выделяют в виде аддуктов  $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMeR_2) \cdot D$  с донорным растворителем, использованным при приготовлении металлоорганического соединения, галогенид-ионом, присутствующим в реакционной смеси, или азотистым основанием. При отсутствии доноров или их удалении высокорекреакционноспособные силены димеризуются, но некоторые более стабильные, в частности  $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMeBu-t_2)$ , могут быть выделены в индивидуальном виде:

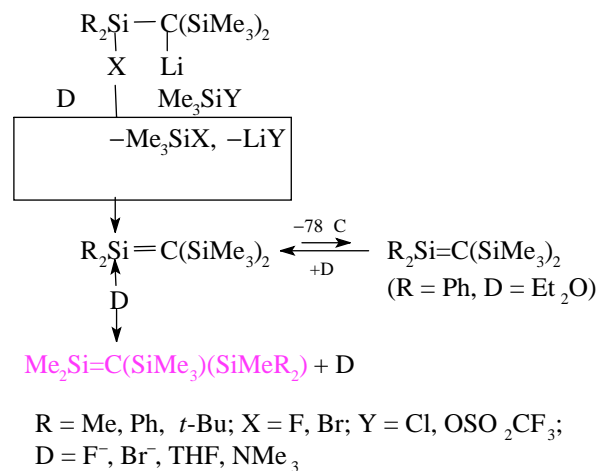


Схема 3

Отметим важную особенность данного метода. Образование силенов сопровождается 1,3-миграцией органических групп между атомами кремния, протекающей в чрезвычайно мягких условиях. В результате метильные группы всегда оказываются у двоев связанного атома Si.

Большинство силенов, генерированных при отсутствии перехватчиков, претерпевают межмолекулярные превращения, обычно димеризацию по типу “голова к хвосту”, хотя некоторые димеризуются по типу “голова к голове”. При увеличении числа объемистых

заместителей у двойной связи силенов их стабильность возрастает и соответственно уменьшается склонность к димеризации. Некоторые из них устойчивы в течение длительного времени в растворе или твердом состоянии, что обусловлено их кинетической стабилизацией за счет введения объемных заместителей, и с ними можно работать используя стандартные методы органической химии в запаянной вакуумированной аппаратуре. Однако из-за высокой реакционной способности силенов важно полностью устранить присутствие кислорода, протонсодержащих, а также хлорсодержащих растворителей, например этилового спирта или хлороформа, которые будут реагировать по двойной связи силенов.

В отличие от алкенов силены дают уже упоминавшиеся выше аддукты со слабыми основаниями Льюиса, такими, как простые эфиры, азотистые основания или галогенид-ионы. Это, несомненно, свидетельствует о наличии положительного заряда на атоме кремния и вместе с тем является удобным способом стабилизации высокорекционноспособных силенов. Так, нестабильный уже при  $-100^\circ\text{C}$  силен  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  дает аддукт с  $\text{Me}_3\text{N}$ , устойчивый при комнатной температуре.

### ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СИЛЕНОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

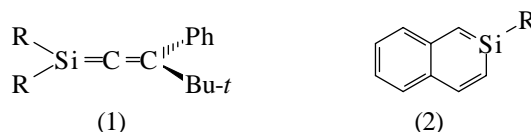
Квантово-химические расчеты и экспериментальные данные показывают, что простые силены планарны. Частота валентных колебаний сильно поляризованной двойной связи  $\text{Si}^{\delta+}=\text{C}^{\delta-}$  лежит около  $1000\text{ см}^{-1}$  ( $1620\text{--}1680\text{ см}^{-1}$  для обычной связи  $\text{C}=\text{C}$  в алкенах). Рассчитанная длина двойной связи кремний–углерод оказалась равной  $1,69\text{--}1,70\text{ \AA}$ . Напомним, длины обычных связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{Si}-\text{C}$  составляют  $1,34$  и  $1,90\text{ \AA}$  соответственно.

Строение стабильных соединений со связью  $\text{Si}=\text{C}$  и некоторых аддуктов силенов подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). В случае  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}(t\text{-Bu})_2$  он выполнен как для индивидуального вещества, так и для его комплекса с ТГФ [2]. Длина связи  $\text{Si}-\text{C}$  в этих соединениях составила  $1,702$  и  $1,747\text{ \AA}$  соответственно. Установлено, что ТГФ координирован с  $sp^2$ -гибридизованным атомом Si, что ведет к искажению его планарной структуры до близкой к тетраэдрической. Углеродный центр при этом остается плоским. Изучены и другие умеренно стабильные комплексы с этим и другими родственными силенами и найдено, что длина связи кремний–углерод увеличивается с возрастанием силы оснований Льюиса, то есть в следующем порядке:  $\text{ТГФ} < \text{Br}^- < \text{R}_3\text{N} < \text{F}^-$  [2]. Так, в аддукте  $\text{FMe}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}(t\text{-Bu})_2)[\text{Li}(12\text{-crown-4})_2]^+$  расстояние кремний–углерод составляет  $1,777\text{ \AA}$ . Атом углерода в этом аддукте по существу представляет со-

бой карбанионный центр, а выступающий в качестве противоиона ион лития стабилизирован за счет комплексообразования с краун-эфиром.

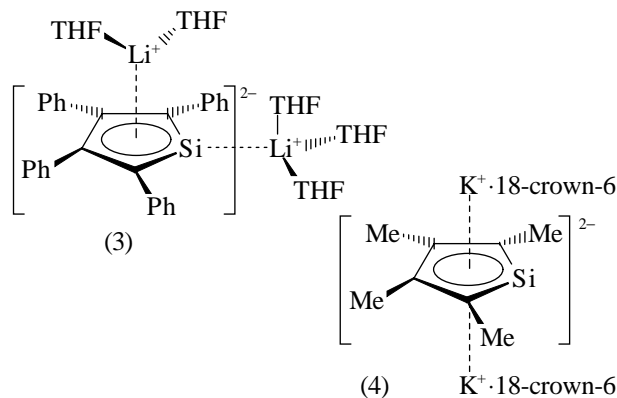
Значительно увеличена также длина связи  $\text{Si}=\text{C}$  в силене  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{Ad}$  ( $1,764\text{ \AA}$ ), что, видимо, связано с электронодонорным влиянием заместителя  $\text{Me}_3\text{Si}$  и особенно группы  $\text{OSiMe}_3$ . Молекула силена скручена примерно на  $16^\circ$ , что может быть обусловлено стерическими взаимодействиями с участием объемистых групп на концах двойной связи.

Методом РСА подтверждено строение стабильного 1-силааллена (1) (длина связи  $\text{Si}=\text{C}$  составляет в нем  $1,693\text{ \AA}$ ), а также производного 2-силафталина (2) [2]:



Атом кремния и связанные с ним атомы углерода в соединении (2) находятся в одной плоскости, что свидетельствует о делокализации  $\pi$ -электронов в 2-силафталиновом цикле.

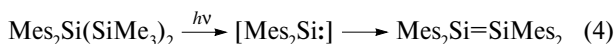
Совсем недавно методом РСА удалось исследовать комплексы дианионов силолов (3) и (4). Пятичленные силациклы в них планарны, а длины внутрициклических связей  $\text{C}-\text{C}$  близки, что указывает на существенное сопряжение в циклах:



Расстояния кремний–углерод лежат, однако, в обычном для одинарных связей  $\text{Si}-\text{C}$  интервале, что оставляет открытым вопрос об ароматичности анионов силолов. Исследования в этом направлении интенсивно продолжаются.

**Дисилены.** Наиболее очевидный путь к дисиленам, основанный на дегалогенировании дисиланов типа  $\text{R}_2\text{Si}(\text{X})\text{Si}(\text{X})\text{R}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) под действием щелочных металлов, приводит к анион-радикалам  $[\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2]^{\cdot-}$ , в некоторых случаях достаточно устойчивым в течение длительного времени, например при  $\text{R} = \text{Mes}$ . Общим

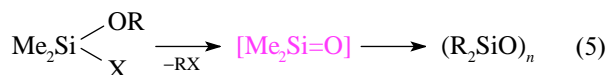
способом получения дисиленов служит димеризация синглетных силенилов  $R_2Si\cdot$ , нестабильных промежуточных частиц с двухвалентным атомом кремния, генерируемых различными способами, в частности флэш-пиролизом 1-метоксидисилана и 1,2-диметоксидисилана, термоллизом бензосиланорборнадиена, фотолизом трисилана, циклотрисиланов  $(R_2Si)_3$  и других соединений. Так, последним способом осуществлен синтез уже упоминавшегося нами первого изолированного в индивидуальном виде стабильного тетраметзилдисилена (уравнение 4):



По данным РСА, расстояние Si—Si в этом соединении (2,16 Å) оказалось на ~0,2 Å короче, чем в тетраметзилдисилане  $Me_2Si(H)Si(H)Me_2$ , что указывает на наличие в молекуле тетраметзилдисилена двойной связи. На основании теоретических исследований модельного дисилена  $H_2Si=SiH_2$  ее энергия оценивается приблизительно в 30 ккал/моль, что примерно вдвое меньше энергии  $\pi$ -связи в этилене.

По реакционной способности относительно стабильные дисилены существенно не отличаются от алкенов — для них также характерны реакции присоединения, которые протекают, как правило, в более мягких условиях, чем в случае алкенов.

**Силаноны и силанимины.** Гетероаналоги силенов — силаноны и силанимины — гораздо менее стабильны, и в большинстве случаев их промежуточное образование зафиксировано только при помощи соответствующих перехватчиков. Прежде всего это относится к силанонам, генерирование которых предполагается при внутримолекулярном элиминировании  $RX$  в соединениях, содержащих у кремния два геминальных реакционноспособных заместителя  $OR$  и  $X$ . Образующийся при этом короткоживущий силанон либо циклизуется в соответствующий олигосилоксан согласно, например, уравнению (5), либо внедряется в молекулу реагенталовушки или растворителя [3]:



Заметно более стабильны силанимины. Их комплексы с донорами, такими, как ТГФ, фторид-ионы и

другие, исследованы методом РСА. Удалось определить структуру и для одного индивидуального силанимина  $t-Bu_2Si=NSi(Bu-t)_3$ . Длина связи Si=N в этом соединении оказалась равной 1,568 Å, что совпадает с теоретически рассчитанной длиной данной связи в модельном силанимине  $H_2Si=NMe$  (1,569 Å) и приблизительно на 0,15 Å короче длины обычной одинарной связи Si—N.

К сожалению, в короткой статье мы не смогли остановиться на многих аспектах химии соединений трехкоординированного кремния. Отдельного рассмотрения, в частности, заслуживают силициенивые ионы  $R_3Si^+$ , гораздо менее устойчивые по сравнению с их углеродными аналогами, и проблема их стабилизации, а также уникальные комплексы металлов с двойной связью кремний—металл типа  $L_nM=Si <$ .

Подводя некоторые итоги, отметим, что соединения с двойными связями у кремния в настоящее время перестали быть эфемерными и кремнийорганическая химия, таким образом, по разнообразию химических структур в значительной степени приблизилась к органической химии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гусельников Л.Е., Наметкин Н.С., Вдовин В.М. Нестабильные кремниевые аналоги олефинов и кетонов // Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 1317–1335.
2. Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т., Воронков М.Г. Органические соединения кремния с нестандартными типами координации // Там же. 1989. Т. 58. С. 353–382.
3. Воронков М.Г. Реакция  $\alpha$ -элиминирования силанонов как путь формирования и деструкции силоксановых структур // Изв. АН. Сер. хим. 1998. С. 824–835.

Рецензент статьи Г.В. Лисичкин

\* \* \*

Юрий Иванович Бауков, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой общей и биоорганической химии Российского государственного медицинского университета. Автор открытия элементотропной таутомерии на примере германий- и оловосодержащих производных кетоенолов. Лауреат Государственной премии РФ. Область научных интересов — химия органических производных кремния, германия и олова. Автор учебника и 300 научных работ.