

УДК 541.574 : 547.245.1

НОВОЕ В ХИМИИ МЕТАЛЛСИЛИЛОВ  $M(SiR_3)_n$ 

*Э. Виберг, О. Штехер, Х. Я. Андрашек,  
Л. Крейцихлер, Э. Штауде\**

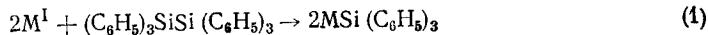
За последнее время резко увеличился объем исследований по химии силильных производных неметаллов. В то же время наши представления о металлсилилах еще крайне скучны. Так, сейчас известны силильные производные всех неметаллов, тогда как литература о металлсилилах ограничивается практически силильными соединениями щелочных металлов. Это тем более удивительно, что область элементо-моловых металлсилилов  $M(SiR_3)_n$  — металлоорганических соединений типа  $M(CR_3)_n$  ( $M$  — металл,  $R$  — водород и (или) органический радикал,  $n$  — валентность металла) — принадлежит к числу наиболее изучаемых и интереснейших разделов химии. Поэтому ниже сообщаются результаты, достигнутые в последние годы при исследованиях металлсилилов, которые привели к получению, помимо известных силильных производных щелочных металлов, также силильных соединений щелочноземельных металлов, цинка, ртути, алюминия и олова.

**A. ПЕРВАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  
О получении трифенилсilyльных соединений щелочных  
металлов в жидком аммиаке**

Гилман<sup>1</sup> сообщил в 1951 г. о получении трифенилсиликация расщеплением гексафенилдисилана калием (сплав K/Na) в эфире. Желто-коричневое соединение  $KSi(C_6H_5)_3$  было при этом получено в виде суспензии в эфире. Аналогично могут быть синтезированы трифенилсilyльные соединения рубидия и цезия, тогда как литий и натрий не расщепляют  $[(C_6H_5)_3Si]_2$  в эфире. При дальнейшем изучении реакции расщепления оказалось, что она сильно зависит от растворителя. Так, удается расщепить гексафенилдисилан литием и натрием в диметиловом эфире этиленгликоля с образованием  $LiSi(C_6H_5)_3$  и  $NaSi(C_6H_5)_3$  в виде растворов. Последние, однако, недостаточно стабильны (отщепление эфира) и должны использоваться непосредственно после получения. Более устойчивы растворы, получающиеся при расщеплении гексафенилдисилана щелочными металлами в тетрагидрофуране.

Поскольку щелочные металлы легко растворимы в жидком аммиаке, напрашивалось его включение в круг применяемых растворителей, тем более, что в литературе на этот счет имелись лишь намеки.

Исследование показало, что гексафенилдисилан легко расщепляется в жидком аммиаке литием, натрием и калием:



Скорость расщепления увеличивается от лития к калию. Так, через 4 часа при  $-50^\circ$  конверсия гексафенилдисилана была в случае лития

\* Angew. Chem. 75, 516—524 (1963). Перев. с нем. С. Н. Борисова.

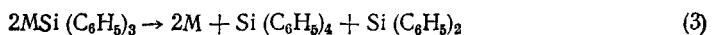
и натрия соответственно 60 и 70 %, тогда как с калием взаимодействие прошло нацело. Образовавшиеся металлсилилы  $MSi(C_6H_5)_3$  растворимы в жидким аммиаке; окраска раствора изменяется от желтой ( $M=Li$ ) до оранжевой ( $M=Na$ ) и коричнево-красной ( $M=K$ ).

Стойкость соединений  $MSi(C_6H_5)_3$  довольно велика, возрастая в ряду  $Li < Na < K$ , что установлено по реакции с *n*-бутилхлоридом:

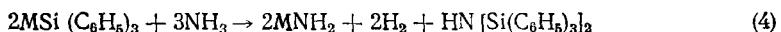


которая приводит к образованию трифенилбутилсилина с высоким выходом (в случае К-соединения — количественному) даже спустя час после получения раствора  $MSi(C_6H_5)_3$ .

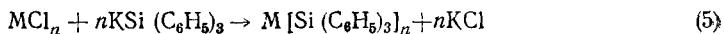
При попытке выделения  $MSi(C_6H_5)_3$  после испарения аммиака удалось получить только золотисто-желтый трифенилсиликалий. В то же время желтые твердые  $LiSi(C_6H_5)_3$  и  $NaSi(C_6H_5)_3$  при выделении частично диспропорционируют с элиминированием металла и образованием тетрафенилсилина и высокополимерных фенилсиланов  $(C_6H_5)_3Si[Si(C_6H_5)_2]_nSi(C_6H_5)_3$ :



а частично сольволизируются аммиаком с выделением водорода и образованием амида металла и гексафенилдисилазана:



Для дальнейших синтезов наиболее пригоден устойчивый раствор  $KSi(C_6H_5)_3$ , получающийся при действии К на гексафенилдисилиан в жидким аммиаке. Более детально изучались именно «двойные» реакции  $KSi(C_6H_5)_3$  с хлоридами металлов  $MCl_n$ , поскольку здесь ожидалось получение новых металлсилилов:

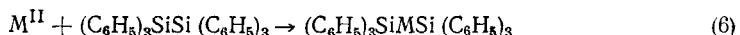


(см. разделы Б.1; Б.5 и В.2).

## Б. ВТОРАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

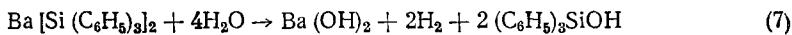
### 1. О трифенилсиильных соединениях щелочноземельных металлов

Суспензии щелочноземельных металлов — Ca, Sr, Ba не взаимодействуют с гексафенилдисилианом в среде тетрагидрофурана в течение нескольких дней. В то же время, по аналогии с реакцией (1), в жидким аммиаке происходит расщепление Si—Si связи с образованием ранее неизвестных силильных производных щелочноземельных металлов (схема 6):

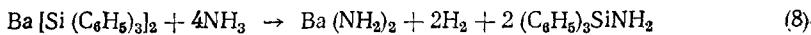


Скорость расщепления и устойчивость соединений к сольволизу увеличивается так же, как и в случае щелочных металлов (раздел А) с возрастанием атомного веса металла (т. е. с ростом «солеобразности» силила) в ряду  $Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$ . Скорость образования и стойкость к сольволизу силильных производных отдельных щелочноземельных металлов существенно ниже, чем силильных соединений щелочных металлов.  $Ca[Si(C_6H_5)_3]_2$  и  $Sr[Si(C_6H_5)_3]_2$  образуются настолько медленно и настолько быстро подвергаются аммонолизу, что после многочасовой

реакции большая часть  $[(C_6H_5)_3Si]_2$  (80—90%) остается неизмененной, а образующиеся в малом количестве  $M[Si(C_6H_5)_3]_2$  удается получить только в виде продуктов сольволиза. Напротив,  $Ba[Si(C_6H_5)_3]_2$  стоек к действию аммиака и, если избежать повышения температуры, может быть выделен из жидкого аммиака с очень хорошим выходом в виде оранжево-желтого вещества, нерастворимого в бензоле и растворимого в ТГФ (желтая окраска). Соединение восстанавливает  $AgNO_3$  до  $Ag$  и гидролизуется влажным метанолом по схеме (7).



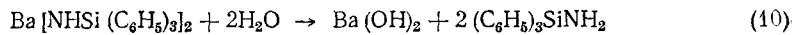
При нагревании до  $160^\circ$  происходит разложение с обугливанием вещества и образованием полифенилсиланов (например, декафенилтетрасирана — см. раздел В,1). Аммонолиз *бис*-(трифенилсилил)-бария приводит по аналогии с (7) к образованию амида бария и трифенилсилиламина:



Эти соединения взаимодействуют далее по схеме (9):



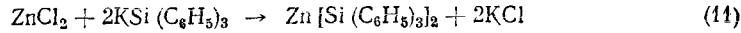
Соединение  $Ba[NHSi(C_6H_5)_3]_2$  — бесцветное вещество, вспыхивающее на воздухе и гидролизующееся при действии влажного метанола по схеме (10) с последующим переходом трифенилсилиламина в трифенилсиланол.



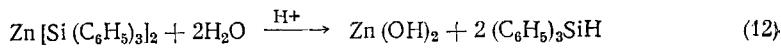
Соединение образует аммиакат и не восстанавливает  $AgNO_3$ .

## 2. О *бис*-(трифенилсилил)-цинке

Примером получения неизвестного металлоцила взаимодействием металлохлорида  $MCl_n$  с трифенилсилилкалием в жидким аммиаке по (5) была реакция между  $ZnCl_2$  и  $KSi(C_6H_5)_3$ . Если вводить постепенно безводный хлористый цинк в отсутствие воздуха и влаги в раствор  $KSi(C_6H_5)_3$  в жидким аммиаке (молярное отношение  $ZnCl_2$ :трифенилсилилкалий — 1 : 2), то происходит экзотермическая реакция, красно-коричневый раствор обесцвечивается и образуется желтоватый осадок. После удаления аммиака осадок можно разделить при помощи сухого бензола на  $KCl$  (нерастворим в бензоле) и  $Zn[Si(C_6H_5)_3]_2$  (растворим). После отгонки бензола остается  $Zn[Si(C_6H_5)_3]_2$  с выходом более 85% (в расчете на взятый гексафенилдисилен) — порошок цвета слоновой кости:

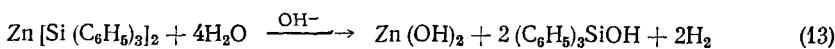


*Бис*-(трифенилсилил)-цинк — первое соединение со связью  $Zn-Si$  в бензольном растворе мономерен (по криоскопическому определению молекулярного веса), образует аммиакат, восстанавливает  $AgNO_3$  до  $Ag$  и легко гидролизуется кислотами и щелочами. При действии разбавленной соляной кислоты гидролиз идет по схеме:

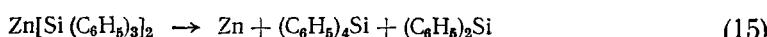
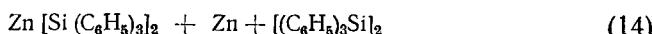


Дальнейшая обработка спиртовой калиевой щелочью вызывает выделение водорода (2 моля на 1 моль *бис*-(трифенилсилил)-цинка) с об-

разованием трифенилсиланола или продукта его ангидроконденсации — гексафенилдисилоксана:

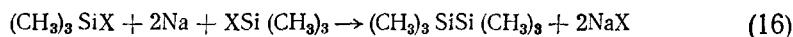


При нагревании выше 105° *бис*-(трифенилсилил)-цинк разлагается с выделением металлического цинка. Вопреки ожиданиям, наряду с металлом образуется не гексафенилдисилан, а смесь тетрафенилсилана и высших полифенилсиланов. Очевидно, при «термолизе»  $\text{Zn}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  подобно *бис*-(трифенилсилил)-барнию также диспропорционирует на тетрафенилсилан и дифенилсилен  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$ . Последний полимеризуется илс «насыщением» концов цепи группами  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}$ , переходя в полифен иланы  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (см. раздел B, 1):

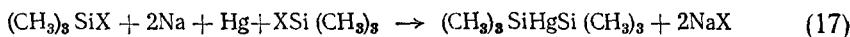


### 3. О *бис*-( trimетилсилил)-ртути

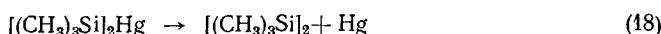
При исследовании возможности применения реакции Вюрца для синтеза органозамещенных дисиланов, было изучено также и действие жидкой амальгамы натрия на триметилгалогенсиланы  $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) для получения  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2$ :



Оказалось, что  $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$  реагирует при комнатной температуре с амальгамой натрия не по схеме (16), а взаимодействует исключительно со ртутью с образованием  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{Hg}$ :



Легко получающаяся таким путем (например при многодневном встряхивании жидкого триметилбромсилана с  $\text{Na}/\text{Hg}$ ) *бис*-(trimетилсилил)-ртуть образует красивые, сильно преломляющие свет желтые кристаллы, сублимирующиеся в глубоком вакууме при 60° без разложения, но плавящиеся с разложением при 102—104°. При 70° давление паров ~1 мм (начало разложения). Соединение растворимо в эфире, ТГФ, бензоле, *n*-гексане и сероуглероде, так же, как и исходные  $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$  и продукт разложения (см. ниже) —  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2$ . Молекулярный вес в эфире соответствует мономерной форме. В ИК спектре ( $\text{CsBr}$ ) при 318  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается очень сильное поглощение, что, видимо, можно принять за полосу Si—Hg. С цинком  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  взаимодействует при высокой температуре с выделением диметилртути, а не с обменом ртути на цинк и образованием *бис*-(trimетилсилил)-цинка. При 24-часовом нагревании при 100—160° *бис*-(trimетилсилил)-ртуть количественно распадается по схеме:

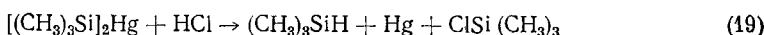


Эту реакцию можно использовать для анализа соединения, поскольку гексаметилдисилан и ртуть — единственные продукты распада — легко количественно определяются. При облучении разложение проходит в эфире за несколько дней при комнатной температуре.

Результат сложения уравнений (17) и (18) в принципе соответствует первоначальной цели — синтезу Вюрца (16), который, следовательно,

протекает с амальгамой натрия в качестве галогенотнимающего агента и промежуточным образованием стабильного при комнатной температуре соединения ртути.

С  $\text{HCl}$  бис-(треметилсилил)-ртуть реагирует с выделением металла:



Эта реакция также может служить методом анализа соединения.

Бис-(треметилсилил)-ртуть обогащает класс металлсилилов  $M(\text{SiR}_3)$  интересным соединением, которое не только является пока первым изолированным веществом со связью  $\text{Si}-\text{Hg}$ , но также и первым примером летучего (сублимитирующегося) метилсилила. Соединение  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{Hg}$  более устойчиво, чем его элемент-гомолог — ди-третибутилртуть, которая разлагается с выделением металла уже при  $40^\circ$ .

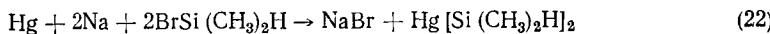
#### 4. К вопросу об образовании и распаде соединений типа $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}_n]_2$

В разделе Б,3 уже указывалось, что при взаимодействии триметилбромсилина с жидким амальгамой натрия при комнатной температуре получается бис-(треметилсилил)-ртуть (схема 17), которая может быть отделена от одновременно образующегося бромистого натрия сублимацией при  $60^\circ$  в глубоком вакууме, а выше  $70^\circ$  начинает распадаться по схеме (18). С другой стороны, по Штоку и Сомиески<sup>2</sup>, аналогичная реакция  $\text{H}_3\text{SiCl}$  с  $\text{Na}/\text{Hg}$ , в ходе которой не удалось зафиксировать образования промежуточного соединения  $\text{Hg}(\text{SiH}_3)_2$ , приводит к получению не дисилана, а продуктов его диспропорционирования  $\text{SiH}_4$  и  $(\text{SiH}_2)_x$ ; кроме того образуется небольшое количество  $(\text{SiH})_x$ :



Поэтому было интересно проверить возможность выделения и изучить разложение продуктов частичного метилирования —  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_2$  и  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2]_2$ , которые могут получаться при взаимодействии бис-(треметилсилил)-ртути и бис-силилртути. Для этого следовало синтезировать до сих пор неизвестные силилбромиды  $(\text{CH}_3)_2\text{SiHBr}$  и  $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Br}$  и ввести их в реакцию с амальгамой натрия. Синтез удалось провести путем частичного бромирования  $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$  и, соответственно,  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  при комнатной температуре  $\text{HBr}$  в присутствии  $\text{AlBr}_3$ . Взаимодействие с  $\text{Na}/\text{Hg}$  привело к следующим результатам:

1. *Взаимодействие  $\text{Na}/\text{Hg}$  с  $(\text{CH}_3)_2\text{SiHBr}$ .* При встряхивании в течение суток жидкого диметилбромсилина\* с жидким амальгамой натрия при комнатной температуре образуется бис-(диметилсилил)-ртуть:



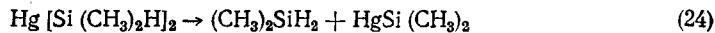
Это соединение не было выделено, так как оно крайне неустойчиво и распадается уже в процессе получения. С большим трудом удалось установить, что распад идет по двум направлениям:

\* Бесцветная, подвижная, мономерная в парах, дымящая на воздухе жидкость, Плотность при  $0^\circ$  1,35  $\text{г}/\text{см}^3$ , точка замерзания  $-84^\circ$ , т. кип.  $57,7^\circ$   $\log P = -1640,6/T + 7,8383$ .

а) Меньшая часть ( $\sim \frac{1}{5}$ )  $Hg[Si(CH_3)_2H]_2$  превращается по аналогии с (18) в тетраметилдисилан, ранее в литературе не описанный \*:



б) Основная часть ( $\sim \frac{4}{5}$ ) образует с отщеплением диметилсилана диметилсилиленрутуть, которая распадается на  $Hg$  и  $Si(CH_3)_2$ , а отчасти переходит в полимерную форму  $[HgSi(CH_3)_2]$



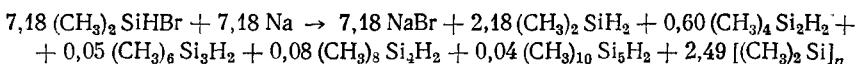
Уравнение (24) можно до некоторой степени рассматривать как диспропорционирование «первичной соли ртути»  $Hg[Si(CH_3)_2H]_2$  на «вторичную соль ртути»  $HgSi(CH_3)_2$  и «свободную кислоту»  $(CH_3)_2SiH_2$ . Подобное диспропорционирование известно в органической химии металлов.

Диметилсилен  $Si(CH_3)_2$  взаимодействует затем с  $H(CH_3)_2Si$  — группами бис-(диметилсилил)-рутти с образованием гексаметилтрисилана октаметилтетрасилана и декаметилпентасилана \*\*. Полимерную силиленрутуть, которую удалось также синтезировать из  $(CH_3)_2SiBr_2$  и  $Na/Hg$ , после отгонки всех летучих продуктов реакции с гексаном, бензолом или эфиром, можно экстрагировать из нелетучего остатка. После удаления растворителя остается оранжево-желтое высоковязкое масло, которое при облучении или нагревании выше  $60^\circ$  выделяет ртуть, превращаясь в полимерный диметилсилен — воскообразное бесцветное нелетучее вещество, растворимое в гексане, бензole и эфире:



При  $60^\circ$  масса начинает плавиться, при  $90^\circ$  в глубоком вакууме — медленно перегоняться, а при  $105^\circ$  образует прозрачный расплав. При бромировании наряду с диметилдибромдисиланом образуется ранее не известный тетраметилдибромдисилан \*\*\*.

В качестве примера количественных отношений между продуктами реакции ниже приводится баланс взаимодействия диметилбромдисилана с  $Na/Hg$  (ммоля);



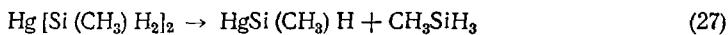
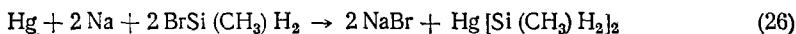
2. Взаимодействие  $Na/Hg$  с  $CH_3SiH_2Br$ . При взаимодействии амальгами натрия с метилбромдисиланом \*\*\*\* ожидавшийся первичный продукт —  $Hg[Si(CH_3)H]_2$  также не удалось изолировать, так как соединение неустойчиво и тотчас распадается. При этом в летучих продуктах диметилсилен не обнаруживается, а следовательно, распад в этом случае не идет по схеме, аналогичной (23). По (24) можно ожидать образования  $HgSi(CH_3)H$  и  $CH_3SiH_3$ :

\* Бесцветная, мономерная в парах жидкость, точка замерзания  $-92^\circ$ , т. кип.  $88^\circ$ , давление паров при  $0^\circ$   $21,8 \text{ мм}$ .

\*\*  $H(CH_3)_2SiSi(CH_3)_2Si(CH_3)_2H$ : бесцветная, мономерная в парах жидкость, точка замерзания  $-68^\circ$ , давление паров при  $0^\circ$   $2,2 \text{ мм}$ ;  $H(CH_3)_2Si[Si(CH_3)_2]_2Si(CH_3)_2H$  — бесцветные кристаллы, без заметного давления паров при  $0^\circ$ , в парах соединение мономерно;  $H(CH_3)_2Si[Si(CH_3)_2]_3Si(CH_3)_2H$  — нелетучее соединение. Все соединения ранее описаны не были.

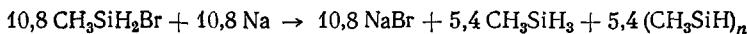
\*\*\* Бесцветные кристаллы, сублимируются в глубоком вакууме, в парах соединение мономерно, точка замерзания  $58^\circ$ .

\*\*\*\*  $CH_3SiI_2Br$ : бесцветная, подвижная, дымящая на воздухе, мономерная в парах жидкость, т. кип.  $32^\circ$ ,  $\log P = -1486,6/T + 7,7200$ . См. <sup>3</sup>.



Действительно, метилсилан составляет основную часть летучих продуктов, причем получается 0,5 моля  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  на 1 моль  $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Br}$ , что отвечает сумме уравнений (26) и (27). Вместо  $\text{HgSi}(\text{CH}_3)\text{H}$  по аналогии с (25) немедленно образуется продукт разложения —  $[\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}]_n$ . Степень полимеризации различна — продукт выделен частично в виде бесцветной летучей жидкости, частично в виде растворимого в гексане нелетучего масла, а частью как нерастворимое в гексане, нелетучее твердое вещество. При бромировании  $[\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}]_n$  наряду с  $\text{HBr}$  получается неописанный симм.-диметилтетрабромдисиан (бесцветные, сублимирующиеся в глубоком вакууме кристаллы, точка замерзания  $93^\circ$ , в парах вещество мономерно)\*.

Примером взаимодействия между  $\text{Na}/\text{Hg}$  и  $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Br}$  может служить следующее балансовое уравнение (числа даны в миллимолях):

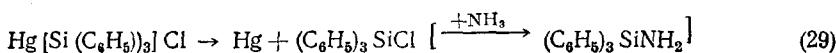
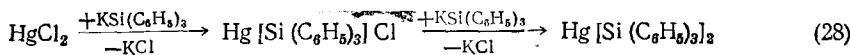


Результирующее уравнение взаимодействия  $\text{H}_3\text{SiCl}$  с  $\text{Na}/\text{Hg}$  [(20) + (21)] имеет сходный вид.

Принимая во внимание сказанное в разделе Б,3, получаем, что образующиеся первично из силилбромидов  $(\text{CH}_3)_n\text{SiH}_{3-n}\text{Br}$  и амальгамы натрия метилированные силильные соединения ртути  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{H}_{3-n}]_2$  ( $n = 1, 2, 3$ ) могут распадаться двумя путями: а) с образованием метилированных дисиланов  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{H}_{3-n}]_2$ ; б) с образованием продуктов диспропорционирования последних  $\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{H}_{4-n}$  и  $\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{H}_{2-n}$ . С увеличением числа метильных групп реакция направлена преимущественно по первому пути, а с уменьшением — по второму, так что наиболее метилированное соединение  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  дает исключительно  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2$ , а наиболее обедненное метильными группами соединение  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2]_2$  дает исключительно смесь  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{SiH}$ . В то же время в случае «промежуточного» соединения  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_2$  распад идет одновременно по обоим путям. Из производных ртути — первичных продуктов реакции — достаточно стабильны только полностью метилированные соединения:  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  в первом случае и  $\text{HgSi}(\text{CH}_3)_2$  — во втором.

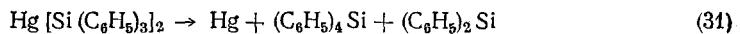
## 5. О получении *бис*-(трифенилсилил)-ртути

Подобно  $\text{ZnCl}_2$  (раздел Б, 2), удается осуществить взаимодействие двуххлористой ртути с трифенилсилилкалием в жидким аммиаке. При этом образуется нестойкое моносилильное производное и *бис*-(трифенилсилил)-ртуть, которая также в значительной степени распадается в процессе получения:



\* С помощью этого соединения, а также  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Br}_2$  закрыты пробелы в ряду дисиланов типа  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{Br}_{3-n}]_2$ , так что теперь известны все четыре члена этого ряда ( $n=0, 1, 2, 3$ ).

Таким образом, основными продуктами реакции являются трифенилсилиламин и гексафенилдисилан. Наряду с этим в небольшом количестве обнаруживается тетрафенилсиликон, что указывает на возможность разложения бис-(трифенилсиликон)-ртути по схеме (31) вместо (30) по аналогии с метилированными сильными соединениями ртути (см. раздел Б,4)

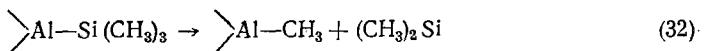


В незначительном количестве удается также выделить и нерастворившуюся бис-(трифенилсиликон)-ртуть — растворимое в бензole, чувствительное к действию света и воздуха желтое вещество. Его отделение от одновременно получающегося трифенилсилиламина представляет трудности из-за низкой температуры разложения сильного производного ( $55-60^\circ$ ) и сходной растворимости обоих соединений.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$  подобно  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  и в отличие от  $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  растворим в бензole, так что с помощью бензола бис-(трифенилсиликон)-ртуть можно отделить от  $\text{KCl}$ , ртути и гексафенилдисилана, но не от трифенилсилиламина.

## В. ТРЕТЬЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

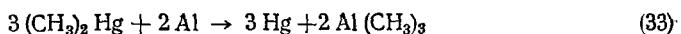
### 1. К вопросу о существовании *трис*-( trimethylsilyl)-алюминия

После того, как взаимодействием триметилсилилгалогенидов с амальгамой натрия впервые удалось получить бис-(trimethylsilyl)-ртуть, напрашивался синтез на основе этого соединения других металлоорганических, и в особенности *трис*-(trimethylsilyl)-алюминия, представлявшего особый интерес в связи со значением алюминийtrialкилов для полимеризации этилена. Для синтеза  $\text{Al}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  применялось, с одной стороны, взаимодействие бис-(trimethylsilyl)-ртуть с алюминием, а с другой стороны, — с соединениями  $\text{Al}-\text{H}$ . В обоих случаях оказалось, что группировка  $\text{Al}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  нестабильна и спонтанно превращается в группировку  $\text{Al}-\text{CH}_3$  с выделением  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ :



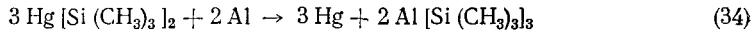
В этом обнаруживается существенное различие между химией углерода и кремния. По поведению в реакциях сходных металлоорганических соединений можно было ожидать при распаде *трис*-(trimethylsilyl)-алюминия образования  $\text{Al}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{H}$ ,  $\text{Al}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{H}_2$  и  $\text{AlH}_3$  наряду с «кремнийизобутиленом»  $\text{CH}_2=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  или «кремнийполизобутиленом»  $[-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n$ , так как изологичные *трет*-бутильпроизводные металлов склонны к отщеплению изобутилена и образованию гидридов металлов.

1. *Взаимодействие  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  с Al.* По данным Штхехера, при действии диметилртути на активированный алюминий происходит замена ртути на алюминий:



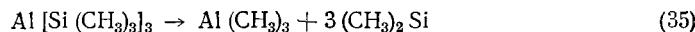
Реакция медленно идет уже при комнатной температуре, быстрее при нагревании до  $80^\circ$ . Поэтому, по аналогии, для получения желаемого

*трист-( trimетилсилил)-алюминия* вводили *бис-( trimетилсилил)-ртуть* в реакцию с избытком активированного Al:



Реакция начинается уже при  $60^\circ$ , но для достижения сравнительно быстрого взаимодействия (1—3 дня) следует применять нагревание до  $80^\circ$ , причем не удается избежать частичного разложения *бис-( trimетилсилил)-ртути* по схеме (18), которое начинается выше  $70^\circ$  (см. раздел Б,3). Конверсия *бис-( trimетилсилил)-ртути* количественная. Наряду с металлической ртутью получается бесцветная жидкость, которую можно разделить на летучую часть и нелетучие продукты. Летучие состоят из trimетилалюминия, гексаметилдисилен и небольшой доли октаметилтрисилен. Нелетучие (высоковязки, растворимы в бензоле и эфире) содержат наряду с октаметилтрисиленом также и декаметилтетрасилен.

Направление этой реакции было трудно объяснить. По-видимому, *бис-( trimетилсилил)-ртуть* взаимодействует с Al в соответствии со схемой (34); в известной степени она распадается на ртуть и гексаметилдисилен по (18). *Трист-( trimетилсилил)-алюминий*, однако, в условиях синтеза нестабилен и переходит в trimетилалюминий с выделением  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ :



В ряду элементномологических алюминиоорганических соединений можно наблюдать аналогичное превращение триалкилалюминия в trimетилалюминий и алкан. Так, триизобутилалюминий при  $200$ — $220^\circ$  в запаянной трубке по аналогии с (35) переходит в trimетилалюминий (который далее распадается) и пропен (который дает димер и полимеризуется)<sup>4</sup>.

Диметилсилен «насыщается»  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -группами *бис-( trimетилсилил)-ртути*, образуя высшие метилсилены  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_{2n}\text{CH}_3]$  ( $n=2, 3$ ). Вероятно, по аналогии с синтезом полиэтилена по Циглеру, промежуточное превращение  $(\text{CH}_3)_3\text{SiHgSi} \cdot (\text{CH}_3)_3$  в  $(\text{CH}_3)_3\text{SiHgSi}_2(\text{CH}_3)_5$  и  $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{HgSi}_2(\text{CH}_3)_5$ , при распаде которых с выделением ртути возникают обнаруженные полисилены  $\text{Si}_3(\text{CH}_3)_8$  и  $\text{Si}_4(\text{CH}_3)_{10}$ <sup>\*</sup>. То, что не образуются полисилены более сложные, чем  $\text{Si}_4(\text{CH}_3)_{10}$ , легко объяснить тем, что с возрастанием числа звеньев  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  в силилртути, соединение быстро становится настолько нестабильным, что распадается прежде, чем в молекулу могут войти новые группы  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ .

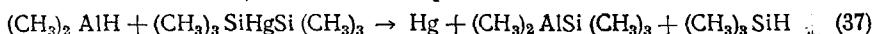
2. *Взаимодействие бис-( trimетилсилил)-ртути с соединениями типа  $>\text{Al}-\text{H}$ .* Так как взаимодействие  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  по схеме (34) начинает идти с достаточной скоростью при  $80^\circ$ , т. е. температуре, при которой термический распад *бис-( trimетилсилил)-ртути* по (18) уже заметен, а образующийся *трист-( trimетилсилил)-алюминий* разлагается по схеме (35), следовало найти возможность переноса trimетилсилильных группировок *бис-( trimетилсилил)-ртути* к алюминию уже при комнатной температуре. По такому пути могло бы идти взаимодействие *бис-( trimетилсилил)-ртути* с  $\text{AlH}_3$ :



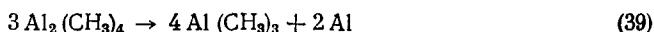
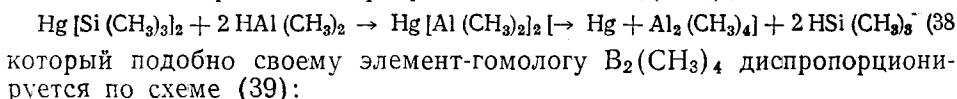
\* Эти, ранее не известные полиметилированные полисилены были после окончания данной работы синтезированы и другим путем<sup>5</sup>.

Чтобы реакция не усложнялась промежуточным образованием  $\text{Al}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{H}_2$  и  $\text{Al}[\text{CH}_3]_3\text{H}$ , применяли не  $\text{AlH}_3$ , а диметилалюминийгидрид, легко получаемый метилированием  $\text{AlH}_3$  (в форме литий-алюминийгидрида) триметилбором при комнатной температуре.

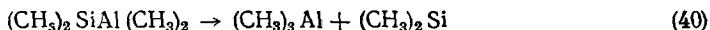
*Бис*-(триметилсилил)-ртуть и  $(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$  (молярное отношение 1 : 1) взаимодействуют при комнатной температуре в течение суток с выделением ртути и полной конверсией  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ . Реакция идет через промежуточный комплекс с образованием триметилсилана (моль на моль диметилалюминия) и диметилтриметилсилилалюминия:



В побочной реакции образуется немного  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_4$ :



Диметилтриметилсилилалюминий так же, как и *трист*-(триметилсилил)-алюминий (см. раздел B,1) нестойкий и распадается по аналогии с (35) по схеме:



Диметилсилен далее «насыщается» триметилсилильными группами (см. выше) и переходит в октаметилтрисилен и декаметилтетрасилен. В результате взаимодействия *бис*-(триметилсилил)-ртути с диметилалюминием по (37) с выделением  $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$  получается еще и смесь жидких продуктов, которую удается разделить при комнатной температуре на летучую часть (триметилалюминий) и нелетучие маслообразные продукты  $[\text{Si}_3(\text{CH}_3)_8 + \text{Si}_4(\text{CH}_3)_{10}]$ .

Гексаметилдисилен, естественно, здесь не обнаружен (в отличие от взаимодействия между *бис*-(триметилсилил)-ртутью и Al при 80°), так как при комнатной температуре  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  совершенно не претерпевает распада по схеме (18).

Из данных исследований вытекает, что алифатически замещенные алюминийтрисилены типа  $\text{Al}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  неустойчивы и уже при комнатной температуре спонтанно разлагаются:



На этом основании существование элемент-гомолога триметилалюминия  $\text{Al}(\text{SiH}_3)_3$  и вообще существование многих других металлсилилов  $\text{M}(\text{SiH}_3)_n$  представляется спорным. Последние, коль скоро они не являются солеобразовыми соединениями, склонны распадаться на металлгидрид и силен:



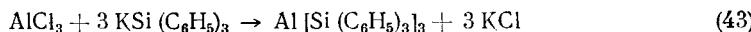
Действительно, в противоположность изобилию метильных соединений типа  $\text{M}(\text{CH}_3)_n$ , силеновые соединения  $\text{M}(\text{SiH}_3)_n$  представлены несравненно хуже\*.

## 2. К вопросу о существовании *трист*-(трифенилсилил)-алюминия

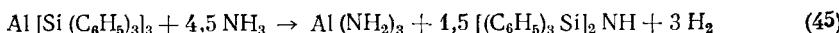
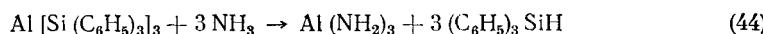
Для металлсилилов третьей главной группы можно еще ожидать большой способности к аммонолизу в жидким аммиаке, подобно соединениям первой и второй группы. Действительность подтверждает это

\* В качестве одного из немногочисленных примеров охарактеризованных металлсилилов  $\text{M}(\text{SiH}_3)_n$  приведем солеобразный  $\text{KSiH}_3^6$ , электронно-изостеричный тоже солеобразному и устойчивому  $\text{KBH}_4$ .

предположение. Если добавить хлористый алюминий в форме  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$  к раствору  $\text{KSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  в жидким аммиаке (молярное отношение  $\text{AlCl}_3 : \text{KSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 = 1 : 3$ ), то красно-коричневый раствор обесцвечивается и выпадает белый осадок. Получающийся после выпаривания растворителя твердый продукт оказывается смесью ( $\text{KCl}$ , трифенилсилина, гексафенилдисилазана и соединений с  $\text{Al}-\text{N}$ -связью. Хотя происходит «двойное» взаимодействие:



**трис-(трифенилсилил)-алюминий** сольволизируется до трифенилсилана или, сверх этого, до гексафенилдисилазана (см. А и Б):

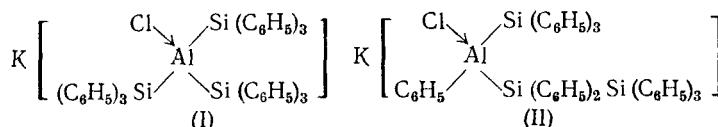


В форме  $(C_6H_5)_3SiH$  связывается примерно  $\frac{3}{4}$  внесенных с трифенилсиликалием групп  $(C_6H_5)_3Si$ , в форме гексафенилдисилазана — около  $\frac{1}{4}$ . Поэтому жидкий аммиак является неподходящей средой для получения *тристрифенилсилил*-алюминия. Все же этот опыт указывает на то, что  $(C_6H_5)_3Si$ -группы при взаимодействии  $AlCl_3$  с трифенилсиликалием, не изменяются, и что *тристрифенилсилил*-алюминий, в отличие от триметилсилилпроизводного (см. раздел В,1) не распадается спонтанно на трифенилалюминий и дифенилсилен.

Поэтому взаимодействие по схеме (43) было повторено при  $-20^\circ\text{C}$  в несольволизирующем растворителе — тетрагидрофуране (ТГФ). Если прибавлять по каплям тетрагидрофурановый раствор  $\text{KSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  в раствор  $\text{AlCl}_3$  в ТГФ при интенсивном перемешивании (молярное отношение  $\text{AlCl}_3 : \text{KSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 = 1 : 3$ ), то темно-коричневый раствор трифенилсиликатионов обесцвечивается и с количественной конверсией  $\text{AlCl}_3$  выпадает белый осадок  $\text{KCl}$ . Однако он образуется в заметно меньшем количестве ( $\sim 82\%$ ), чем следовало ожидать по схеме (43). Остальное количество  $\text{KCl}$  ( $\sim 18\%$ ) «растворено» в ТГФ. При отгонке растворителя остается желтоватый осадок, который с помощью бензоля можно разделить на две части — бесцветную нерастворимую (*A*) и желтоватую растворимую (*B*). *A* является соединением состава  $\text{KCl} \cdot \text{Al}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$  (выход  $>50\%$ ) и содержит весь «растворенный» в ТГФ  $\text{KCl}$ . Соединение, содержащее связи  $\text{Al}—\text{Si}$ , растворяется в ТГФ, плохо в эфире, имеет восстановывающие свойства (восстанавливает  $\text{AgNO}_3$  до  $\text{Ag}$ ) и выделяет водород при действии спиртового  $\text{KOH}$ . Совершенно неожиданно, количество образовавшегося при гидролизе  $\text{H}_2$  составляло только 2 моля на 1 моль  $\text{KCl} \cdot \text{Al}[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ , а не 3 моля, как ожидалось по схеме (46):

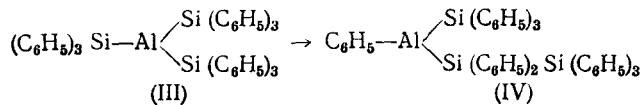


Этот результат удается легко истолковать, если приписать соединению структуру (II), а не (I):



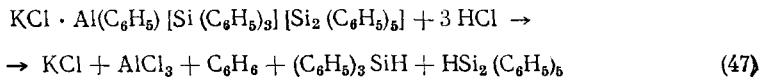
Образовавшийся по (43) *трис*-(трифенилсилил)-алюминий переходит в изомерную форму с переносом фенильной группы от кремния к алюми-

нию по аналогии с переходом метила в случае *тристрифтетил*-алюминия (раздел B,1):

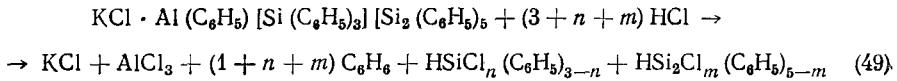
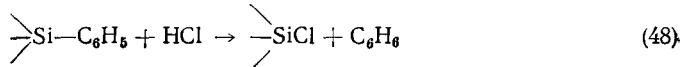


Изомер образует комплекс (II) с KCl. При гидролизе последнего, в соответствии с наличием только двух связей Si—Al, выделяется 2 моля водорода, так как Si—Si-связи в принятых условиях гидролитически не расщепляются.

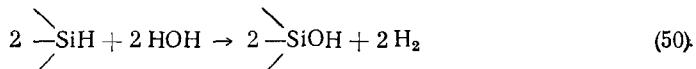
К интересным результатам привело взаимодействие соединения (II) с газообразным HCl. При этом образовался 1 моль AlCl<sub>3</sub>, а выделения H<sub>2</sub> не происходило, но в реакцию вошло не 3 моля HCl, как следовало ожидать по схеме (47) (расщепление одной связи Al—C и двух связей Al—Si), а значительно больше — 6 молей.



На каждый дополнительно использованный в реакции моль HCl образовался моль бензола (т. е. 4 моля, вместо одного по (47)). Отсюда вытекает, что HCl под катализитическим влиянием AlCl<sub>3</sub> может отрывать фенильные группы, связанные с кремнием с образованием фенилхлорсиланов (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiHCl и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiH<sub>2</sub>Cl:



Действительно удалось выделить фенилдихлорсилан из мазеобразных продуктов реакции после отгонки летучих при -20° в глубоком вакууме с последующим удалением из них бензола при -30°. Другие менее летучие фенилхлорсиланы остаются в кубе. При их обработке спиртовым раствором KOH выделяется 2 моля H<sub>2</sub> вследствие гидролитического расщепления Si—H-связей фенилхлорсиланов, образовавшихся по (49)



Растворимая в бензоле часть *Б* продуктов реакции AlCl<sub>3</sub> с KSi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> в ТГФ по (43) содержит по материальному балансу свободный от KCl *тристрифтетил*-алюминий. Отвечает ли этот продукт формуле (III) или изомеру (IV) исследовано не было.

Более вероятно первое предположение, так как если взять за основу структуру Al[Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>, то алюминий настолько экранирован тремя трифенилсилильными группами, что соединение должно быть свободным от KCl, тогда как изомерная форма (IV) способствует образованию комплекса с KCl.

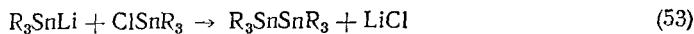
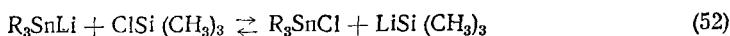
**Г. ЧЕТВЕРТАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ.  
О СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА  $R_3SnSi(CH_3)_3$  И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ  
СО СВЯЗЬМИ  $Sn-Si$**

**1. Станилсиланы (силилстанинаны) типа  $R_3SnSi(CH_3)_3$**

Для получения аналогичных этану станилсиланов (силилстанинанов)  $R_3SnSi(CH_3)_3$  осуществляли взаимодействие триметилхлорсилана с  $R_3SnLi$  ( $R = C_4H_9, C_6H_5$ ) в эфире при  $-20^\circ$ . При выделении  $LiCl$  с выходом 60—70% образуется  $(C_4H_9)_3SnSi(CH_3)_3$  (оранжево-желтая маслянистая жидкость с т. кип.  $94^\circ$  (1 мм) и  $(C_6H_5)_3SnSi(CH_3)_3$  (бесцветные кристаллы с т. плавл.  $119^\circ$ ):

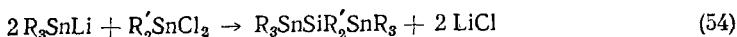


Если проводить реакцию (51) не при  $-20$ , а при  $+24^\circ$ , то выход станилсиланов (силилстанинанов) существенно снижается в связи с образованием дистаннанов  $R_3SnSnR_3$ . Так, при взаимодействии  $(C_6H_5)_3SnLi$  с  $ClSi(CH_3)_3$  в эфире при  $24^\circ$  получают только 23%  $(C_6H_5)_3SnSi(CH_3)_3$  и 54% гексафенилдистаннана (в расчете на взятый трифенилстаниллитий). При повышении температуры реакции конденсация по схеме (51) уступает место конкурирующей реакции обмена металл — галоген, способствующей, предположительно, формированию  $R_3SnSnR_3$ :



**2. Бис-(станил)-силаны типа  $R_3SnSiR'_2SnR_3$**

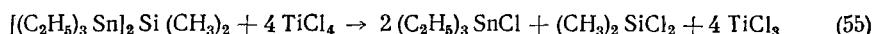
Аналоги пропана — соединения  $R_3SnSiR'_2SnR_3$  удается синтезировать по реакции типа (51) между триалкилолово-литиевым соединением  $R_3SnLi$  ( $R = C_2H_5, C_4H_9, C_6H_5$ ) и диалкилдихлорсиланом  $R'_2SiCl_2$  ( $R' = CH_3, C_6H_5$ ) в эфире при  $-20^\circ$ :



Таким образом были, например, получены соединения  $(C_2H_5)_3 \cdot SnSi(CH_3)_2Sn(C_2H_5)_3$  (бесцветная маслянистая жидкость с т. кип.  $135^\circ/1$  мм),  $(C_4H_9)_3SnSi(CH_3)_2Sn(C_4H_9)_3$  (бесцветная маслянистая жидкость, перегоняющаяся при  $154^\circ$  в глубоком вакууме),  $(C_6H_5)_3 \cdot SnSi(CH_3)_2Sn(C_6H_5)_3$  (бесцветные кристаллы, плавящиеся при  $172^\circ$ ) и  $(C_6H_5)_3SnSi(C_6H_5)_2Sn(C_6H_5)_3$  (бесцветные кристаллы, плавящиеся при  $199^\circ$ ). Выходы отдельных соединений были не особенно велики (15% для обоих Sn-алкилированных соединений и 30—35% для остальных, Sn-арилированных соединений). Это обусловливается аналогичной (52) реакцией обмена метил — галоген, которая ведет к образованию дистаннанов (25—30% при получении алкилпроизводных, 15—20% для арилпроизводных), и высших цепных Sn—Si и Si—Si соединений, стабильность которых уменьшается при увеличении длины цепей. При взаимодействии трибутилстаниллития с диметилдихлорсиланом и трифенилстаниллития с дифенилдихлорсиланом при комнатной температуре, как и в случае получения соединений  $R_3SnSiR_3$  с повышением температуры преобладает конкурирующая реакция образования  $(R_3Sn)_2$ . Соединения  $R_3SnSiR'_2SnR_3$  получаются в этих условиях в незначительном количестве, в противовес большому количеству

$R_3SnSnR_3$ . Так, при взаимодействии трибутилсилиллития с  $(CH_3)_2SiCl_2$  при комнатной температуре образуется 48%  $[(C_4H_9)_3Sn]_2$  в расчете на  $(C_4H_9)_3SnLi$ . Вторым продуктом реакции является тетрабутилстанинан (21%), который не был обнаружен при более низкой температуре реакции ( $-20^\circ$ ). Взаимодействие трифенилстаниллития с дифенилдихлорсиланом при комнатной температуре также приводит к образованию  $[(C_6H_5)_3Sn]_2$ , наряду с тетрафенилстанинаном.

Все полученные станилсиланы  $R_3SnSiR'_3$  и  $(R_3Sn)_2SiR'_2$  хорошо растворимы в неполярных растворителях типа бензола и мономерны в них, хуже растворяются в эфире и нерастворимы в спирте. Соединения имеют ковалентный характер и сравнительно стабильны к действию кислорода воздуха, в особенности пространственно-экранированные фенилпроизводные. Жидкие соединения (трибутилстанилтриметилсилан, *бис*-триэтилстанил-диметилсилан, *бис*-трибутилстанилдиметилсилан) имеют присущий многим соединениям олова запах. Примечательным свойством станилсиланов является их восстановливая способность, что между прочим может быть использовано для получения полимеризационно-активного  $TiCl_3$ . Если постепенно прибавлять к раствору *бис*-(триэтилстанил)-диметилсилана в толуоле при перемешивании в атмосфере азота толуольный раствор  $TiCl_4$  (молярное отношение силан :  $TiCl_4 = 1 : 2,5$ ), то в процессе экзотермической реакции выпадает коричневый осадок, принимающий после двухчасового нагревания в автоклаве при  $160^\circ$  коричнево-фиолетовую окраску (82% выход на  $TiCl_3$ ):



После основательной промывки толуолом и петролейным эфиром соединение в виде суспензии с  $(C_2H_5)_2AlCl$  в качестве сокатализатора в «синароле» (смесь углеводородов, кипящих в интервале  $180$ — $320^\circ$ ) легко полимеризует этилен (62 г полиэтилена на 10 ммолей  $TiCl_3$ ).

Если суммировать все описанные результаты, то уже на основании первых данных, полученных для элементов из I—IV групп Периодической системы, можно утверждать, что химия металлсилилов  $M(SiR_3)_n$  ни в коей мере не уступает по многообразию соединений и реакций химии элемент-гомологичных металлоорганических соединений  $M(CR_3)_n$  ( $R = H$  и/или органил), а исследователя ожидает богатый урожай. Дальнейшие исследования в области металлсилилов могли бы не только особенно обогатить теорию валентности, но и открыть различные пути их практического применения.

#### ЛИТЕРАТУРА \*

1. H. Gilman, T. C. Wu, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4031 (1951).
2. A. Stock, C. Somieski, Ber., **54**, 524 (1921).
3. E. A. V. Ebsworth, H. J. Emeleus, J. Chem. Soc., **1958**, 2150.
4. K. Ziegler, K. Nagel, W. Pfohl, Lieb. Ann., **629**, 210 (1960).
5. U. Graf zu Stolberg, Angew. Chem., **74**, 696 (1962).
6. M. Ring, A. M. Ritter, J. Am. Chem. Soc., **83**, 802 (1961).

\* Встречающиеся в тексте ссылки на дипломные работы и докторские диссертации авторов статьи не приведены в литературе ввиду практической недоступности этих источников (прим. перев.).