

УДК 547.245

## ОРГАНОСИЛТИАНЫ

*Мижирицкий М. Д., Рейхсфельд В. О.*

Обобщены и систематизированы данные по синтезу, физическим и химическим свойствам органосилтианов. Рассмотрены и оценены перспективы их практического использования.

Библиография — 215 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	803
II. Методы получения . . . . .	803
III. Физические свойства . . . . .	810
IV. Химические свойства . . . . .	813
V. Перспективы практического использования органосилтианов . . . . .	826

## I. ВВЕДЕНИЕ

Изучению методов синтеза, физических и химических свойств органосилтианов, а также исследованию возможности их практического применения посвящено много работ, до настоящего времени никем не обобщенных. Все более широкое использование органосилтианов в химии полимеров, в препаративном синтезе, накопление экспериментальных данных по методам их синтеза и свойствам вызывают необходимость систематизации имеющегося материала. В настоящем обзоре рассмотрены работы по синтезу, свойствам и применению органосилтианов, опубликованные до 1986 г.

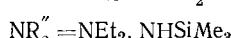
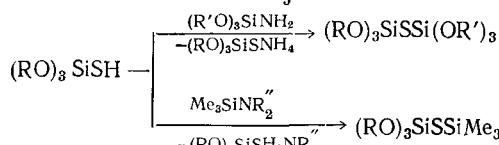
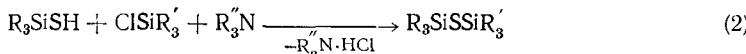
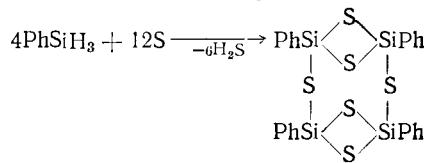
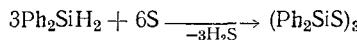
## II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

## 1. Взаимодействие кремнийорганических соединений с серой

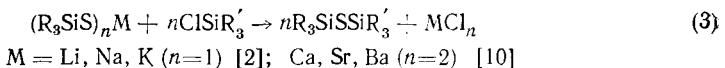
Простым и удобным методом получения органосилтианов является реакция внедрения серы в связь Si—H [1—5]. Образующиеся органосилантиолы при стоянии [6], нагревании [5], либо при обработке органохлорсиланами [7, 8] или органоаминосиланами [9] переходят в органосилтианы:



Ar = Ph; R = Me, Et, Pr, Ph



Вместо органосилантиолов в реакции (2) можно использовать триорганилсилантиолы щелочных и щелочно-земельных металлов [2, 10]:

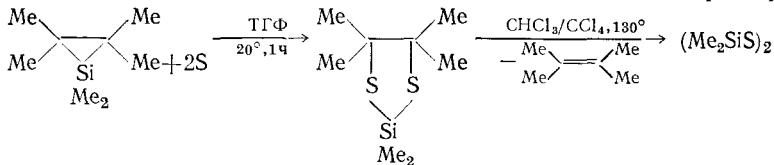


При высокой температуре сера внедряется также в связь Si—C. Например, из тетрабутилсилана при 240° образуется гексабутилдисилтиан [11]:



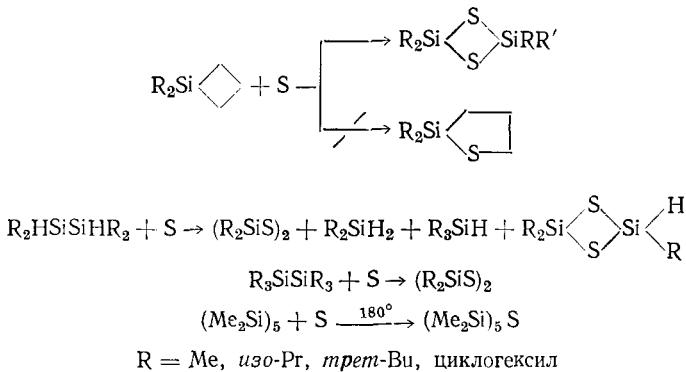
Аналогичная реакция наблюдается и с дисилилгидронафталинами [12].

Внедрение серы в напряженные кремнийсодержащие циклы протекает в значительно более мягких условиях (20°, 1—3 ч), например [13]:

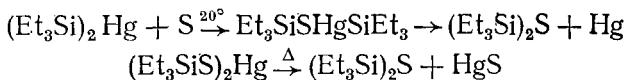


Образующийся продукт внедрения при повышенной температуре распадается на циклический силтиан и непредельный углеводород.

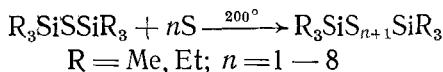
Циклосилтианы получены также при взаимодействии серы с диалкилсилациклогексаном [14] и с соединениями, содержащими Si—Si-связи [14, 15]:



Очень легко сера внедряется в связь Si—Hg; образующийся неустойчивый продукт внедрения распадается под влиянием УФ-облучения [16—18] или при нагревании [19]:

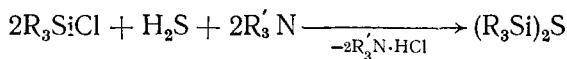


Наконец, сера может внедряться и непосредственно в связь Si—S, образуя органосилилсульфаны [20]:



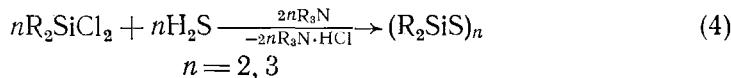
## 2. Реакции с сероводородом

Наиболее распространенным методом синтеза органосилтианов является тиолиз органохлорсиланов в среде растворителя в присутствии третичных аминов. Именно так были получены первые линейные [21—23] и циклические [24—26] силтианы:

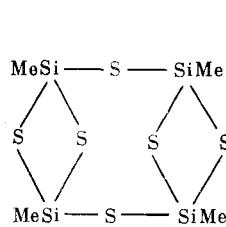
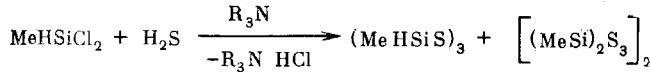


Триоргансиланы образуют по этой реакции гексаоргандисилтианы [21, 22, 27—32], причем если у атома кремния имеются заместители высокой электроотрицательности или большого объема, то, наряду с дисилтианами, были выделены также триоргансилантиолы. Переход от силантиолов или их солей к дисилтианам легко осуществляется по схемам (1) — (3).

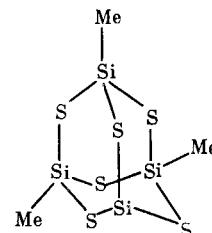
Взаимодействие диоргандигалогенсиланов с сероводородом по реакции (4) приводит к циклическим силтианам:



В случае метилдихлорсилана в продуктах реакции, наряду с триметилциклотрисилтианом, присутствует кристаллический  $[(MeSi)_2S_3]_2$  [33], которому приписываю строение (I) [31] либо (II) [34, 38]:

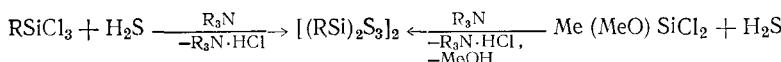


(I)

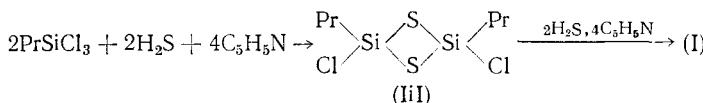


(II)

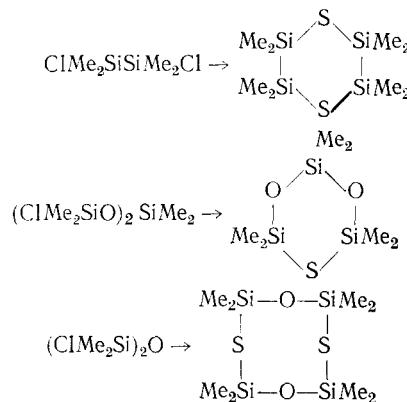
Продукты этого типа получены при взаимодействии  $H_2S$  с метил(метокси)дихлорсиланом или органотрихлорсиланами в присутствии акцепторов хлористого водорода [24, 31, 37, 39]:



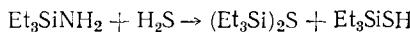
При недостатке третичного амина из реакционной смеси были выделены 1,3-дихлор-1,3-диалкилциклодисилтианы (III) [24], которые далее реагируют с сероводородом и амином, образуя  $[(RSi)_2S_3]_2$ , что является подтверждением структуры (I):



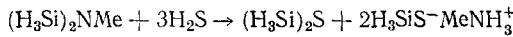
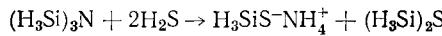
В реакцию тиолиза и сотиолиза вступают также различные органохлорсиланы и органосилоксаны. Это позволяет получить широкий ассортимент циклических продуктов [40—43], например:



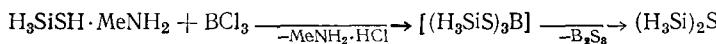
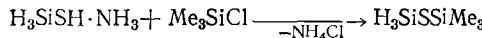
Реакция триэтил- и трипропилсиламинов, а также триэтил-N-(2-фенилэтил)силамина с сероводородом дает дисилтиан и небольшое количество силантиола [21, 44]:



тристриэтилсиламин поглощают  $\text{H}_2\text{S}$  при комнатной температуре и под давлением, образуя дисилтианы и аммонийные соли силантиолов [45, 46]:

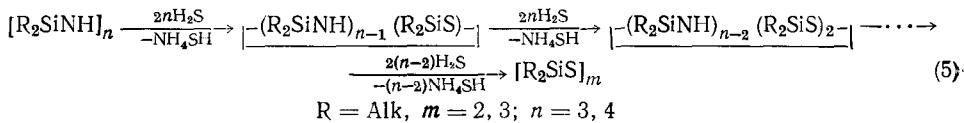


Обработка этих солей триметилхлорсиланом приводит к несимметричному триметилдисилтиану [45], а взаимодействие с  $\text{BCl}_3$  — к дисиллусульфиду [46]:

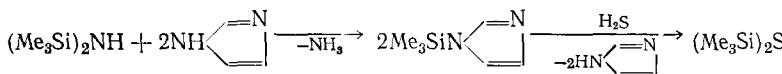


Гексаметилдисилазан и N-триметилсилалинил реагируют с сероводородом с трудом и образуют триметилсилантиол с выходом  $\sim 14\%$  [45].

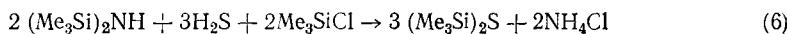
При температуре кипения органоциклосилазаны подвергаются медленному тиолизу с последовательным превращением силазановых групп в силтиановые [47, 48]:



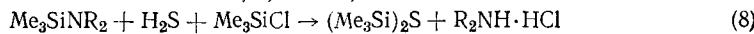
По данным работ [49—51] имидазол может служить эффективным катализатором тиолиза гексаметилдисилазана. Его катализитическое действие заключается в легком образовании N-триметилсилилимидазола, который далее силицирует сероводород [51]:



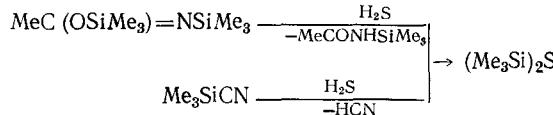
Другим путем интенсификации реакции (5) является совместный тиолиз  $\text{SiN}$ - и  $\text{SiCl}$ -содержащих соединений [52, 53]:



$n = 3, 4; \quad m = 2, 3$



Легко реагируют с сероводородом силиламиды карбоновых кислот [54] и триметилцианосилан [55], образуя с высоким выходом (86%) гексаметилдисилтиан:



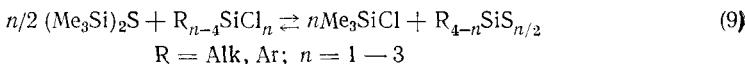
В заключение этого раздела следует упомянуть о методе получения дисилтиана действием электрического разряда на эквимолярную смесь  $\text{SiH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$  [56].

### 3. Реакции с гексаметилдисилтианом

Реакции (6) и (8) оказались весьма перспективными для синтеза линейных органосилтианов и, в частности, гексаметилдисилтиана, который получен хроматографически чистым с почти количественным выхо-

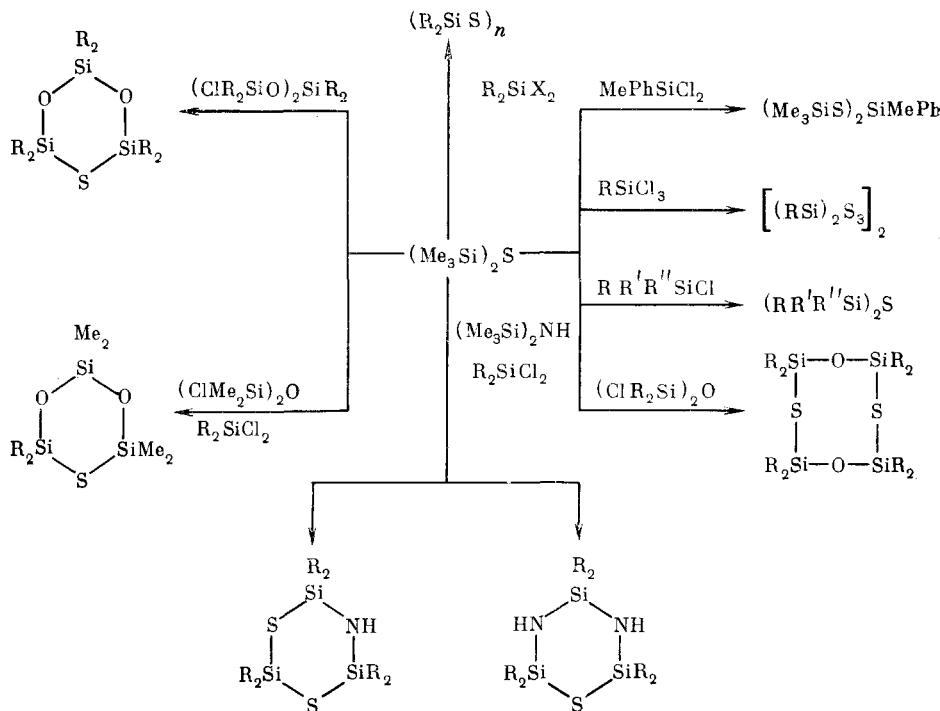
дом. Однако синтез циклических силтианов по схеме (7), несмотря на высокую активность исходных соединений, имеет существенный недостаток — образование в ряде случаев трудноразделимой смеси циклосилтианов и циклосилтиазанов.

В основу эффективного метода синтеза линейных и циклических органосилтианов, органосилтиазанов и органосилтиазанов положена реакция пересилирования гексаметилдисилтиана органохлорсиланами [57]:



Эта равновесная реакция идет с трудом даже при длительном нагревании (200—250°C). В присутствии же катализитических количеств аминов или ДМФА наблюдается значительное ее ускорение и в условиях непрерывного удаления триметилхлорсилана она протекает количественно.

Широкие синтетические возможности реакции (9) можно проиллюстрировать следующими примерами [57—62]:



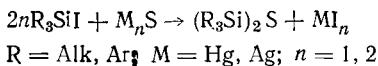
$\text{R} = \text{Alk, Ar}; \text{R}' = \text{OR, Alk, Ar}; \text{R}'' = \text{Alk, Ar}; \text{X} = \text{Cl, CN, NCS, Ac}$

Как видно из приведенных примеров, с помощью данного метода можно получить кремнийорганические соединения со связями  $\text{Si}-\text{S}-\text{Si}$  практически любой заданной структуры.

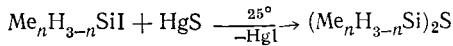
Расщепление циклосилтианов бифункциональными органосиланами предложено как способ получения полимерных органосилтианов [63]. Методом ЯМР изучено равновесие реакции между  $(\text{Me}_2\text{SiS})_3$  и  $\text{Me}_2\text{SiX}_2$ , где  $\text{X} = \text{Cl, Br, OMe, SMe}$  при 150 и 200°C, и показано, что оно сдвинуто в сторону образования циклических димеров и тримеров, а также коротких цепных молекул [64, 65].

#### 4. Взаимодействие с неорганическими сульфидами

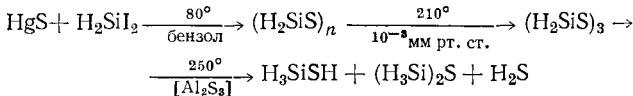
Общим методом синтеза органосилтианов является реакция органосиланов с сульфидами серебра [23, 24, 66—68] и ртути [68—77]:



Этой же реакцией удается получить Si—H-содержащие органосилитианы [76, 77]:



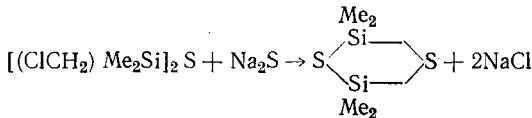
Взаимодействие сульфида ртути с диодисиланом приводит к образованию смеси олигомеров  $(H_2SiS)_n$ , содержащей в качестве главного компонента  $(H_2SiS)_3$ , выделить который из смеси невозможно вследствие его низкой термической стабильности. При выдерживании на свету ( $20^\circ$ , 8 дн) олигомеры переходят в резиноподобный полимер, деполимеризующийся при нагревании в вакууме с образованием трисилтиана. В отличие от своих алкильных гомологов, трисилтиан неустойчив и при комнатной температуре полимеризуется. В контакте с пемзой или сульфидом алюминия устойчивость его повышается и распад наступает лишь при  $250^\circ C$  [77]:



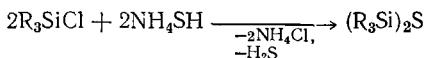
При пропускании (400°) паров триметилхлорсилана через расплав эвтектической смеси LiCl/KCl, содержащей 25% сульфида калия, был получен гексаметилдисилиан с выходом 81% [78, 79].

По данным работы [80] гексаметилдисилитиан также образуется при нагревании триметилхлорсилана с безводным сульфидом натрия в запаянной трубке.

Сульфид натрия может быть использован и для получения циклических силтианов, например [81]:

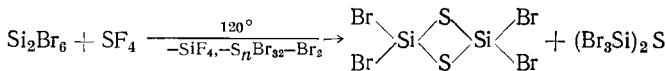


Органохлорсиланы энергично взаимодействуют с гидросульфидом аммония уже на холода, давая с высоким выходом (до 90%) органосилитианы [82]:



Наряду с целевыми продуктами в реакционной смеси присутствуют также Si—N-содержащие соединения, образовавшиеся вследствие протекания побочной реакции аммонолиза.

Взаимодействие дисиланов с тетрафторидом серы в принципе может быть положено в основу синтеза некоторых органосилтианов [83]:

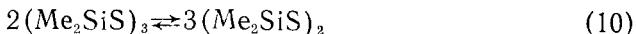


В качестве одного из продуктов реакции триметил(диметиламино)силана с пентасульфидом фосфора выделен гексаметилдисилтиан [84]:



## 5. Термические перегруппировки серусодержащих кремнийорганических соединений

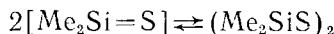
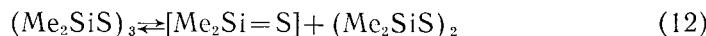
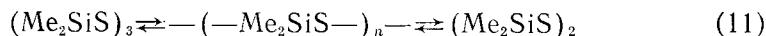
В результате перегонки при атмосферном давлении гексаметилциклотрисилитан перегруппированывается в циклический димер [36, 64, 85]:



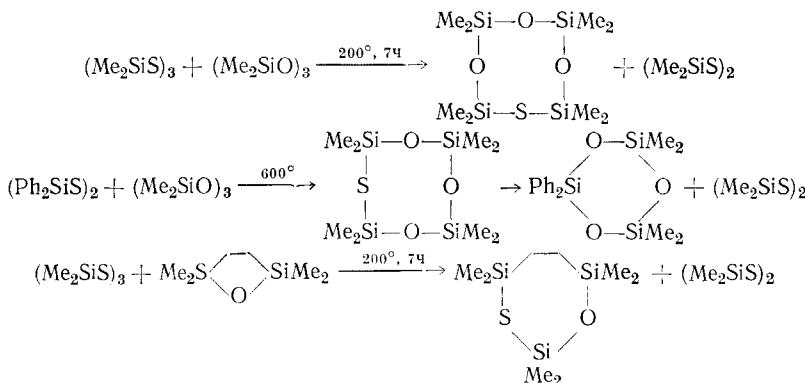
Изучение этого равновесия в растворе методом ПМР показало, что высокие температуры и сильное разбавление способствуют образованию кольца меньших размеров. Энергия напряжения кольца в циклическом димере составляет  $\sim 3$  ккал на мономерную единицу [86].

Аналогично ведут себя 2,4,6- trimетил-2,4,6-трифенилциклотрисилтиан [36] и гексафенилциклотрисилтиан [35].

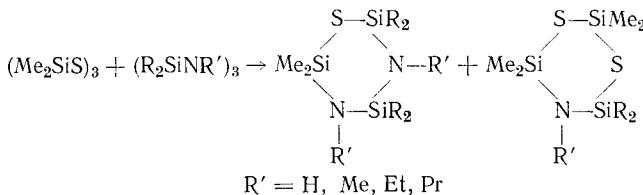
Наличие равновесия (10) объясняет несовпадение физических констант для некоторых циклосилтианов в работах многих авторов. Например, для гексафенилциклотрисилтиана приведены т. пл. 188—198° [35] и 191—193° [4]; у trimетилтрифенилциклотрисилтиана также оказались две температуры плавления: 109° [59] и 112,5—114° [87]. Предполагается, что превращение (10) может осуществляться через стадию образования либо силтиановых олигомеров [64, 65, 67], либо неустойчивой промежуточной частицы  $[R_2Si=S]$  [88]:



Доказательства равновесия (11) приведены в работах [63, 65, 77], а для подтверждения схемы (12) были осуществлены реакции циклосилтианов с гексаметилциклотрисилоксаном или 1,1,3,3-тетраметил-2-окса-1,3-дисилацикlopентаном, которые выступают в качестве «ловушек» для  $[Me_2Si=S]$ . Действительно, при нагревании этих реагентов образуются циклосилтиаксаны и циклодисилтиан [88—90]:

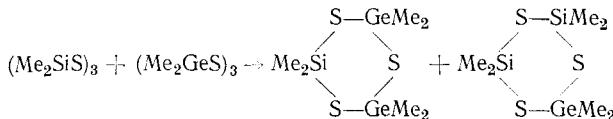


Циклические органосилтиазаны получены при нагревании гексаметилциклотрисилтиана и гексаоргanoциклотрисилазанов [91, 92]:



Результатом этой обменной реакции является, в зависимости от радикала, смесь циклотрисилдитиазана с циклотрисилтиадиазаном, либо только циклотрисилдитиазан.

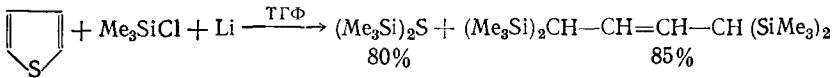
Обменным взаимодействием между гексаметилциклотрисилтианом и гексаметилциклотригерманийсульфидом получены смешанные гетероциклы, содержащие атомы кремния, германия и серы [93]:



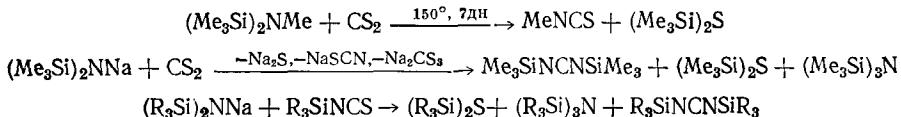
## 6. Прочие методы

В этом разделе представлены работы, авторы которых не ставили перед собой задачу целенаправленного синтеза органосилтианов.

Исключение составляет реакция тиофена с реагентами, обычно применяемыми для С-силирования [94]:

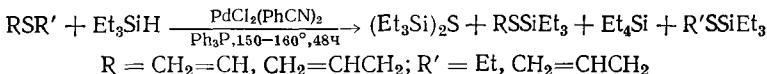


Силазаны и их N-металлические производные реагируют с  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$  и  $\text{RNCS}$ , образуя смеси продуктов, в том числе гексаметилдисилтиан [95—98]:

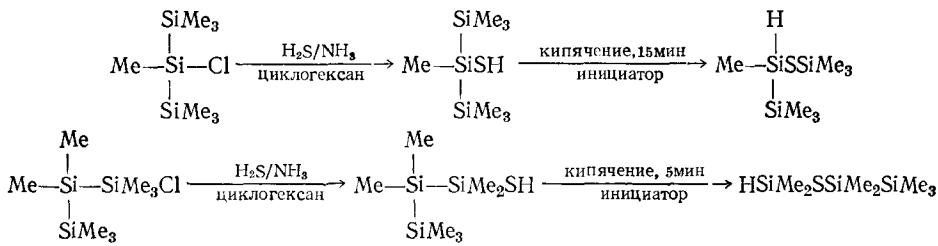


Аналогичный результат был получен при взаимодействии сероуглерода с триметилсилиловыми эфирами изотиоцианатокарбоновых кислот [99].

Расщепление непредельных сульфидов триэтилсиланом приводит, наряду с другими продуктами реакции, к гексаэтилдисилтиану [100]:

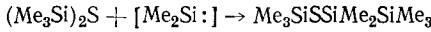


Под влиянием инициаторов радикальных реакций — перекиси бензоила или азо-бис-изобутиронитрила протекает перегруппировка трисилантиолов в силтианы [101]:

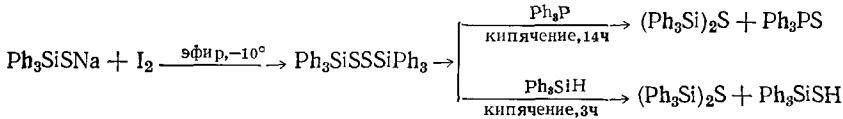


Следует отметить, что триалкилсилантиолы не вступают в эту перегруппировку даже при длительном кипячении в ксиоле.

Реакция внедрения диметилсилилена, полученного пиролизом  $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ , в связь Si—S является интересным методом получения несимметричных силтианов [102]:



Гексафенилдисилидисульфид образуется при действии йода на трифенилсилантиолят натрия [103]. Обработкой этого соединения трифенилфосфином или трифенилсиланом был получен гексафенилдисилтиан:



## III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Несмотря на достигнутые в последнее время успехи в области синтеза органосилтианов, их физические свойства сравнительно мало изучены.

Методами электронной дифракции и микроволновой спектроскопии получены данные о структуре некоторых линейных и циклических органосилтианов [104, 105]:

Соединение	Длина связи Si—S, Å	Si—S—Si	Углы, град S—Si—S	Ссылки
$(\text{Me}_3\text{SiS})_2$	$2,18 \pm 0,03$	75	105	[104, 105]
$(\text{Me}_2\text{SiS})_3$	$2,15 \pm 0,03$	110	115	[104, 105]
$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{S}$	$2,136 \pm 0,002$	$97,4 \pm 0,7$	—	[6]

Сравнение с углом C—S—C в диметилсульфида ( $98^\circ 51'$ ) [106] свидетельствует об отсутствии  $\pi$ -связывания в дисилилсульфидае.

Изучение ИК-спектров линейных и циклических силтианов показало [107], что валентные колебания связей Si—S—Si расположены в областях ( $\text{cm}^{-1}$ ): 396—416 [ $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{S}$ ]; 437—493 [ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ ]; 480—524 [ $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{S}$ ]; 493—530 {[ $(\text{PhCH}_2)_3\text{Si}$ ]<sub>2</sub>S}; 519—556 {[ $(n\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Si}$ ]<sub>2</sub>S}; 518—572 [ $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{S}$ ]. Смещение  $\nu_{\text{Si—S}}$  в область более высоких частот объясняется уменьшением полярности этой связи в последних трех соединениях. Учитывая сильный индуктивный эффект фенильной группы, авторы [107] предполагают значительное участие в резонансной системе структур  $\text{Ph}_3\text{Si}=\text{S}^+$ —с двойной связью ( $p \rightarrow d$ ) <sub>$\pi$</sub> -типа.

По данным спектров комбинационного рассеяния и ИК-спектров гексаметилдисилтиана были определены силовая постоянная ( $2,20 \cdot 10^5$  дн./ $\text{см}$ ), угол Si—S—Si ( $104^\circ$ ) и энергия диссоциации связи (63 ккал/моль) [108].

На основании изучения спектров комбинационного рассеяния сделан вывод об общем подобии спектров гексаметил- и гексахлордисилтианов, которые относятся к молекулам с симметрией  $C_{2v}$ . Сравнительно малое расщепление  $\nu_{\text{Si—S—Si}}$  (47  $\text{cm}^{-1}$  в  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  и 21  $\text{cm}^{-1}$  в  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{S}$ ) показывает близость угла Si—S—Si к  $90^\circ$ . Рассмотрение спектров  $(\text{Me}_3\text{SiS})_2$  и  $(\text{Cl}_2\text{SiS})_2$  позволило сделать заключение о плоской структуре кольца  $\text{Si}_2\text{S}_2$ . При переходе от линейного дисилтиана к циклическому в спектрах наблюдается повышение  $\nu_{s(\text{Si—S—Si})}$  и понижение  $\nu_{as}$  приблизительно в той же степени, как и при переходе от пропана к циклобутану [109].

В спектре комбинационного рассеяния расплава тетраметилцикло-дисилтиана были обнаружены наиболее интенсивные линии гексаметилциклотрисилтиана, что свидетельствует о существовании равновесия  $3(\text{Me}_2\text{SiS})_2 \rightleftharpoons 2(\text{Me}_2\text{SiS})_3$  [110].

По данным колебательных спектров,  $(\text{Me}_2\text{SiS})_2$  имеет плоское строение с симметрией  $D_{2h}$ , что согласуется с данными электронографических исследований и измерений дипольного момента. Выбор между моделями с симметрией  $C_{3v}$  (форма кресла) и  $C_s$  (форма ванны) для  $(\text{Me}_2\text{SiS})_3$  не столь очевиден, хотя спектроскопические данные в совокупности свидетельствуют в пользу последней. Сопоставление данных о строении циклосилтианов с величиной угла Si—S—Si в  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{S}$  показывает, что в кольце тетраметилцикло-дисилтиана имеется напряжение из-за отклонения от нормальных валентных углов [110].

В литературе отсутствуют однозначные данные о конформационных превращениях циклосилтианов. Так, по данным рентгеноструктурного анализа, транс-2,4,6- trimетил-2,4,6-трифенилциклотрисилтиан в кристаллическом состоянии существует в форме «ванны» [111], а в растворе (по данным ПМР) — в виде быстро взаимопревращающихся форм «ванны», хотя форма «кресла» не может быть полностью исключена [87].

Методом электронной дифракции в газовой фазе показано, что гексаметилциклотрисилтиан цепланарен [105]. При сравнении экспериментально определенного дипольного момента с расчетным для моделей «кресло» и «ванна» авторы работы [112] предположили, что  $(\text{Me}_2\text{SiS})_3$  существует преимущественно в форме «кресла» с возможным некоторым содержанием формы «ванны». На основании спектров КР и ИК определено [110], что гексаметилциклотрисилтиан в жидким состоянии находится в форме «ванны».

Изучены также конформационные превращения метилфенил- [113], метилэтил- [111] и метилвинилциклосилтианов [111].

Таблица 1

Эффект  $(p \rightarrow d)_\pi$ -сопряжения в связи Si—Э [40]

Физические свойства	Э=N		Э=O		Э=S	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
Длина связи, Å	$1,74 \pm 0,02$ ; $1,72 \pm 0,03$	1,81	$1,63 \pm 0,04$ ; $1,69 \pm 0,03$	1,76	$2,14 \pm 0,02$	2,15
Силовая постоянная, м·дин/Å	4,1	3,3	4,7	3,7	2,2	2,2
Угол Si—Э—Si, град	$119,6 \pm 1$ ; 131	$109^\circ 28'$	$130 \pm 10$ ; 145	$109^\circ 28'$	$97,4 \pm 0,7$ ; 104; 110	$109^\circ 28'$

Дипольный момент гексаметилдисилтиана, измеренный в бензоле при 25°С, равен 1,44 Д. На основании величин дипольных моментов  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  и  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  оценены углы Si—S—Si ( $\sim 97$ —98°) и Si—O—Si ( $\sim 150$ °). Большое различие углов и рассматривается как доказательство  $(p \rightarrow d)_\pi$ -взаимодействия в Si—O- и отсутствие его в Si—S-связях [29].

Дипольные моменты  $(\text{Me}_2\text{SiS})_2$  и  $(\text{Me}_2\text{SiS})_3$  рассчитаны, исходя из предположения о том, что атомная поляризация циклосилтианов такая же, как и для соответствующих циклосилоксанов:  $\mu_{(\text{Me}_2\text{SiS})_2} = 0,00$ ;  $\mu_{(\text{Me}_2\text{SiS})_3} = 1,03$  Д [112].

Исследование соединений, содержащих связи Si—S и S—Si—N показало, что замещение C—S-связи Si—S-связью не оказывает влияния на величину диамагнитной восприимчивости [114]; подобные данные были получены в работе [115]. Это свидетельствует об отсутствии  $(p \rightarrow d)_\pi$ -взаимодействия в связи Si—S.

На отсутствие такого взаимодействия указывают также данные УФ- [116], ПМР-, ЯМР  $^{13}\text{C}$ - [117, 118] и  $^{29}\text{Si}$ -спектроскопии [77], а также спектров комбинационного рассеяния [119].

Из приведенных данных видно, что почти все работы по изучению физических свойств органосилтианов так или иначе касаются проблемы  $(p \rightarrow d)_\pi$ -сопряжения. Все же эта проблема, представляющая для химии соединений с Si—O- и Si—N-связями первостепенное значение, для химии органосилтианов не так важна, поскольку на вопрос о существовании  $(p \rightarrow d)_\pi$ -сопряжения в системе Si—S—Si до сих пор не получено однозначного ответа.

Так, на основании сопоставления длин связей, силовых постоянных и углов Si—Э—Si делается вывод об отсутствии  $(p \rightarrow d)_\pi$ -взаимодействия в силтианах [40] (табл. 1). Это же подтверждается данными, полученными при изучении физических свойств дисилтиана [6, 120, 121].

В то же время было предпринято много попыток оценить величину  $(p \rightarrow d)_\pi$ -сопряжения в органосилтианах на основании изучения основности этих соединений методами УФ-, ИК- и ПМР-спектроскопии [122—131]. Исследователи исходили из предположения, что  $(p \rightarrow d)_\pi$ -сопряжение выражается в частичном смещении  $p_\pi$ -электронов атома S на  $d_\pi$ -орбитали Si. В результате этого отрицательный заряд на атоме серы уменьшается и основность соединения падает [129].

На основании анализа ИК-спектров замещенных гидридов кремния, имеющих фрагменты Si—O и Si—S, был сделан вывод [130] о том, что степень  $(p \rightarrow d)_\pi$ -сопряжения изменяется примерно в соотношении  $\text{SiO} : \text{SiS} = 2 : 1$ .

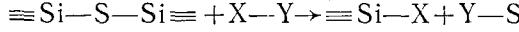
Из изложенного выше следует, что  $(p \rightarrow d)_\pi$ -взаимодействие (существует ли оно или нет) не оказывает такого существенного влияния на химические свойства органосилтианов, как это происходит в случае органосилоксанов или органосилазанов. Подтверждением этого служит работа [131], в которой приведен расчет интегралов перекрывания свя-

зи  $\text{Si}-\text{S}$  и показано, что малая величина интеграла перекрывания вакантных атомных орбиталей по этой связи является одной из главных причин ее высокой химической активности.

#### IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Анализ литературных данных показал, что реакции гетеролитического расщепления связей  $\text{Si}-\text{S}-\text{Si}$  в органосилтианах можно условно разделить на два типа: реакции обмена и реакции внедрения.

К первому типу относится подавляющее большинство известных к настоящему времени реакций органосилтианов, протекающих по общей схеме:



- 1)  $\text{Y}=\text{H}$  — реакции «протонного силилирования» (обмен сильной группы на подвижный атом водорода), например:

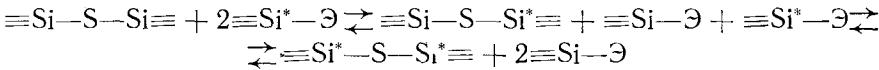


$\text{E}=\text{O}, \text{NH}, \text{S}; \text{R}$  — органический или элементоорганический радикал.

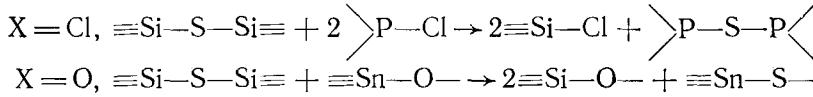
- 2)  $\text{Y}=\text{M}$  — реакции «апротонного силилирования» (обмен сильной группы на атом металла), например:



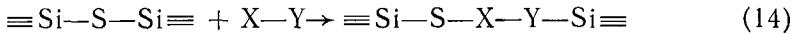
- 3)  $\text{Y}=\text{Si}$  — реакции пересилилирования (обмен одной сильной группы на другую), например:



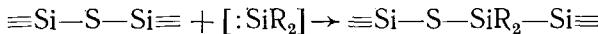
- 4)  $\text{Y}=\text{E}$  — реакции перераспределения функциональных групп (обмен сильной группы на функциональные группы), например:



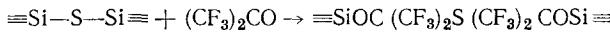
Во второму типу относятся реакции, протекающие по общей схеме:



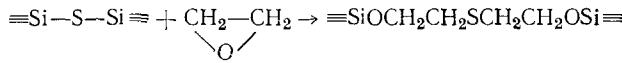
- 1) 1,1-внедрение, например:



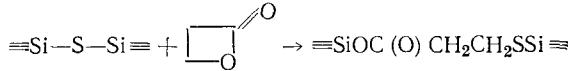
- 2) 1,2-внедрение, например:



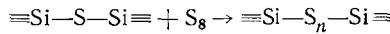
- 3) 1,3-внедрение, например:



- 4) 1,4-внедрение, например:



- 5) 1,  $n$ -внедрение, например:



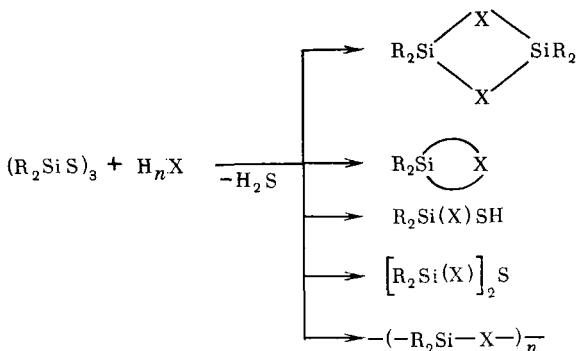
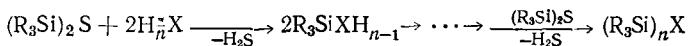
#### 1. Реакции обмена

- a) «Протонное силилирование»

Взаимодействие органосилтианов с протонодонорными реагентами протекает путем обмена подвижного протона неорганического, органического или элементоорганического соединения на сильную группу [62].

Органосилтианами силилируют одноатомные и многоатомные спирты и фенолы [30, 80, 132—144], аминоспирты и фосфорилированные спирты [139, 145], минеральные и карбоновые кислоты [70, 71, 90, 146, 149], неорганические и органические кислоты фосфора [61, 146, 150, 151], бора, мышьяка и серы [61, 151], енолы [152], альд- и кетоксимины [152], ароматические меркаптаны, тиогликоли [61, 153], амины и их производные [80, 154], силанолы и силоксандиолы [155], причем силильные производные образуются с высокими выходами.

В зависимости от соотношения исходных реагентов могут образоваться продукты полного или частичного силилирования. В случае циклических силтианов были получены мономерные линейные и циклические соединения, а также полимеры:



Установлены следующие общие закономерности протекания данной реакции (13): наличие объемистых или электронодонорных заместителей у атома кремния вызывает уменьшение активности органосилтианов. К такому же результату приводит введение в молекулу силтиана алкоксигрупп, что, по мнению авторов [135, 137], объясняется усилением ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$ -связывания в Si—S-связи. Циклические силтианы активнее линейных, причем наибольшую активность проявляют циклодисилтианы [135, 137].

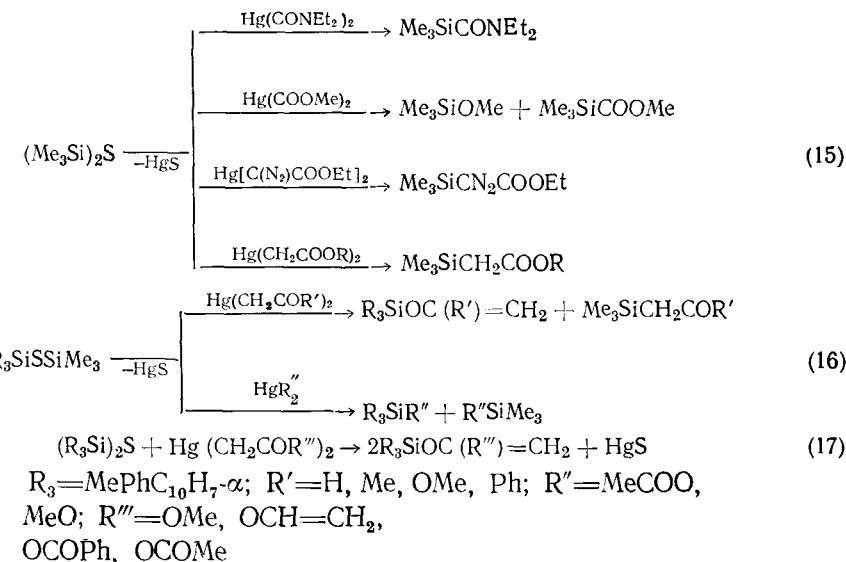
Изучение модельной реакции гексаметилдисилтиана с различными протонодонорами ( $R\tilde{E}H$ ) позволило расположить их по уменьшению активности в ряд:  $ROH > RR'NH > RSH$ . Данный ряд соответствует уменьшению энергии образующейся связи  $\equiv Si-\tilde{E}$  в реакции (13) [61]. При этом показано, что реакция органосилтианов с протонодонорами ускоряется при введении в молекулу протонодонора электроноакцепторных заместителей, увеличивающих его кислотность, а также при проведении реакции в полярных растворителях и в присутствии нуклеофильных катализаторов (третичных аминов, ДМФА, ацетонитрила) [61].

Синтетические возможности органосилтианов как силирующих реагентов показаны на примерах взаимодействия гексаметилдисилтиана и гексаметилциклотрисилтиана с широким кругом протонодоноров (табл. 2 и 3).

### б) Реакция аprotонного силилирования

Данный тип реакций силтианов представлен в литературе лишь немногими примерами: расщепление связей Si—S—Si органическими соединениями ртути [156—162] и фениллитием [2].

В зависимости от органического радикала, ртутьорганические соединения реагируют с органосилтианами, образуя продукты с Si—C- либо с Si—O-связью:



Реакции (15) — (17) можно рассматривать как эффективный метод синтеза ряда труднодоступных соединений кремния; так, в частности, был синтезирован новый класс соединений — карбамилсиланы [158].

При взаимодействии фениллиптида с гексафенилдисилдитианом первоначально расщепляется связь  $S-S$ , а не  $Si-S$  [2]:

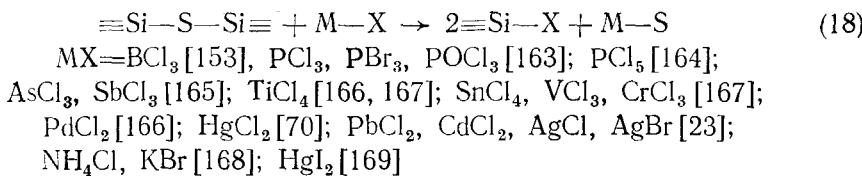


### в) Реакции пересилирования

Основные закономерности и синтетические возможности реакции пересилирования органосилтианов органогалоген- и органопсевдогалогенсиланами и -силоксанами были обсуждены в гл. II.

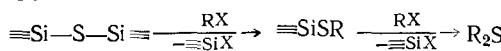
г) Реакция перераспределения функциональных групп

Органосилсианы расщепляются неорганическими галогенидами с образованием соответствующих сульфидов и органогалогенсиланов



Аналогично протекает расщепление связи Si—S аммонийными, натриевыми и калиевыми солями неорганических и органических кислот [168], а также солями серебра ( $\text{AgCN}$ ,  $\text{AgNCS}$ ,  $\text{AgNCO}$ ,  $\text{AgOCOMe}$ ) [23]. С иодистым серебром гексаалкилдисилтианы не реагируют [23].

Дисилтиан [70] и 1,3-диметилдисилтиан [71] не взаимодействуют с иодистым метилом, а гексаметилдисилтиан — с низшими алкилгалогенидами [61]. Высшие алкилгалогениды при кипячении в течение длительного времени реагируют с органосилтианами по схеме:



Показано, что увеличение электроакцепторности заместителей у атома углерода алкилгалогенида, полярности среды и основности атома серы приводят к увеличению реакционной способности органосилтианов по отношению к алкилгалогенидам [61].

## Взаимодействие гексаметилдисилтиана с протонодонорами RЭН

RЭН	Соотношение реагентов RXH:(Me <sub>6</sub> Si) <sub>2</sub> S	Условия проведения реакции	Продукты (выход, %)	Ссылки
ROH	1:2	Δ	Me <sub>3</sub> SiOR, R=Ft (75), Bu (94), изо-Pr (78), C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (87,5)	[80]
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	1:1;	100—110°, 2 ч	Me <sub>3</sub> SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OSiMe <sub>3</sub> (97,5)	[139]
	2:1	»	Me <sub>3</sub> SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH (55)	[139]
EtC(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	3:2	»	EtC(CH <sub>2</sub> OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (76,5)	[139]
	3:2	»	Me <sub>3</sub> SiOCH <sub>2</sub> CH(OSiMe <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OSiMe <sub>3</sub> (96)	[139]
HOCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	1:2;	20°, 0,5 ч	Me <sub>3</sub> SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (98,5)	[139]
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1:1;	100°, кат. C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Me <sub>3</sub> SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHSiMe <sub>3</sub> (82,8)	[139]
[HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1:1;	20°, 0,5 ч	[Me <sub>3</sub> SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> NH (78,5)	[139]
	2:1	»	Me <sub>3</sub> SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH (44)	[139]
[HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> N	3:2;	»	[Me <sub>3</sub> SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> N (73,2)	[139]
	1:1	»	[Me <sub>3</sub> SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH (91)	[139]
PhCH(OH)COOR (RO) <sub>2</sub> P(O)CR'R"(OH)	1:2	70—90°, 1—2 ч	PhCH(OSiMe <sub>3</sub> )COOR, R=Et (93), Pr (91)	[142]
	1:2	50—70°, 0,5—1 ч	(RO) <sub>2</sub> P(O)CR'R"(OSiMe <sub>3</sub> ), R=Me, R'=H; R'=Me (92), Ph (90); R'=Me, R''=Et (80); R=Et, R'=H, R''=Me (89), Ph (97)	[145]
RCOCH <sub>2</sub> COMe CH(R)C(O)CH <sub>2</sub> C(O)CH(R)   CH <sub>2</sub>	1:2	50—70°, *	RCOCH=C(OSiMe <sub>3</sub> )Me, R=Me (78), Ph (92)	[152]
	1:2	»	CH(R)C(O)CH=C(OSiMe <sub>3</sub> )CH(R),   CH <sub>2</sub>   R=H (86), Me (80)	[152]
RR'C=NOH	1:2	50—70°	RR'C=NOSiMe <sub>3</sub> ; R=R'=Ph (95); R=H, R'=Me (85), Ph (89); R=Me, R'=Me (96), Ph (94)	[152]

Таблица 2 (продолжение)

RЭН	Соотношение реагентов RXH; $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$	Условия проведения реакции	Продукты (выход, %)	Ссылки
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{OH}$	1:2	80°, 1,5 ч	$\text{XC}_6\text{H}_4\text{OSiMe}_3$ , X=3-Me (74,3) 2- $\text{Me}_3\text{SiO}$ (76,3); 2-OH (75,9); 3- $\text{Me}_3\text{SiO}$ (72,4); 4- $\text{Me}_3\text{SiO}$ (74,3); 2,3-( $\text{Me}_3\text{SiO})_2$ (65,9); 3-NH <sub>2</sub> (96); 2-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (77,9); 4-MeCONH (73,8); 3-OH (76,1); 4-OH (43,1); 2,3-(OH) <sub>2</sub> (48,8)	[148]
1,2,3-(HO) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	1:1	80°, 2,5 ч, толуол	3-OH-1,2-( $\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{C}_6\text{H}_3$ (76,5)	[148]
Bu <sub>2</sub> NH	1:2	кип., 3 дн.	Bu <sub>2</sub> NSiMe <sub>3</sub> (49)	[80]
RNH <sub>2</sub>	1:2	кип. 25 ч	RNHSiMe <sub>3</sub> , R=Bu (13); R=Ph (85)	[80]
PhNH <sub>2</sub>	1:2	100°, 2,5 ч, кат. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	PhNHSiMe <sub>3</sub> (94,3)	[154]
HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	1:1	»	Me <sub>3</sub> SiOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHSiMe <sub>3</sub> (79,2)	[154]
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1:1	»	Me <sub>3</sub> SiNHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHSiMe <sub>3</sub> (85,2)	[154]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1	18—20°, 1 ч	(Me <sub>3</sub> SiO) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> (92,5)	[147]
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3:2	20°, 1 ч	(Me <sub>3</sub> SiO) <sub>3</sub> PO (95,6)	[146]
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	3:2	120°, 4 ч	(Me <sub>3</sub> SiO) <sub>3</sub> P (81,5)	[146]
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1:1	—	(Me <sub>3</sub> SiOSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O (74)	[149]
XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P(OH) <sub>2</sub>	1:2	40—80°	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P(O)(OSiMe <sub>3</sub> )H, X=H (93), 4-Me (91)	[150]
PhP(OH) <sub>2</sub>	1:1	»	PhP(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (75)	[150]
PhB(OH) <sub>2</sub>	1:1	100° »	PhB(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (72)	[151]
PhAs(O)(OH) <sub>2</sub>	1:1	»	PhAs(O)(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (54)	[151]
PhSO <sub>2</sub> OH	1:2	»	PhSO <sub>2</sub> OSiMe <sub>3</sub> (96)	[151]

Таблица 2 (окончание)

RЭH	Соотношение реагентов RХН:(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> S	Условия проведения реакции	Продукты (выход, %)	Ссылки
(RO) <sub>2</sub> POH	1:2	100—120°, 2—5 ч	(RO) <sub>2</sub> POSiMe <sub>3</sub> , R=Me (81); Et (72), изо-Pr (84), Ph (84)	[151]
R <sub>2</sub> POOH	1:2	40—60°, 0,5—2 ч	R <sub>2</sub> POOSiMe <sub>3</sub> , R=Me (92), Et (89), Ph (73)	[151]
R <sub>2</sub> PSOH	1:2	»	R <sub>2</sub> PSOSiMe <sub>3</sub> , R=Et (95), MeO (96), EtO (97)	[151]
(RO) <sub>2</sub> POOH	1:2	»	(RO) <sub>2</sub> POOSiMe <sub>3</sub> , R=Me (93), Et (92)	[151]
(RO) <sub>2</sub> PSSH	1:2	»	(RO) <sub>2</sub> PSSSiMe <sub>3</sub> , R=Me (94,5), Et (92), изо-Pr (89)	[151]
Ph <sub>2</sub> PH	1:2	кип.	нет реакции	[61]
RSH	1:2	кип., 50 ч	нет реакции для R=Et, Bu, C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> , C <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> [61]	[61]
PhSH	1:2	100°, 0,5 ч	PhSSiMe <sub>3</sub> (88)	[61]
MeCOOH	1:2	80°, 0,5 ч	MeCOOSiMe <sub>3</sub> (88,3)	[146]
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOH	1:2	70—80°	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOSiMe <sub>3</sub> (87,9)	[146]
(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	1:1	110—140°, 4 ч	(CH <sub>2</sub> COOSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (98,7)	[146]
(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	1:1	50—60°, 2 ч	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (55,2)	[146]
HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	1:1	80—90°, 1 ч	Me <sub>3</sub> SiOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOSiMe <sub>3</sub> (80)	[146]
Ph <sub>2</sub> Si(OH) <sub>2</sub>	1:1	120—125°, 0,5 ч, кат. (Me <sub>3</sub> SiO) <sub>2</sub> POH	Ph <sub>2</sub> Si(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (83)	[155]
HOSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> OH	1:1	90—95°, 0,5 ч, кат. (Me <sub>3</sub> SiO) <sub>2</sub> POH	Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>3</sub> (95)	[155]

\* Кипячение до прекращения выделения H<sub>2</sub>S.

Таблица 3

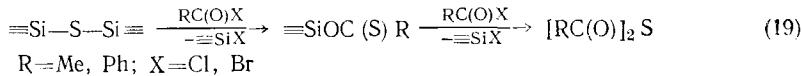
## Взаимодействие гексаметилциклотрисилтиана с протонодонорами РЭН

РЭН	Соотношение реагентов (Me <sub>2</sub> SiS) <sub>3</sub> :РЭН	Условия проведения реакции	Продукт (выход, %)	Ссылки
H <sub>2</sub> O	2:9	щелочной гидролиз, Δ	HO-SiMe <sub>2</sub> O-SiMe <sub>2</sub> OH	[26]
BuOH	1:6	70—80°, 2 ч	Me <sub>2</sub> Si(OBu) <sub>2</sub> (78)	[139]
PhCH <sub>2</sub> OH	1:6	»	PhCH <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> SH (49,3); Me <sub>2</sub> Si(OCH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> (15,2)	[139]
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1:6	20°, 0,5 ч	Me <sub>2</sub> Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (91)	[139]
[HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> NH	1:3	»	Me <sub>2</sub> SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [O] (82,5)	[139]
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	1:3	100—110°, 2 ч	Me <sub>2</sub> SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O (92,5)	[139]
HOCH <sub>2</sub> CH(R)OH	1:3	»	Me <sub>2</sub> SiOCH <sub>2</sub> CH(R)OSiMe <sub>2</sub> OCH(R)CH <sub>2</sub> [O] (R=H (98), Me (81,9))	[139]
PhOH	1:6	130—140°	Me <sub>2</sub> Si(OPh) <sub>2</sub> (89,2)	[148]
<i>o</i> -PhC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	1:6	»	Me <sub>2</sub> Si(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Ph- <i>o</i> ) <sub>2</sub> (93,2)	[148]
»	1:3	70°, 3 ч, толуол	Me <sub>2</sub> Si(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Ph- <i>o</i> )SH (71,2)	[148]
<i>n</i> -PhNHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	1:6	70—80°	Me <sub>2</sub> Si(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHPh- <i>n</i> ) <sub>2</sub>	[140]
RR'1=NOH	1:6	50—70° C	Me <sub>2</sub> Si(OC=CRR') <sub>2</sub> , R=Ph, R'=H (94); R=R'=Me (91)	[152]
MeCOOH	1:6	50—60°	Me <sub>2</sub> Si(OCOMe) <sub>2</sub> (86,8)	[146]
»	1:3	50°, 3 ч, CCl <sub>4</sub>	[Me <sub>2</sub> Si(OCOMe)] <sub>2</sub> S (71,2)	[146]
RCOOH	1:6	50—60°	Me <sub>2</sub> Si(OCOR) <sub>2</sub> , R=Ph (76,1), CH <sub>2</sub> =C (Me) (88,4)	[146]
<i>o</i> -HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	1:3	175°	Me <sub>2</sub> Si—O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C(O) [O] (73)	[146]

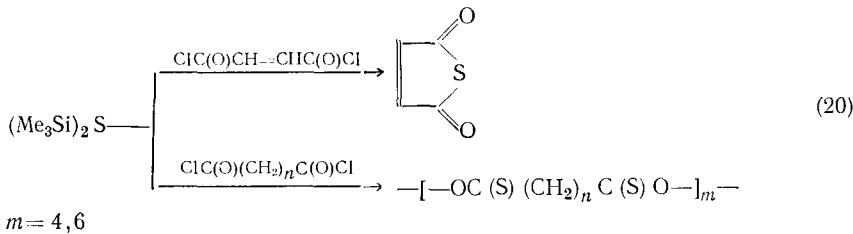
Таблица 3 (продолжение)

РЭН	Соотношение реагентов (Me <sub>2</sub> SiS) <sub>n</sub> РЭН	Условия проведения реакции	Продукт (выход, %)	Ссылки
HOCORZCOOH	1:3	130—140°	$\text{--}(\text{--Me}_2\text{SiOCOZOCO--})_m\text{--}$ , Z=(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , m=7(99,7); Z=(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , m=7(90,2); Z=C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , m=S (91,2)	[146]
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1	Δ	HO(Me <sub>2</sub> SiS) <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> SiO—B—O—) <sub>n</sub> —H   O	[146]
»	1:2	Δ	HO(Me <sub>2</sub> SiS)[(Me <sub>2</sub> SiO—B—O—) <sub>2</sub> —] <sub>n</sub> —H   O	[146]
»	1:3	Δ	HO(Me <sub>2</sub> SiO—B—O—) <sub>3n</sub> —H   O	[146]
PhNH <sub>2</sub>	1:6	125°	Me <sub>2</sub> Si(NHPh) <sub>2</sub> (86,2)	[154]
α-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	1:6	»	Me <sub>2</sub> Si(NHC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -α) <sub>2</sub> (81,2)	[154]
<i>n</i> -H <sub>2</sub> NPhC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	2:3	60—75°	Me <sub>2</sub> SiNHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHSiMe <sub>2</sub> (80,6)  —NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH—	[154]

Ацилгалогениды значительно легче реагируют с органосилтианами, чем галогеналкилы [61, 170—172]:

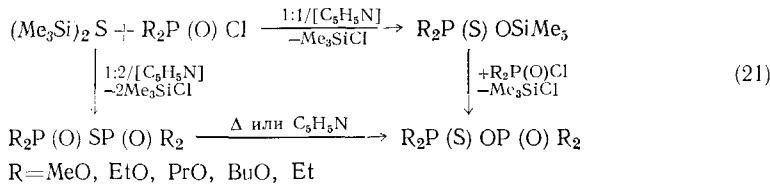


При взаимодействии гексаметилдисилтиана с галогенангидридами дикарбоновых кислот в случае фумарилхлорида образуется циклический сульфид, а в случае хлорангидридов адипиновой и себациновой кислот — полиацилсульфиды [171]:

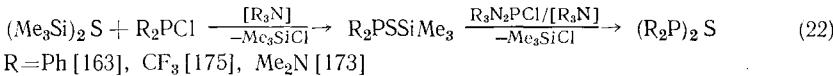


Реакция ускоряется в присутствии третичных аминов. Их катализитическое действие можно объяснить образованием катиона N-ациламмония, который более активен в реакции обмена, чем исходный ацилгалогенид.

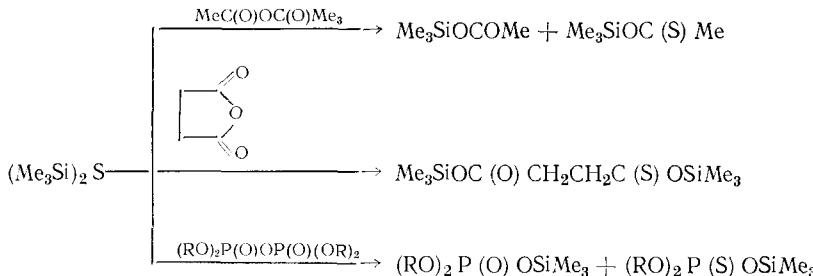
Подобным образом реагируют с органосилтианами хлорангидриды кислот пятивалентного фосфора [61, 173]:



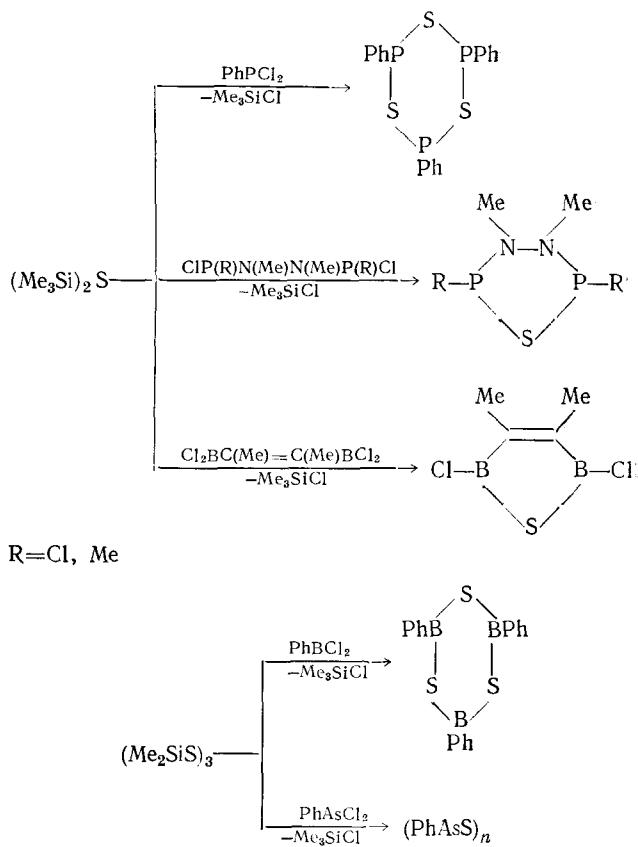
Галогенангидриды кислот трехвалентного фосфора более активны в реакции с гексаметилдисилтианом по сравнению с диалкилхлорфосфатами. Взаимодействие протекает через стадию образования силиловых эфиров тиокислот фосфора [174, 175]:



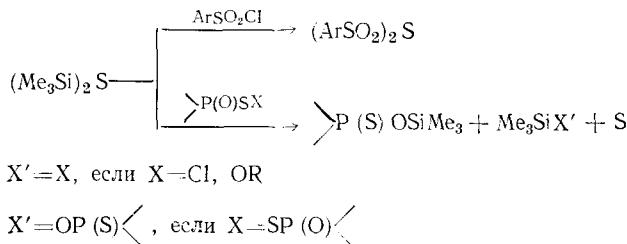
В случае диалкилхлорфосфитов (реакция (22)) получена трудноразделимая смесь продуктов, образующаяся в результате термической изомеризации промежуточных соединений и конечных тетраалкилмонотиопирофосфитов [176, 177]. В аналогичное реакциям (19) — (21) обменное взаимодействие вступают также ангидриды карбоновых кислот и пирофосфаты [61, 171]:



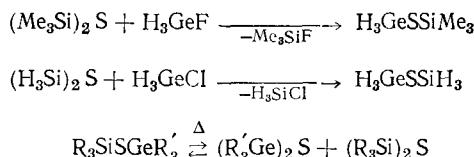
При взаимодействии дихлорангидридов кислот фосфора, бора, мышьяка с органосилтианами получены циклические или полимерные продукты [153, 163, 165]:



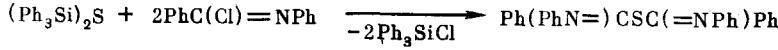
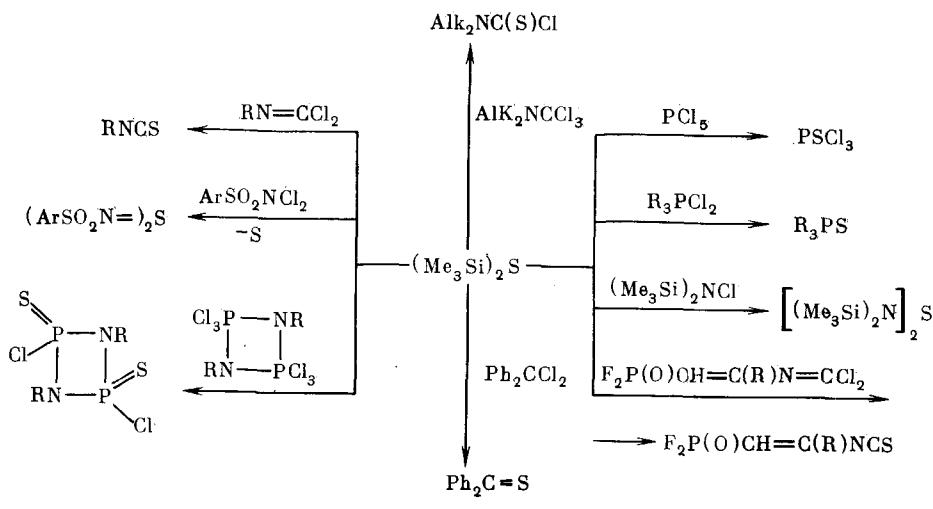
Так же легко органосилтианы вступают в реакцию с галогенангидридами сульфокислот [61], фосфорилированными сульфенилхлоридами и их производными [178]:



Обменным взаимодействием галогенгерманов с дисилтианом и гексаметилдисилтианом получены смешанные силилгермилсульфиды, которые при нагревании диспропорционируют, образуя симметричные сульфиды [179]:

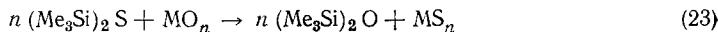


В работах [61, 103, 164, 180] было показано, что данный тип реакций (18) можно использовать для синтеза многих труднодоступных серусодержащих соединений:



Таким образом, вовлечение в реакцию обмена с органосилтианами галогенсодержащих реагентов со связью Э—Х, где Э — элемент I—VIII групп, Х = F, Cl, Br, I, позволило рассматривать реакцию (18) как новый общий метод введения серы в молекулы неорганических, органических и элементоорганических соединений.

Гексаметилдисилтиан энергично, с экстермическим эффектом взаимодействует с оксидами металлов [181] по схеме:



M = Ba, Pb, Mn, Zn, Ca

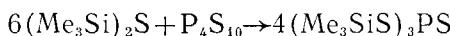
Еще более активны в реакции (23) циклические силтианы. Так, гексаметилциклотрисилтиан самовозгорается при взаимодействии с диоксидом марганца даже в токе азота [181].

В противоположность этому пропускание смеси оксидов азота через раствор гексаалкилдисилтианов в эфире не приводит к разрыву Si—S—Si-связей, и продуктами реакции являются бис(триалкилсилил)-сульфоны [20].

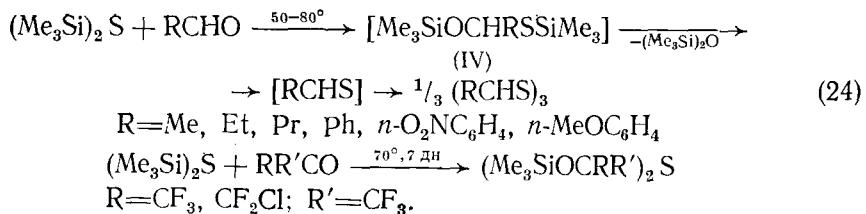
Гексаметилдисилтиан реагирует с фосфорным ангидридом по реакции обмена с образованием пентасульфида фосфора, *трист*(триметилсилил)-фосфата и *трист*(триметилсилил)тиофосфата [61]:



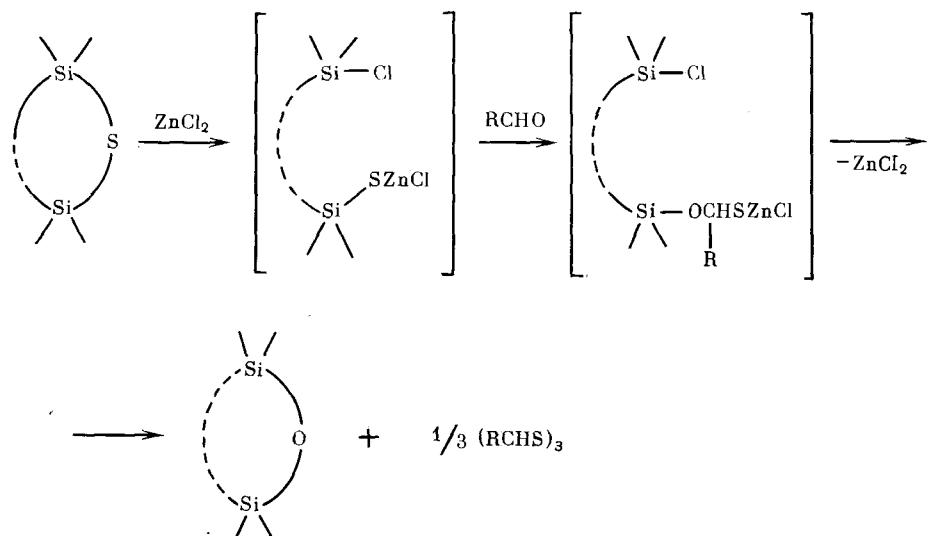
В свою очередь пентасульфид фосфора также может вступать во взаимодействие с гексаметилдисилтианом, давая *трист*-триметилсилоловый эфир тритиофосфорной кислоты [84]:



При нагревании органосилтианы реагируют с альдегидами и некоторыми пергалогенкетонами [183], причем в случае альдегидов в конечном итоге получены продукты реакции обмена: силоксаны и тиоальдегиды, а в случае кетонов — продукты реакции внедрения. Эти данные позволили авторам [182] предложить для реакции органосилтианов с карбонильными соединениями общую схему, включающую в качестве промежуточной стадии образование неустойчивого соединения типа (IV), которое далее распадается по четырехцентровому механизму на устойчивые продукты. Введение в молекулу карбонильного соединения атомов галогена, обладающих сильным электроноакцепторным эффектом, стабилизирует продукт внедрения настолько, что может быть выделен и охарактеризован [183]:

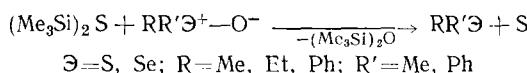


В отличие от гексаметилдисилтиана циклические силтианы взаимодействуют с альдегидами при более высокой температуре ( $140-150^\circ\text{C}$ ) и в присутствии катализатора ( $\text{ZnCl}_2$ ) по схеме [182]:

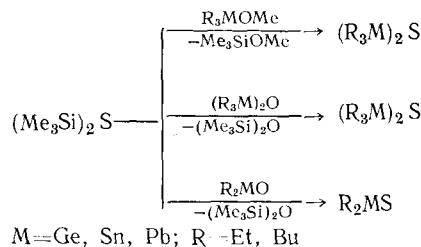


Различие в реакционной способности линейных и циклических органосилтианов по отношению к альдегидам можно объяснить трудностью образования продукта внедрения с участием циклосилтианов, для которых структура многочисленных циклов не характерна.

Органосилтианы были предложены в качестве мягких восстановителей сульфоксидов [61, 184] и селеноксидов [61]. Реакция, по-видимому, также протекает по механизму (24):



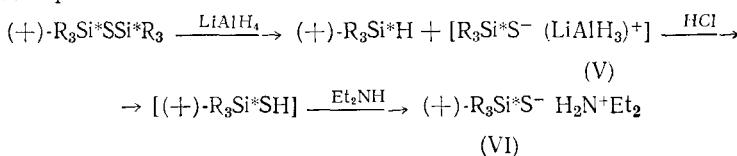
При взаимодействии гексаметилдисилтиана с некоторыми соединениями германия, олова и свинца наблюдается обмен атома серы органосилтиана на атом кислорода элементоорганического реагента [185]:



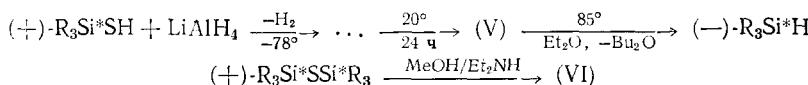
Обмен атома серы органосилтиана на атом водорода осуществляется в результате восстановления гидридами металлов [23, 30]. Так, гидрид лития взаимодействует с гексаметилдисилтианом в диоксане с образованием триметилсилана [23].

В работе [30] изучена стереохимия восстановления 1,3-дифенил-1,3-диметил-1,3-ди- $\alpha$ -нафтилдисилтиана алюмогидридом лития и показано,

что при  $20^\circ$  восстановление идет с обращением конфигурации, а при  $85^\circ$  происходит рацемизация:



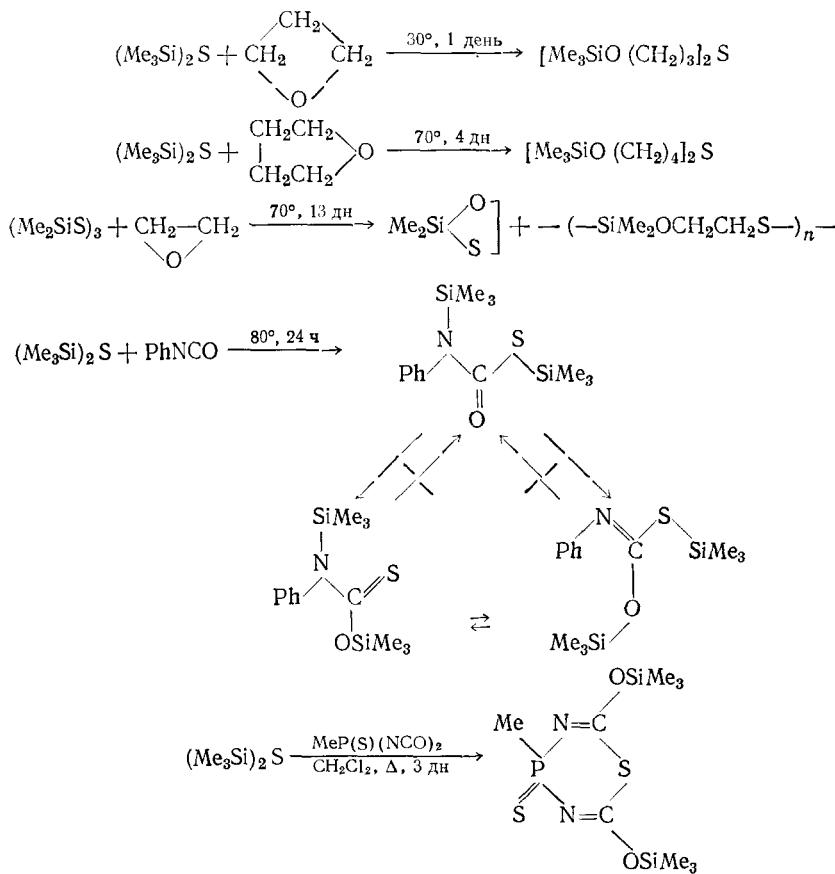
Строение комплекса (V) и соли (VI) было показано независимыми синтезами:

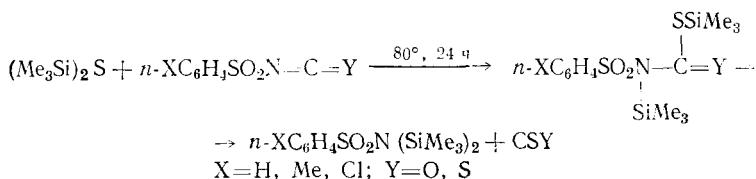


## 2. Реакции внедрения

Реакции внедрения в элементоорганической химии обычно классифицируются согласно природе внедряемой группы и подразделяются на 1,1-, 1,2-, ..., 1,*n*-присоединение к субстрату X—Y элементоорганического соединения  $Z_n'M—Z$ , где  $Z_n'$  — сумма заместителей, M — металл или неметалл, Z — мигрирующая группа. В соответствии с этой общепринятой классификацией [186], мы показали возможность систематизации реакций внедрения с участием органосилтианов по типу присоединения (см. начало гл. IV). Однако ввиду ограниченного числа известных к настоящему времени реакций органосилтианов, протекающих по схеме внедрения (14), мы рассмотрим их вместе без градации на типы.

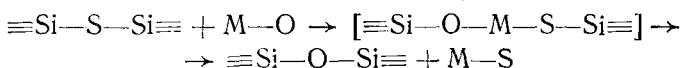
Кислородсодержащие гетероциклы [187, 188], органические [188] и фосфороганические [189] изоцианаты, арилсульфонилизоцианаты и арилсульфонил изотиоцианаты [190, 191] расщепляют связь Si—S в органосилианах по схемам:



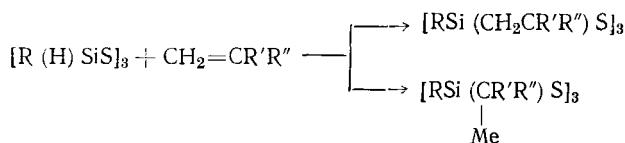


Как видно из приведенных данных, между реакциями обмена и внедрения с участием органосилтианов существует несомненная связь, поскольку реакции обмена, как это хорошо видно на примерах взаимодействия гексаметилдисилтианов с альдегидами и кетонами, а также с арилсульфонилизоцианатами, осуществляются через стадию образования продукта внедрения. В зависимости от устойчивости этого продукта, реакция может либо останавливаться на стадии внедрения, либо протекать далее с образованием продуктов обмена.

Аналогичный механизм можно предложить, например, для реакции органосилианов с оксидами:



В заключение следует упомянуть единственную реакцию с участием органосилтианов, не приводящую к расщеплению связей Si—S—Si—взаимодействие гидридов содержащих алкилцикlosилтианов с непредельными соединениями в присутствии  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  [132, 192]:



## **V. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОРГАНОСИЛТИАНОВ**

Первое упоминание в патентной литературе о возможности использования органосилтианов относится к 1952 г., когда они были запатентованы в качестве термостабилизаторов и антивспенсионных агентов для минеральных масел [193] и смазочных материалов [194]. В 1953 г. опубликован патент, касающийся использования органосилтианов в качестве фунгицидов, инсектицидов, а также добавок к силоксанам [26]. Имеются сообщения о том, что соединения с Si—S-связью являются промоторами капельной конденсации пара [195, 196]. Однако ввиду малой доступности органосилтианов вопрос их практического использования длительное время оставался открытым. И только после того, как были разработаны удобные и эффективные методы синтеза разнообразных по строению соединений, содержащих фрагмент Si—S—Si [52, 53, 57, 62, 197], изучены их основные свойства [22, 40, 61, 197, 198], наметились основные пути применения органосилтианов.

Органосилтианы являются ближайшими структурными аналогами органосилоксанов, но в отличие от них весьма активны в реакциях гетеролитического расщепления связей Si—Э—Si. Вследствие этого возможность применения полимеров, содержащих только силтиановые связи, ограничена. Кроме того, в отличие от силоксанов, органосилтианы не образуют гомополимеров с высоким молекулярным весом [63—65]. Поэтому основные усилия исследователей были направлены на синтез новых гетерополимеров, содержащих Si—S—Si-связи. В основу метода получения таких гетерополимеров была положена реакция циклических силтианов и силтиаксанов с борной, фосфорной, фосфористой кислотами и их солями [197—200].

Синтезированные бор- и фосфорсилтиаоксаны — жидкые продукты, выгодно отличающиеся от своих аналогов — бор- и фосфорсилоксанов

тем, что могут быть равномерно и в достаточных количествах распределены в каучуках [97—200].

Применение борсилтиаксанов в рецептуре термостойких самосливающихся резин улучшает технологичность резиновых смесей, аутогезионные свойства, облегчает условия их вулканизации (за счет уменьшения дозы облучения) [198—200].

Силоксановые герметики, модифицированные фосфорсилтиаксанами, характеризуются улучшенной термостойкостью, адгезионными и физико-механическими показателями [198—200]. Кроме того, органосилтианы могут модифицировать свойства не только кремнийорганических, но и органических полимеров. Так, авторы работы [201] исследовали возможность применения гексаметилциклотрисилтиана в качестве стабилизатора термического и радиационного старения полиметилметакрилата и показали, что стабилизирующий эффект этого циклотрисилтиана особенно сильно проявляется при больших дозах облучения и температуре начала разложения.

Высокая реакционная способность органосилтианов в реакциях с протонодонорами определяет область их применения, прежде всего, в качестве реагентов для силирирования неорганических, органических и элементоорганических соединений [30, 61, 71, 70, 80, 132—165, 202—205].

На основании изучения силирирующей способности органосилтианов сделан вывод о том, что они по эффективности превосходят традиционные силирирующие реагенты на базе соединений с  $\equiv\text{Si}-\text{X}$ -связью, где  $\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{NR}_2$  [61].

Одним из главных преимуществ органосилтианов как силирирующих агентов является простота процесса силирирования, который осуществляется путем смешивания и нагревания исходных реагентов (30—120°С) в течение непродолжительного времени (0,5—3 ч), что обеспечивает высокий выход (70—98%) сильных производных. Ход реакции удобно контролировать волюметрически по количеству образующегося сероводорода. Для проведения реакции не требуется значительного избытка протонодонора, применения катализаторов и растворителей. Кроме того, с помощью органосилтианов эффективно протекает селективное силирирование протонодоноров, содержащих в молекуле две и более активные группы.

Не менее полезными могут оказаться органосилтианы для введения атома серы в молекулы органических и элементоорганических реагентов [57—62, 103, 153, 170—175, 180, 204], а также в качестве мягких восстановителей ряда кислородсодержащих соединений [61, 184].

Таким образом, достигнутые успехи в области применения органосилтианов в химии полимеров, а также препаративного органического синтеза показывают несомненную перспективность дальнейших исследований практического использования органосилтианов.

\*  
\*      \*

В период подготовки рукописи к печати вышли следующие статьи, ссылки на которые являются полезным дополнением к рассмотренному выше материалу: восстановление оксидов серы, селена, теллура гексаметилдисилтианом, полученным *in situ* [203]; система хлоридбора — гексаметилдисилтиан для превращения карбонильных соединений в тиокарбонильные [204]; синтез циклосилселеносилтианов внедрением серы и селена в октаметилтетрацикlosилан [205], синтез диацетоксисилтиана фотохимическим тиолизом метил(винил)диацетоксисиланов — первый пример превращения связи кремний — кислород в связь кремний — сера [206]; реакции гексаметилдисилтиана с соединениями, содержащими связь элемент — хлор [207]; синтез функционально замещенных органосилтианов [208]; органосилтианы в органическом синтезе [209]; взаимодействие гексаметилдисилтиана с фосфорным ангидридом [210]; органосилтианы как силирирующие агенты [211]; масс-спектрометрия органо-

цикlosилтианов [212]; синтез низкоординированных соединений кремния пиролизом циклосилтианов [212—214]; молекулярная и кристаллическая структура тетраметилциклодисилтиана [215].

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Galas R., Duffaut N., Martel B., Paris C.*//*Bull. Soc. chim. France*. 1961. P. 886.
2. *Birkofe L., Ritter A., Goller H.*//*Ber.* 1963. B. 96. S. 3289.
3. *Feher F., Goller H.*//*Z. Naturforsch.* 1967. B. 22b. S. 1223.
4. *Feher F., Lüpschen R.*//*Ibid.* 1971. B. 26b. S. 1191.
5. *Wojnowski W., Becker B.*//IV Междунар. симп. по химии кремнийорганических соединений. Тез. докл. М., 1975. Т. 1. Ч. 2. С. 101.
6. *Drake J. E., Riddle C.*//*Quart. Revs.* 1970. V. 24. P. 263.
7. *Наметкин Н. С., Топчев А. В., Поваров Л. С.*//*Докл. АН СССР*. 1957. Т. 117. С. 245.
8. *Топчев А. В., Наметкин Н. С., Поваров Л. С.*//*Изв. АН СССР. ОХН*. 1962. С. 130.
9. *Wojnowski W., Daniecka W.*//IV Междунар. симп. по химии кремнийорганических соединений. Тез. докл. М., 1975. Т. 1. Ч. 2. С. 35.
10. *Wojnowska M., Wojnowski W.*//*Z. anorg. und allg. Chem.* 1974. B. 403. S. 179.
11. *Schmidt M., Schumann H.*//*Ibid.* 1963. S. 325. S. 130.
12. *Weyenberg D. R., Toporcer L. H.*//*J. Org. Chem.* 1965. V. 30. P. 943.
13. *Seyferth D., Duncan D. P., Haas C. K.*//*J. Organometal. Chem.* 1979. V. 164. P. 305.
14. *Weidenbruch M., Schäfer A., Rankers R.*//*Ibid.* 1980. V. 195. P. 171.
15. *Wojnowska M., Wojnowski W., West R.*//*Ibid.* 1980. V. 199. P. C1.
16. *Gladyshev E. N., Vyazankin N. S., Andreevich V. S. et al.*//*Ibid.* 1971. V. 28. P. 142.
17. *Гладышев Е. Н., Андреевичев В. С., Климов А. А. и др.*//*Журн. общ. химии*. 1972. Т. 42. С. 1077.
18. *Гладышев Е. Н., Андреевичев В. С., Вязанкин Н. С., Разуваев Г. А.*//*Там же*. 1970. Т. 40. С. 939.
19. *Бочкарев М. Н., Майоров Л. П., Чаров А. И., Вязанкин Н. С.*//*Там же*. 1971. Т. 41. С. 1408.
20. *Schmeisser M., Burgemeister W.*//*Angew. Chem.* 1957. B. 69. S. 781.
21. *Larson E., Marin R. E. I.*//*Acta chem. scand.* 1957. V. 5. P. 964.
22. *Haas A.*//*Angew. Chem.* 1965. B. 77. S. 1066.
23. *Eaborn C.*//*Nature*. 1950. V. 165. P. 685.
24. *Etienne Y.* С. г. Acad. sci. 1952. V. 235. P. 966.
25. *Etienne Y., Kullmann R.*//*Bull. Soc. chim. France*. 1953. P. 791.
26. *Пат. 2567742 США//С. А.* 1953. V. 47, 145.
27. *Наметкин Н. С., Топчев А. В., Чернышева Т. И., Карташева Л. И.*//*Изв. АН СССР. ОХН*. 1963. С. 654.
28. *Champetier G., Etienne Y., Kullmann R.*//*C. г. Acad. sci. 1952. V. 234. P. 1985.*
29. *Cumper C. W. N., Melnikoff A., Vogel A. J.*//*J. Chem. Soc. A.* 1966. P. 246.
30. *Sommer L. H., McLick J.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1966. V. 88. P. 5359.
31. *Лебедев Е. П., Фридланд Д. В., Рейхсфельд В. О.*//*Журн. общ. химии*. 1974. Т. 44. С. 294.
32. *Moehs P. J., Gebler M. D., Harris T. D.*//*J. Inorg. Nucl. Chem.* 1981. V. 43. P. 235.
33. *Рейхсфельд В. О., Лебедев Е. П.*//*Журн. общ. химии*. 1967. Т. 37. С. 1412.
34. *Nomura T., Yokoi M., Yamasaki K.*//*Proc. Jap. Acad.* 1953. V. 29. P. 342; С. А. 1955. V. 49. 12273.
35. *Mayfield D. L., Flath R. A., Best L. P.*//*J. Org. Chem.* 1964. V. 29. P. 2444.
36. *Millard M. M., Steele K., Pazdernik R. J.*//*J. Organometal. Chem.* 1968. V. 13. P. P7.
37. *Forstner J. A., Muettterties E. L.*//*Inorg. Chem.* 1966. V. 5. P. 552.
38. *Миронов В. Ф., Гар Т. К., Федотов Н. С., Эверт Г. Е.*//*Успехи химии*. 1981. Т. 50. С. 485.
39. *Lumbrose H.*//*Bull. Soc. chim. France*. 1959. P. 887.
40. *Abel E. W., Armitage D. A.*//*Adv. Organometal. Chem.* 1967. V. 5. P. 1—92.
41. *Андреанов К. А., Хайдук Р. И., Хананашвили Л. М., Нехаева Н. И.*//*Журн. общ. химии*. 1962. Т. 32. С. 3447.
42. А. с. 138602//Б. И. 1961. № 11. С. 25.
43. А. с. 139320//Б. И. 1961. № 13. С. 22.
44. *Пат. 138357 Швеция//С. А.* 1954. V. 48, 2761.
45. *Cradock S., Ebsworth E. A. V., Jessep H. F.*//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972. P. 359.
46. *Angus H. F., Cradock S., Ebsworth E. A. V., Glidewell C.*//*Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1969. V. 5. P. 717.
47. А. с. 395368 СССР//Б. И. 1973. № 35.
48. *Лебедев Е. П., Рейхсфельд В. О., Фридланд Д. В.*//*Журн. общ. химии*. 1973. Т. 43. С. 683.
49. *Louis E., Urry G.*//*Inorg. Chem.* 1968. V. 7. P. 1253.
50. *Cunico R. F.*//*J. Organometal. Chem.* 1976. V. 109. P. 47.
51. *Armitage D. A., Clark M. J., Sinden A. W. et al.*//*Inorg. Synth.* 1974. V. 15. P. 207.
52. *Лебедев Е. П., Фридланд Д. Ф., Рейхсфельд В. О., Король Е. Н.*//*Журн. общ. химии*. 1976. Т. 46. С. 315.
53. *Лебедев Е. П., Бабурина В. А., Фридланд Д. В.*//*Там же*. 1975. Т. 45. С. 1647.

54. Динь Хыу Нгуен, Бауков Ю. И., Луценко И. Ф./Там же. 1969. Т. 39. С. 922.
55. Воронков М. Г., Кейко Н. А., Кузнецова Т. А., Цетлина Е. О./Там же. 1978. Т. 46. С. 2138.
56. Drake J. E., Riddle C./J. Chem. Soc. A. 1970. V. 18. P. 3134.
57. Лебедев Е. П., Френкель М. М./Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 2275.
58. Лебедев Е. П., Френкель М. М., Рейхсфельд В. О., Фридланд Д. В./Там же. 1977. Т. 47. С. 1424.
59. Лебедев Е. П., Френкель М. М., Король Е. Н./Там же. 1977. Т. 47. С. 1510.
60. Лебедев Е. П., Федоров А. Д., Френкель М. М./Там же. 1977. Т. 47. С. 961.
61. Мижирицкий М. Д. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981.
62. Мижирицкий М. Д., Лебедев Е. П., Фридланд Д. В., Бабурина В. А./В Совещании по химии и практическому применению кремнийорганических соед. (Ленинград, 1981). Тез. докл. Л.: Наука, 1984. С. 36.
63. Пат. 3344161 США//РЖХим, 1969. Т. 6. С. 451.
64. Moedritzer K., Van Waser J. R./J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 2478.
65. Moedritzer K./Inorg. chim. acta. 1978. V. 29. P. 249.
66. Anderson H. H./Angew. Chem. 1950. B. 66. S. 714.
67. Anderson H. H., Fischer H./J. Org. Chem. 1955. V. 77. P. 862.
68. Schmid W. C., Bernard W. J./J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 55. P. 211.
69. Ebsworth E. A. V., Taylor R., Woodward R. B./Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 211.
70. Emeleus H. J., MacDiarmid A. G., Maddock A. G./J. Inorg. Nucl. Chem. 1955. V. 1. P. 194.
71. Emeleus H. J., Onyszchuk M./J. Chem. Soc. 1958. P. 604.
72. Emeleus H. J., Onyszchuk M., Kuchen W./Z. anorg. und allg. Chem. 1956. B. 283. S. 74.
73. Linton H. R., Nixon E. R./J. Chem. Phys. 1958. B. 29. P. 921.
74. Ward L. G. L., MacDiarmid A. G./J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. V. 21. P. 287.
75. Wang J. T., Van Dyke C. H./Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 1741.
76. Drake J. E., Glavincevski B. M., Hemmings R. T./Can. J. Chem. 1980. V. 58. P. 2161.
77. Haas A., Vongehr M./Z. anorg. und allg. Chem. 1978. B. 447. S. 119.
78. Fild M., Sundermeyer W., Glemser O./Chem. Ber. 1964. B. 97. S. 620.
79. Sundermeyer W./Angew. Chem. 1965. B. 77. S. 241.
80. Abel E. W./J. Chem. Soc. 1961. P. 4933.
81. Wiber M., Schwarzmüller G./Monatsh. Chem. 1969. B. 100. S. 68.
82. Лебедев Е. П., Фридланд Д. В., Рейхсфельд В. О./Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 2784.
83. Wiedenbruch M., Röttig G./Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1977. V. 13. P. 85.
84. Roesky H. W., Remmers G./Z. anorg. und allg. Chem. 1977. B. 431. S. 221.
85. Kriegsmann H., Clauss H./Ibid. 1959. B. 300. S. 210.
86. Moedritzer K./J. Organometal. Chem. 1970. V. 21. P. 315.
87. Millard M. M., Pazdernik L. J./Ibid. 1973. V. 51. P. 135.
88. Soysa H. S. D., Jung I. N., Weber W. P./Ibid. 1979. V. 171. P. 177; 1979. V. 165. P. C1.
89. Guseinov L. E., Volkova V. V., Avakyan V. G. et al./J. Organometal. Chem. 1984. V. 271. P. 191.
90. Sommer L. H., McLick J./Ibid. 1975. V. 101. P. 17.
91. Hailey A. D. M., Nickless G./J. Inorg. and Nucl. Chem. 1971. V. 33. P. 657.
92. Moedritzer K., Van Wazer J. R./J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 2030.
93. Moedritzer K., Van Wazer J. R./Inorg. chim. acta. 1967. V. 1. P. 152.
94. Laquerre M., Dunogues J., Dufraisse N., Calas R./J. Organometal. Chem. 1980. V. 193. P. 17.
95. Itoh K., Lee I. K., Matsuda I. et al./Tetrahedron Lett. 1967. P. 2667.
96. Witberg N., Hübner G./Z. Naturforsch. 1978. B. 33b. S. 575.
97. Wannagat U., Pump J., Burger H./Monatsh. Chem. 1963. B. 94. S. 1013.
98. Wannagat U., Kuckertz H., Krüger C., Pump J./Z. anorg. und allg. Chem. 1964. B. 333. S. 54.
99. Kriegseldorf H. R./Liebigs Ann. Chem. 1971. B. 748. S. 101.
100. Воронков М. Г., Власова Н. Н., Большакова С. А./Н兹в. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 170.
101. Pitt C. G., Fowler M. S./J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 1928.
102. Chini A., Weber W. P./J. Organometal. Chem. 1981. V. 210. P. 163.
103. Martel B., Dufraisse N./C. r. Acad. sci. 1967C. V. 264. P. 452.
104. Yokoi M./Bull. Chem. Soc. Jap. 1957. V. 30. P. 100.
105. Yokoi M., Nomura T., Yamasaki K./J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 4484.
106. Pierce L., Hayashi M./J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 479.
107. Fehér F., Goller H./Z. Naturforsch. 1957. B. 25b. S. 250.
108. Kriegsmann H./Z. Elektrochem. 1957. B. 61. S. 1088.
109. Goubeau J., Hiersemann W. D./Z. anorg. und allg. Chem. 1957. B. 290. S. 292.
110. Kriegsmann H., Clauss H./Ibid. 1959. B. 300. S. 210.
111. Millard M. M., Pazdernik L. J., Haddon W. F., Lundin R. E./Organometal. Chem. 1973. V. 52. P. 283.
112. Kurita Y., Kondo M./Bull. Chem. Soc. Jap. 1954. V. 27. P. 160.
113. Pazdernik L., Brisse F., Rivest R./Acta cryst. B. 1977. V. 33. P. 1780.

114. Mital R. L., Goyal R. D., Gupta R. R.//Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 1924.
115. Gupta R. R., Jain S. K., Ojha K. G.//J. Mol. Struct. 1978. V. 44. P. 105.
116. McDiarmid R.//J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 945.
117. Drake J. E., Glavinčevski B. M., Humphring R., Majid A.//Can. J. Chem. 1979. V. 57. P. 3253.
118. Drake J. E., Glavinčevski B. M., Wong C.//J. Inorg. and Nucl. Chem. 1980. V. 42. P. 175.
119. Duric J. R., Flanagan M. J., Kalasinsky V. F.//Spectrochim. acta. 1978 A. V. 34. P. 63.
120. Onyszchuk M.//Can. J. Chem. 1961. V. 39. P. 808.
121. Wang J. T., Van Dyke C. H.//Chem. Commun. 1967. P. 612.
122. Distefano G., Ricci A., Colonna F. R. et al.//J. Organometal. Chem. 1974. V. 78. P. 93.
123. Ebsworth E. A. V., Frankiss S. J.//Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 1574.
124. Abel E. W., Brady D. B.//J. Organometal. Chem. 1968. V. 11. P. 145.
125. Abel E. W., Armitage D. A., Tyfield S. P.//J. Chem. Soc. A. 1967. P. 554.
126. Abel E. W., Armitage D. A., Brady D. B.//Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 3459.
127. McLean R. A. N., Umpleby J. D.//Can. J. Chem. 1970. V. 48. P. 3369.
128. Salinger R. M., West R.//J. Organometal. Chem. 1968. V. 11. P. 631.
129. Егорочкин А. Н., Бочкарев М. М., Вязанкин Н. С. и др.//Докл. АН СССР. 1971. Т. 198. С. 96.
130. Егорочкин А. Н., Вязанкин Н. С., Хоршев С. Я.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. С. 2394.
131. Шевченко С. Г., Бродская Э. И., Фролов Ю. Л. и др.//Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 1925.
132. Рейхсфельд В. О., Лебедев Е. П.//Там же. 1969. Т. 39. С. 615.
133. Glidewell C., Rankin D. W. H.//J. Chem. Soc. A. 1969. P. 753.
134. Viswanathan C., Van Dyke C. H.//Ibid. 1968. P. 487.
135. Фрилланд Д. В., Лебедев Е. П., Рейхсфельд В. О.//Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 1504.
136. Рейхсфельд В. О., Лебедев Е. П.//Там же. 1969. Т. 39. С. 221.
137. Бабурина В. А., Лебедев Е. П.//Там же. 1978. Т. 48. С. 125.
138. Мижирицкий М. Д.//V Всесоюз. конф. по химии и практическому применению кремнийорганических соед. (Тбилиси, 1980). Тез. докл. М., 1980. Ч. 1. С. 21.
139. Фрилланд Д. В., Лебедев Е. П., Рейхсфельд В. О.//Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 326.
140. А. с. 503880 СССР//Б. И. 1976. № 7.
141. А. с. 979355 СССР//Б. И. 1982. № 45.
142. А. с. 819109 СССР//Б. И. 1981. № 13.
143. А. с. 688502 СССР//Б. И. 1979. № 36.
144. А. с. 810709 СССР//Б. И. 1981. № 9.
145. Лебедев Е. П., Мижирицкий М. Д., Бабурина В. А. и др.//Журн. общ. химии. Т. 49. С. 1731.
146. Лебедев Е. П., Рейхсфельд В. О., Бабурина В. А.//Там же. 1974. Т. 44. С. 787.
147. А. с. 502896 СССР//Б. И. 1976. № 6.
148. Бабурина В. А., Лебедев Е. П.//Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 1682.
149. Appel R., Frechen R.//Z. anorg. und allg. Chem. 1977. B. 428. S. 125.
150. А. с. 547448 СССР//РЖХим. 1978. 6Н224.
151. Мижирицкий М. Д., Лебедев Е. П., Фуфаева А. Н.//Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 2089.
152. Мижирицкий М. Д., Лебедев Е. П., Фуфаева А. Н.//Там же. 1982. Т. 52. С. 2092.
153. Abel E. W., Armitage D. A., Buch R. P.//J. Chem. Soc. 1965. P. 3045.
154. Лебедев Е. П., Бабурина В. А.//Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 2431.
155. Лебедев Е. П., Цыганов Б. Н.//Там же. 1976. Т. 46. С. 931.
156. Schöllkopf U., Rieber N.//Angew. Chem. 1967. B. 79. S. 966.
157. Динь Хыу Нгуен, Файнберг В. С., Бауков Ю. И., Луценко И. Ф.//Журн. общ. химии. 1968. Т. 38. С. 191.
158. Peddle G. J. D., Walsingham R. W.//Chem. Commun. 1969. P. 462.
159. Peddle G. J. D., Walsingham R. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 2154.
160. Чаузов В. А., Водолазская В. М., Китаева Н. С., Бауков Ю. И.//Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. С. 597.
161. Чаузов В. А., Китаева Н. С., Бауков Ю. И.//Там же. 1981. Т. 51. С. 1790.
162. Чаузов В. А., Бауков Ю. И.//Там же. 1970. Т. 40. С. 1426.
163. Abel E. W., Armitage D. A., Buch R. P.//J. Chem. Soc. Suppl. 1. 1964. P. 5584.
164. Марковский Л. Н., Дубинина Т. Н., Лебченко Е. С. и др.//Журн. орган. химии. 1972. С. 1822.
165. Abel E. W., Armitage D. A.//J. Organometal. Chem. 1966. V. 5. P. 326.
166. Emeleus H. J., Smythe L. E.//J. Chem. Soc. 1958. P. 609.
167. Jenkins L. W., Willey G. R.//J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1979. P. 1697.
168. Лебедев Е. П., Бабурина В. А., Рейхсфельд В. О.//Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 1769.
169. Roberts R. M. G.//J. Organometal. Chem. 1968. V. 12. P. 97.
170. Abel E. W., Armitage D. A.//J. Chem. Soc. Suppl. 2. 1964. P. 5975.
171. Kriegeldorf H. R., Leppert E.//Makromol. Chem. 1972. B. 158. S. 223.
172. Лебедев Е. П., Бабурина В. А., Мижирицкий М. Д.//Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 1081.

173. Лебедев Е. П., Мижирицкий М. Д., Бабурина В. А., Офицеров Е. Н.//Там же. 1979. Т. 49. С. 1730.
174. Cavell R. G., Leary R. D., Sanger A. R., Tomlison A. J.//Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 1374.
175. Gosling K., Miller J. J.//Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1973. V. 9. P. 355.
176. Корбидж Д. Фосфор. М.: Мир, 1982. С. 440.
177. Луценко И. Ф., Проскурина М. В.//Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 1628.
178. Michalski J., Chojnowski J., Jezierska B., Boreska B.//Phosphorus and Sulfur. 1980. V. 8. P. 263.
179. Finch M. A., Van Dyke C. H.//Inorg. Chem. 1975. V. 14. P. 136.
180. Markovsky L. N., Stookalo E. A.//Phosphorus. 1974. V. 4. P. 237.
181. Лебедев Е. П., Бабурина В. А., Рейхсфельд В. О.//Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 1212.
182. Лебедев Е. П., Мижирицкий М. Д., Бабурина В. А., Зарипов Ш. И.//Там же. 1979. Т. 49. С. 1084.
183. Abel E. W., Walker D. J., Wingfield J. N.//J. Chem. Soc. A. 1968. P. 1814.
184. Soysa H. S. D., Weber W. P.//Tetrahedron Lett. 1978. P. 235.
185. Armitage D. A., Sinden A. W.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 90. P. 285.
186. Lappert M. F., Prokai B.//Adv. Organometal. Chem. 1965. V. 5. P. 225.
187. Abel E. W., Walker D. J.//J. Chem. Soc. A. 1968. P. 2338.
188. Itoh K., Matsuzaki K., Ishii Y.//J. Chem. Soc. C. 1968. P. 2709.
189. Roesky H. W., Zamankhan H.//Z. Naturforsch. 1977. B, 32b. S. 229.
190. Itoh K., Kato N., Ishii Y.//J. Organometal. Chem. 1970. V. 22. P. 49.
191. Itoh K., Kato N., Ishii Y.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1970. V. 43. P. 3309.
192. А. с. 246514 СССР//Б. И. 1969. № 21. С. 23.
193. Пат. 2590039 СИА//С. А. 1952. В. 46, 4892.
194. Пат. 2700803 СИА//С. А. 1955. В. 49, 7238.
195. Blackman L. C. F., Dewar M. J. S.//J. Chem. Soc. 1957. P. 169.
196. Blackman L. C. F., Dewar M. J. S., Hampson H.//J. Appl. Chem. (London). 1957. V. 7. Р. 160.
197. Фридланд Д. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета. 1975.
198. Бибурина В. А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирюна. 1976. С. 16.
199. А. с. 576764 СССР//Б. И. 1979. № 42. С. 265.
200. Бибурина В. А., Фридланд Д. В.//В Всесоюз. конф. по химии и практическому применению кремнийорганических соед. (Тбилиси, 1980). Тез. докл. М., 1980. Ч. 2. С. 323.
201. Салишареева В. Н., Лепменин Г. В., Мочалов А. А. и др.//Пластмассы. 1976. С. 42.
202. А. с. 785326 СССР//Б. И. 1980. № 45.
203. Detty M. R., Seidler M. D.//J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 1354.
204. SteLiou K., Mrani M.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 3104.
205. Hengge E., Schugler H. G.//J. Organometal. Chem. 1982. V. 240. P. C65.
206. Воронков М. Г., Власова Н. Н., Адамович М. Ю.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 2404.
207. Horn H.-G., Nemke M.//Chem. Ztg. 1985. В. 109. S. 145.
208. Мижирицкий М. Д., Рейхсфельд В. О.//Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 1537.
209. Мижирицкий М. Д., Рейхсфельд В. О.//Там же. 1986. Т. 56. С. 1547.
210. Мижирицкий М. Д., Рейхсфельд В. О.//Там же. 1985. Т. 55. С. 1883.
211. Мижирицкий М. Д., Южелевский Ю. А.//Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 609.
212. Волкова В. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИИХС им. А. В. Топчиева АН СССР. 1987.
213. Авакян В. Г., Волкова В. В., Гусельников Л. Е., Наметкин Н. С.//Докл. АН СССР. 1986. Т. 285. С. 1150.
214. Гусельников Л. Е., Волкова В. В., Волнина Э. А. и др.//Там же. 1984. Т. 274. С. 1106.
215. Schiklower W. E., Strutschkow Yu. T., Guselnikov L. E. et al.//Z. anorg. und allg. Chem. 1983. В. 501. S. 153.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета