

Силилиевые ионы[†]

Т.А.Кочина, Д.В.Вражнов, Е.Н.Синотова, М.Г.Воронков

Институт химии силикатов им. И.В.Гребениčkова Российской академии наук

199155 Санкт-Петербург, ул. Одоевского, 24/2, факс (812)328–5401

Санкт-Петербургский государственный университет,

Научно-исследовательский институт химии

198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26, факс (812)428–6939

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского

Сибирского отделения Российской академии наук

664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, факс (395)239–6046

Изложена история возникновения проблемы силилиевых ионов и охарактеризовано ее современное состояние. Рассмотрены достижения последних двадцати лет в области получения силилиевых ионов как самостоятельных образований в растворах и кристаллах и как интермедиатов в реакциях кремнийорганических соединений. Особое внимание уделено ион-молекулярным реакциям силилиевых ионов с нуклеофильными реагентами в газовой и конденсированной фазах.

Библиография — 164 ссылки.

Оглавление

I. Введение	107
II. История исследования силилиевых ионов	108
III. Современное состояние проблемы силилиевых ионов	110
IV. Ион-молекулярные реакции силилиевых ионов	117

I. Введение

Уже более пятидесяти лет ученых не перестает волновать вопрос: способны ли соединения кремния проявлять химические свойства, характерные для их углеродных аналогов? Поскольку кремний и углерод являются ближайшими соседями по IV группе Периодической системы, в химии крем-

нийорганических соединений пытались найти закономерности, характерные для органической химии, а именно: способность атомов Si участвовать в образовании кратных связей Si = E (E = Si, C, O, N и др.), полимеров с длинными цепочками атомов Si и интермедиатов, аналогичных углеродным (например, карбенам и карбокатионам). Накопленные экспериментальные данные показывают, что углерод и кремний имеют очень разные свойства. Прежде всего отмечалась ярко выраженная нестабильность (в отличие от углеродных аналогов) соединений кремния, содержащих кратные связи. Существование таких производных вплоть до середины XX века вызывало сомнение.¹ Лишь начиная с 1967 г., в литературе стали появляться сообщения^{2–7} о получении нестабильных соединений кремния со связями Si = Si, Si = C и др. В настоящее время представление о том, что кремний не способен образовывать кратные связи, полностью опровергнуто.^{8,9} Было доказано^{10,11} также образование полисиланов, свойства которых в течение длительного времени оставались малоизученными. Однако вопрос о существовании интермедиатов кремния, аналогичных углеродным, до сих пор остается открытым. В последние годы удалось получить силилены^{12–14} — кремниевые аналоги хорошо известных карбенов¹⁵ — и изучить их свойства. В то же время получить (особенно в конденсированной фазе) и доказать существование трехкоординированных кремнийорганических катионов

Т.А.Кочина. Доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник ИХС РАН. Телефон: (812)328–4802, e-mail: kom@isc.nw.ru

Область научных интересов: химия элементоорганических соединений, физическая химия.

Д.В.Вражнов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: (812)328–4802, e-mail: kom@isc.nw.ru

Область научных интересов: химия элементоорганических соединений.

Е.Н.Синотова. Кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник НИИ Химии СПбГУ. Телефон: (812)328–9446.

Область научных интересов: радиохимия.

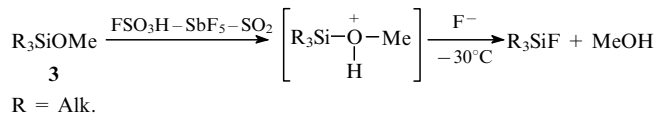
М.Г.Воронков. Академик, советник РАН, профессор ИриХ СО РАН. Телефон: (3952)46–2400, e-mail: voronkov@irioch.irk.ru

Область научных интересов: химия элементоорганических соединений; строение, реакционная способность и практическое применение органических и неорганических соединений кремния.

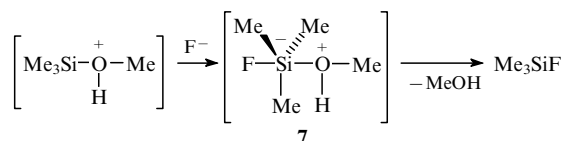
Дата поступления 6 июля 2005 г.

[†] Согласно последней рекомендации IUPAC трехкоординированный катион R₃Si⁺ именуется силилиевым ионом.

В этих условиях непервичные карбениевые ионы стабильны и генерируются из различных органических соединений.⁴² Поведение триалкилалкоксиланов **3** в указанной среде изучали при низкой температуре методом ЯМР-спектроскопии. Обнаружено, что сначала происходит протонирование триалкилалкоксилана, а затем реакция замещения, ведущая к триалкилфторсилану.

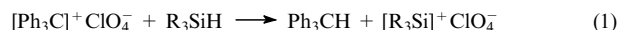


При этом R_3Si^+ -ионы не были зафиксированы. Образование триалкилфторсиланов авторы работы⁴¹ объясняли формированием пентаковалентного промежуточного соединения **7** (для R = Me).



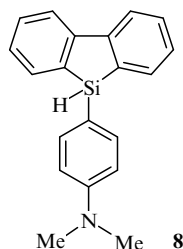
Аналогичный результат получен при выдерживании гексаалкилдисилоксанов в суперкислой среде.⁴¹

Одной из основных проблем, которая возникала при получении силилиевых ионов в конденсированной фазе, являлась природа уходящей группы. Известно, что в органической химии карбениевые ионы традиционно образуются по механизмам $\text{S}_{\text{N}}1$ или $\text{E}1$, при этом уходящей группой, как правило, является галоген- (I^- , Cl^- и др.) или кислородсодержащий анион. Учитывая высокую прочность связей кремний-галоген и кремний-кислород, эти группы не могут быть использованы как уходящие при генерировании силилиевых ионов. Корей⁴³ предложила получать силилиевые ионы по реакции (1), применяя в качестве уходящей группы гидрид-ион.



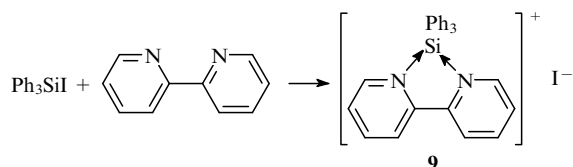
Действительно, связь Si—H слабее, чем связь C—H, поэтому реакция (1) является термодинамически выгодной. Впоследствии эта реакция получила ее имя. Реакция Корей долгое время привлекалась для доказательства образования силилиевых ионов как устойчивых частиц и как короткоживущих интермедиатов в различных превращениях.

В 1975 г. появились сообщения^{44,45} о получении устойчивых силилиевых ионов в результате отрыва гидрид-иона от соединения **8**.



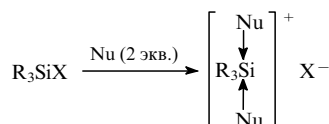
Однако позже эти результаты были опровергнуты.^{27,46} Причиной неудач рассмотренных исследований, по-видимому, является то, что их авторы исходили из полной аналогии свойств углерода и кремния.

Авторам работы⁴⁷ удалось получить положительно заряженные кремнийорганические ионы путем координации кремния с соединениями основного характера. Так, в реакции иодтрифенилсилана с 2,2'-бипиридином была выделена соль **9** с пентаковалентным ионом кремния.



Позже были получены^{48,49} и другие аналогичные пентаковалентные катионы.

В обзоре¹⁸, обобщающем результаты исследований по силилиевым ионам за этот период времени, было сделано заключение, что положительно заряженные кремнийорганические ионы могут возникать только в результате нуклеофильной атаки по атому Si.



R = Alk, Ar; X — галоген; Nu — нуклеофил.

Однако следует подчеркнуть, что образующийся таким образом пентакоординированный ион принципиально отличается от трехвалентного силилиевого иона R_3Si^+ . Последний, аналогично карбениевому иону, мог бы образоваться при гетеролитическом расщеплении связи Si—X.

В то время как попытки продемонстрировать образование силилиевых ионов R_3Si^+ в конденсированных фазах были безуспешны, существование этих частиц в разреженных газах было надежно установлено. Учитывая, что физические свойства кремния (термодинамические, электронные и т.д.) должны способствовать более легкому генерированию силилиевых ионов по сравнению с карбениевыми ионами аналогичной структуры, естественно было задать вопрос: почему этот процесс затруднен в конденсированной фазе?

Ответ на этот вопрос можно получить из результатов современных квантово-химических исследований,⁵⁰ которые подтверждают значительное различие химических свойств углерода и кремния. Прежде всего это касается уникальной способности атома кремния увеличивать свое координационное число. Так, например, хорошо известны соединения с гиперкоординированным атомом кремния (например, анион SiF_6^{2-}), в то время как подобных соединений углерода не существует. Способность кремния к увеличению координационного числа приводит к тому, что у силилиевых ионов, в отличие от карбокатионов, повышена тенденция к образованию комплексов с различными нуклеофилами, включая противоионы и растворители, используемые в синтезе кремнийорганических соединений. Этот факт, по-видимому, и объясняет неудачи наблюдения силилиевых ионов в растворе.

Учитывая сказанное выше, можно заключить, что вывод, сделанный в обзоре¹⁸ о невозможности получения в конденсированной фазе трехвалентных силилиевых ионов R_3Si^+ , являлся преждевременным, просто для их генерирования необходима совершенно другая стратегия.

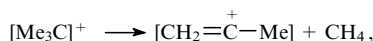
III. Современное состояние проблемы силилиевых ионов

1. Силилиевые ионы в газовой фазе

Существование силилиевых ионов в газовой фазе уже ни у кого не вызывает сомнений. Они легко генерируются в разреженных газах различными методами, в том числе электронным ударом, фото- и химической ионизацией. При этом потенциалы появления силилиевых ионов существенно ниже потенциалов появления карбениевых ионов.⁵¹ Учитывая, что до последнего времени практически все попытки генерировать и охарактеризовать силилиевые ионы в конденсированной фазе были неудачными, любая информация о них, полученная в результате газофазных исследований, являлась чрезвычайно важной и полезной. Были установлены не только термодинамические, но и некоторые физические характеристики силилиевых ионов. В частности, исследование иона H_3Si^+ методом инфракрасной лазерной спектроскопии в газовой фазе показало,⁵² что этот катион (так же как и ион H_3C^+) имеет плоскую структуру, длина связи $\text{Si}-\text{H}$ составляет 1.462 Å и полоса основного валентного колебания находится в области 838.0674 cm^{-1} .

Газофазная химия силилиевых ионов очень разнообразна и включает в себя необычные перегруппировки, которые сильно отличаются от перегруппировок карбениевых ионов. Прежде всего превращения силилиевых ионов требуют активации,^{53,54} тогда как перегруппировки карбениевых ионов могут происходить при очень низких температурах и даже в твердой фазе.^{55,56}

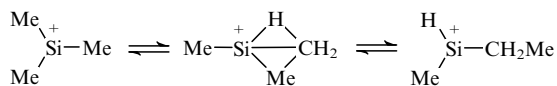
Механизм перегруппировок карбениевых и силилиевых ионов, протекающих в одних и тех же условиях, также различен.^{57–59} Например, если *трет*-бутильный катион в камере масс-спектрометра диссоциирует в основном с отщеплением метана⁵⁹



то в случае триметилсилильного катиона происходит элиминирование молекулы этилена^{57–59}



Механизм последней перегруппировки долгое время оставался предметом многочисленных исследований. Авторами работы⁵⁷, которые впервые наблюдали ее, был предложен механизм, включающий изомеризацию активированного триметилсилилиевого иона в EtMeHSi^+ с последующим отщеплением этилена. Однако позднее было показано,⁵⁸ что эти ионы до элиминирования этилена могут взаимопревращаться.



Следовательно, при наличии достаточной энергии активации и при условии, что барьер изомеризации лежит ниже порога диссоциации, может происходить превращение менее устойчивой изомерной формы силилиевого иона в более устойчивую. В работах^{53,57–60} была изучена аналогичная изомеризация иона $\text{C}_2\text{H}_7\text{Si}^+$:



Поскольку ион Me_2HSi^+ на 22.5 ккал·моль⁻¹ стабильнее иона EtH_2Si^+ (см.⁵³), то по мере увеличения кинетической энергии ионов EtH_2Si^+ растет количество ионов Me_2HSi^+ (см.⁶⁰) (рис. 1). При более высоких энергиях наблюдается диссоциация иона EtH_2Si^+ с элиминированием этилена.

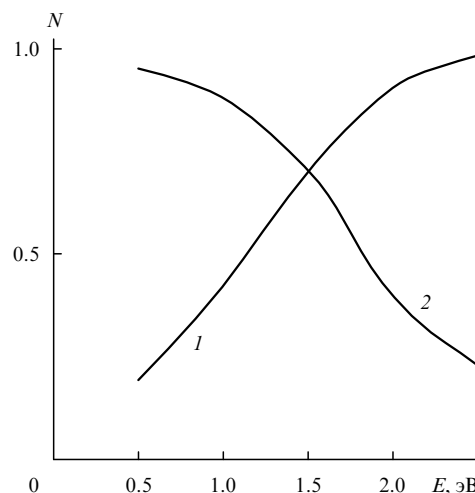


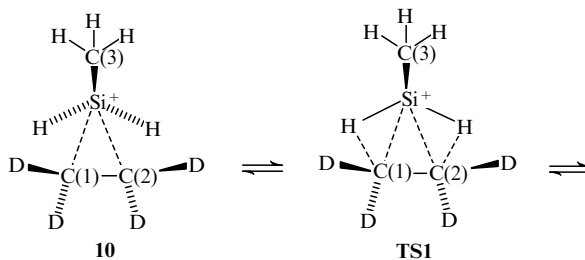
Рис. 1. Зависимости выхода ионов Me_2HSi^+ (1) и EtH_2Si^+ (2) от энергии активации.⁵⁸

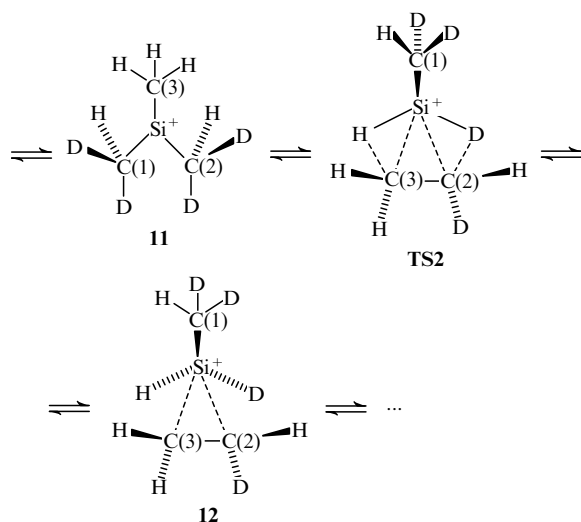
Согласно результатам масс-спектрометрических исследований,^{57,58} ион EtH_2Si^+ на 90% изомеризуется в термодинамически более стабильный ион Me_2HSi^+ . Очевидно, что барьер изомеризации в данном случае ниже, чем энергия, необходимая для элиминирования этилена. Совершенно иная картина наблюдается в случае иона EtMeHSi^+ . Для этого иона барьеры изомеризации и диссоциации близки,⁵⁴ поэтому его изомеризация в триметилсилилиевый ион протекает лишь на 5%.⁶¹

Лишь 28% ионов $\text{C}_2\text{H}_7\text{Si}^+$ распадаются с образованием этилена.⁶² Основным продуктом диссоциации $\text{C}_2\text{H}_7\text{Si}^+$ является молекула водорода (72%). Оказалось, что состав и кинетическая энергия образующихся продуктов не зависят от типа изомера этого иона — Me_2HSi^+ или EtH_2Si^+ . Это свидетельствует о том, что равновесие между изомерами устанавливается раньше, чем происходит диссоциация. В то же время изомеры иона $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$ — Me_3Si^+ и EtMeHSi^+ — при распаде давали в основном этилен (89 и 97 % соответственно) и имели значительные различия в кинетической энергии.

В отличие от карбениевых ионов, для силилиевых ионов существуют качественные реакции, позволяющие различать структурные изомеры этих ионов.^{60,61} Изомеризация этилсилилиевого иона в диметилсилилиевый подтверждена изотопным обменом этого иона с полностью дейтерированным этиленом. Если в случае дизамещенного иона R_2HSi^+ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) только связанный с кремнием атом водорода ^1H может обмениваться на дейтерий, то в случае моноалкилзамещенного иона RH_2Si^+ в изотопный обмен могут вступать все атомы водорода.⁶⁰

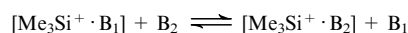
Теоретическое обоснование этого явления было дано в работе⁵³. Авторы предположили, что взаимодействие MeH_2Si^+ с C_2D_4 протекает через образование комплекса $[\text{MeH}_2\text{Si}^+ \cdot \text{C}_2\text{D}_4]$ (10), который путем миграции водородных атомов от атома кремния к этеновой части превращается через переходное состояние **TS1** в симметричный катион $\text{Me}(\text{CD}_2\text{H})_2\text{Si}^+$ (11) с минимальной энергией.





Обратное превращение иона 11 в исходный комплекс может происходить и с вовлечением немеченой метильной группы. В этом случае через переходное состояние TS2 образуется, например, комплекс 12. Его последующая диссоциация приводит к возникновению иона $(\text{CD}_2\text{H})\text{HDSi}^+$ и молекулы $\text{H}_2\text{C}=\text{CDH}$. При многократном повторении таких процессов может образоваться полностью дейтерированный метилсилилиевый ион. В случае же взаимодействия $\text{Me}_2\text{HSi}^+ + \text{CD}_2 = \text{CD}_2$ наиболее стабильным изомером будет ион $\text{Me}_2(\text{CD}_2\text{CD}_2\text{H})\text{Si}^+$. Его превращение может привести только к образованию Me_2DSi^+ и $\text{HDC}=\text{CD}_2$, т.е. только атом водорода, связанный с кремнием, может быть замещен на атом дейтерия. Обмен атомами водорода между метильной и силильной группами не происходит из-за наличия высокого энергетического барьера.

Значительный вклад в изучение реакционной способности силилиевых ионов по отношению к нуклеофильным реагентам в газовой фазе внесли Войтиньяк и Стоун.⁶³ Масс-спектрометрическим методом они изучили газофазное взаимодействие иона Me_3Si^+ со спиртами, простыми и сложными эфирами и ароматическими углеводородами при давлении 3–5 мм рт. ст. и температуре от 298 до 600 К, в результате которого образовывались аддукты $[\text{Me}_3\text{Si}^+ \cdot \text{B}]$ ($\text{B} = \text{AlkOH}, \text{AlkOAlk}', \text{AlkCO}_2\text{Alk}', \text{ArH}$). Путем измерения констант равновесия реакции катиона Me_3Si^+ с кислородсодержащими основаниями B_1 и B_2



были определены относительные основности этих соединений по отношению к Me_3Si^+ . Мерой основности служило изменение свободной энергии этой реакции.

Как следует из результатов исследования, основность различных спиртов и воды возрастает в том же порядке, что и сродство к протону: бутанол > пропанол > этанол > метанол > вода.

Следует отметить, что энергия ассоциации спиртов с ионом Me_3Si^+ на ~ 20 ккал·моль⁻¹ выше, чем с ионом Me_3C^+ и на 7 ккал·моль⁻¹ выше, чем с ионом Me_3Sn^+ (табл. 1). Для всех катионов наблюдалось увеличение энергии ассоциации с ростом основности спирта ROH, т.е. с увеличением длины алкильного заместителя.

Различие в энергиях ассоциации Me_3Si^+ - и Me_3C^+ -ионов со спиртами можно объяснить большей плотностью положительного заряда на атоме кремния по сравнению с атомом углерода, что связано главным образом с различной степенью взаимодействия вакантной орбитали этих катионов с орбиталями метильных заместителей.⁶⁴ Так, анализ заселен-

Таблица 1. Изменение энтальпии ΔH_0 (в ккал·моль⁻¹) реакции $[\text{Me}_3\text{E}^+ \cdot \text{B}] \rightarrow [\text{Me}_3\text{E}]^+ + \text{B}$.⁶³

B	E		
	C	Si	Sn
H ₂ O	11.7	30.1	25.7
MeOH	22.8	39.2	32.6
EtOH	26.9	42.0	34.8
Pr ⁿ OH	24.9	43.9	—

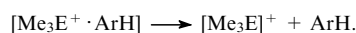
ности вакантных p_z -орбиталей показал,⁶⁵ что если в ионах H_3Si^+ и H_3C^+ она практически равна нулю (орбиталь оправдывает название вакантной), то в ионах Me_2HC^+ она возрастает до 0.37, а в ионе Me_2HSi^+ до 0.1. Перенос электронной плотности к атому углерода значительно сильнее, чем к атому кремния; к некоторой делокализации положительного заряда на катионном центре приводит также индуктивный эффект метильных заместителей в ионе Me_3C^+ . В случае же катиона Me_3Si^+ делокализации положительного заряда за счет алкильных заместителей практически не происходит, поскольку электроотрицательность кремния ниже, чем углерода.

Большая энергия ассоциации со спиртами Me_3Si^+ -иона по сравнению с ионами Me_3Sn^+ объясняется, по-видимому, большим объемом атома олова, а следовательно, и большей длиной связи Sn—O в аддукте.

Порядок изменения энергии ассоциации рассмотренных выше ионов Me_3E^+ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Sn}$) сохраняется и в случае других кислородсодержащих соединений (например, простых и сложных эфиров).⁶³ Следовательно, большая плотность положительного заряда на атоме кремния по сравнению с атомом углерода, а также меньший объем первого по сравнению с атомом олова делают триметилсилилиевый ион наиболее реакционноспособной частицей в этом ряду по отношению к кислородсодержащим соединениям, несмотря на то что кремний занимает в Периодической таблице промежуточное положение между типичным неметаллом (C) и металлом (Sn).

Был установлен ряд увеличения основности по отношению к Me_3Si^+ различных классов кислородсодержащих соединений: вода < спирты < простые эфиры < сложные эфиры.⁶³

В то же время энергия ассоциации ионов Me_3Si^+ и Me_3Sn^+ с такими ароматическими углеводородами (ArH), как мезитилен и *o*-ксилол, примерно одинакова и немного меньше по величине, чем энергия ассоциации с кислородсодержащими соединениями. Ниже представлены изменения энтальпии (в ккал·моль⁻¹) реакций



E	ArH		Ссылки
	мезитилен	<i>o</i> -ксилол	
Si	31.1	29.2	63
Sn	32.0	29.9	66

Уменьшение разницы в энергиях ассоциации ионов Me_3Si^+ и Me_3Sn^+ с ароматическими углеводородами можно объяснить исходя из принципа «жестких» и «мягких» кислот и оснований.⁶⁷ Например, менее поляризуемый кремний в ионе Me_3Si^+ более легко реагирует с «жесткими» кислородсодержащими основаниями, тогда как взаимодействие иона Me_3Sn^+ становится более предпочтительным в случае «мягких» ароматических оснований.

Амины являются более сильными основаниями, чем кислородсодержащие соединения, по отношению к триме-

Таблица 2. Сродство аминов к иону Me_3Si^+ и к протону (в ккал·моль⁻¹).

Амин	Me_3Si^+ (см. ⁶⁸)	H^+ (см. ⁶⁹)
NH_3	46.5	204
MeNH_2	55.4	214.1
EtNH_2	57.4	217.0
Bu^nNH_2	59.5	218.4
Bu^sNH_2	57.9	220.5
Bu^iNH_2	58.0	220.8
Me_2NH	60.0	220.6

Таблица 3. Относительная основность ароматических соединений по отношению к иону Me_3Si^+ и сродство к протону (в ккал·моль⁻¹).

Соединение	Me_3Si^+	H^+
PhC(O)H	36.2	191.7
PhC(O)Me	37.8	198.2
PhNH_2	35.5	203.3
PhNMe_2	39.5	217.3
Py	47.1	214.7

тилсилилиевому иону. Об этом свидетельствуют гораздо большие величины энергии ассоциации иона Me_3Si^+ с аминами, чем со спиртами. В табл. 2 представлено сродство (т.е. энергия ассоциации) различных аминов к Me_3Si^+ -иону и к протону. Из данных табл. 2 видно, что сродство аминов к иону Me_3Si^+ возрастает в том же порядке, что и сродство к протону: $\text{NH}_3 < \text{MeNH}_2 < \text{EtNH}_2 < \text{Bu}^n\text{NH}_2$, и определяется увеличением поляризуемости алкильного заместителя в амине.

Были определены также основности по отношению к иону Me_3Si^+ и сродство к протону некоторых ароматических кислород- и азотсодержащих соединений (табл. 3).⁷⁰ Как видно из табл. 3, ряды увеличения приведенных характеристик для этих соединений различны, поскольку определяются различными факторами. Например, на основность соединений по отношению к Me_3Si^+ могут оказывать влияние стерические факторы, которые не сказываются на величине сродства к протону.⁶³ Тем не менее влияние заместителей в ароматическом кольце на эти две характеристики одинаково. Кроме того, как и в случае протонированных органических оснований, связь между ионами Me_3Si^+ и атомами О(или N) в аддукте имеет в значительной степени ковалентный характер.

Таким образом, проведенные исследования показали, что силилиевые ионы не только легко образуются в газовой фазе, но и проявляют значительно большее сродство к π - и n -электронодонорным соединениям, чем карбениевые ионы.

2. Силилиевые ионы в конденсированной фазе

Доказательство существования силилиевых ионов в конденсированной фазе до сих пор является одной из сложнейших задач кремнийорганической химии. Выше было показано, что классические методы, обычно применяемые в органической химии для генерирования карбениевых ионов, в случае кремниевых аналогов оказались непригодными. Очевидно, что для генерирования силилиевых ионов и изучения их химического поведения в конденсированной фазе необходимы нетрадиционные пути.

Работы Ламберта (см., например,⁷¹) открыли новый этап в решении проблемы синтеза силилиевых ионов в конденсированной фазе. Для получения силилиевых ионов Ламберт предложил использовать:

— заместители у атома кремния, повышающие термодинамическую устойчивость силилиевых ионов;

— противоионы и растворители с низкой нуклеофильностью;

— заместители, создающие стерические препятствия для подхода нуклеофилов к кремниевому центру.

С учетом этих предложений проводились все дальнейшие работы по генерированию силилиевых ионов в конденсированной фазе.

Как известно, в химии карбениевых ионов стабилизация положительного заряда на катионе главным образом осуществляется за счет π - π - и n - π -резонансных взаимодействий (например, в случае бензильного PhCH_2^+ , аллильного $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^+$ или метоксиметильного MeOCH_2^+ катионов), а также σ - π -резонансного взаимодействия (для *трет*-бутильного катиона Me_3C^+). В то же время электрооакцепторный индуктивный эффект таких заместителей, как Ph, $\text{CH}=\text{CH}_2$, OMe, дестабилизирует карбениевый ион. Следовательно, для того чтобы произошла стабилизация положительного заряда, π - π - и n - π -взаимодействия должны не только компенсировать, но и превышать нежелательный индуктивный эффект, что и наблюдается в химии карбениевых ионов. В случае же атома кремния резонансное взаимодействие с электроотрицательными элементами (N, O, F) очень слабое и не может конкурировать с дестабилизирующим индуктивным влиянием последних, что делает их использование для стабилизации силилиевых ионов неэффективным.

Для стабилизации положительного заряда в силилиевых ионах Ламберт⁷¹ предложил использовать кремнийорганические заместители, непосредственно связанные с катионным центром (как, например, в ионах $\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{Si}^+$ или $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^+$). Поскольку атом кремния менее электроотрицателен и более поляризуем, чем атом углерода, то индуктивный эффект кремнийсодержащего заместителя будет направлен на стабилизацию катионного центра.

Квантово-химические расчеты показали,⁷² что эффективная стабилизация силилиевых ионов может быть достигнута за счет резонансного $3p$ - $3p$ -взаимодействия в катионах типа $(\text{RX})_3\text{Si}^+$ или $(\text{R}_2\text{X})_3\text{Si}^+$, где X — элементы III периода (X = S, P). Действительно, связь атомов серы и кремния достаточно высоко поляризуема. Кроме того, атом серы содержит $3p$ -неподеленные электронные пары и обладает примерно такой же электроотрицательностью, что и атом углерода (~ 2.5). По этой причине можно ожидать, что его индуктивный эффект не будет столь значительным, как в случае фенильного или кислородсодержащего заместителя.

С учетом сказанного выше авторами работы⁷³ по реакции Корей был получен силилиевый ион $(\text{Pr}^i\text{S})_3\text{Si}^+$. Отрыв гидрид-иона осуществляли трифенилметилперхлоратом в дихлорметане или сульфолане. Проводимость образовавшегося трис(изопропилтио)силперхлората в обоих растворителях была такая же высокая, как и в случае исходного трифенилметилперхлората, что, по мнению авторов, свидетельствует об ионном характере полученной соли.

Однако эти результаты были подвергнуты сомнению со стороны других ученых, работающих в этой области.^{74,75} Так, проводимость растворов силперхлоратов, по мнению Ола,⁷⁴ можно объяснить не ионным характером продуктов, а образованием хлорной кислоты (вследствие присутствия следов влаги) или комплексов с молекулами растворителя (Solv) типа $[\text{R}_3\text{Si}-\text{Solv}]^+$. Такие комплексы были описаны в литературе.^{76,77} Следует иметь в виду, что в начале 1980-х гг. отсутствовала информация о рассчитанных химических сдвигах атомов кремния в спектрах ЯМР ^{29}Si силилиевых ионов, которая могла бы подтвердить или опровергнуть полученные результаты.

Экспериментальные химические сдвиги атомов кремния в синтезированных перхлоратах находились, как правило, в области $\delta = 30\text{--}50$ м.д. На основании корреляции с углеродными аналогами были предсказаны⁷⁸ химические сдвиги катионов Me_3Si^+ и Ph_3Si^+ (~ 250 и 125 м.д. соответственно). Это свидетельствовало о том, что проводящие перхлораты не содержали свободный силилиевый ион, а представляли собой ионные комплексы с растворителем $[\text{R}_3\text{Si}(\text{Solv})]^+ \text{ClO}_4^-$. Позднее квантово-химические расчеты подтвердили это заключение. Так, методом IGLO (Individual Gauge for Localized Orbitals) показано, что химический сдвиг атома кремния в спектре ЯМР ^{29}Si иона Me_3Si^+ находится в области 355.7 м.д.,⁷⁹ а расчеты методом GIAO (Gauge-Including Atomic Orbitals) с учетом корреляции электронов дали величину 385 м.д.⁸⁰ В другой работе⁸¹ с помощью этих же методов получены значения 354 и 382 м.д. соответственно.

Об образовании комплексов силилиевых ионов с такими растворителями, как пиридин, ацетонитрил и имидазол, и об изучении их структур с помощью рентгеноструктурного анализа сообщалось в работах^{82,83}. Во всех этих структурах связь между атомом кремния и молекулой растворителя лишь незначительно длиннее обычной ковалентной связи, что, согласно Полингу, указывает на малый вклад ионной составляющей. Расчет, выполненный на основе кристаллографических данных, показал,²⁰ что в случае комплекса с ацетонитрилом ковалентность связи кремний–растворитель составляет 0.71 , а связи $\text{Si}—\text{O}$ в трифенилсилилперхлорате — 0.68 .

Проведенные исследования позволили сделать основной вывод: высокая ковалентность связи между атомом кремния и галоген(или кислород)содержащими ионами, а также связи между атомом кремния и растворителем в комплексах является результатом очень высокого сродства кремния к электроотрицательным атомам. Анион ClO_4^- , который, как правило, используется для стабилизации органических катионов, является слабым нуклеофилом, но его кислородные атомы очень легко образуют связи с атомами кремния. Такой растворитель, как сульфолан (тетрагидротиофен-1,1-диоксид), обладает аналогичными свойствами. Следовательно, способность иона R_3Si^+ образовывать комплексы с любого рода нуклеофилами, включая анион и растворитель, привела к необходимости поиска нетрадиционных условий для получения силилиевых ионов.

Было обнаружено,⁸⁴ что реакция Корей может протекать в ароматических углеводородах, которые обладают достаточно высокой поляризующей способностью и не являясь такими сильными нуклеофилами, как кислород- и галогенсодержащие растворители. Используя ароматические растворители, удалось, например, получить станнылиевые ионы R_3Sn^+ (см.⁸⁵).

Проведенные за последние десятилетия интенсивные поиски анионов для стабилизации силилиевых ионов показали, что ненуклеофильных анионов вообще не существует. Все анионы с наиболее низкой нуклеофильностью (например, перхлорат, трифлат, гексахлорантимонат и тетрафторборат) содержат атомы галогена или кислорода, которые могут легко координироваться с атомом кремния. Использование тетрафторбората BF_4^- (см.⁷³) и тетрафенилбората BPh_4^- (см.⁸⁶) в качестве противоионов для силилиевых катионов также закончилось неудачей.

Появление публикаций о получении положительно заряженных ионов циркония путем расщепления связи $\text{Zr}—\text{C}$ в тетразамещенных цирконийорганических соединениях трис(пентафторфенил)бораном $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ (см.⁸⁷) и трифенилметилтетракис(пентафторфенил)боратом $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

(см.⁸⁸) позволило предположить, что эти анионы могут быть использованы как противоионы и в случае силилиевых ионов. Действительно, атомы фтора, проявляя отрицательный индуктивный эффект, оттягивают на себя электронную плотность с бензольного кольца и тем самым снижают его нуклеофильность. В то же время резонансное взаимодействие неподеленных пар электронов атома фтора с ароматическим кольцом приводит к понижению нуклеофильности атома фтора. Сочетание этих двух эффектов делает анион $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ низконуклеофильным.

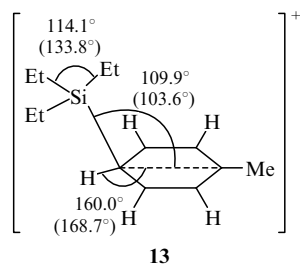
Тем не менее первые попытки⁸⁴ применить этот подход к получению силилиевых ионов закончились неудачей, что объяснялось, по-видимому, более высокой прочностью связи $\text{C}—\text{Si}$ в силилгидридах по сравнению со связью $\text{C}—\text{Zr}$. В связи с этим было решено объединить для получения силилиевых ионов различные подходы: их генерирование с помощью реакции Корей путем расщепления более слабой связи $\text{Si}—\text{H}$ с использованием в качестве противоиона $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, а в качестве растворителя — ароматических углеводородов (бензола, толуола). Этот объединенный подход в ряде случаев оказался успешным.^{84,89} Следует отметить, что использование трифенилметилтетракис(пентафторфенил)бората позволило зафиксировать и изолированные трехкоординированные трис(2,4,6-триизопропилфенил)-станнылиевые ионы.^{90,91}

Тем не менее экспериментально найденные значения химических сдвигов атомов кремния в спектрах ЯМР ^{29}Si для полученных силилиевых ионов не совпадали с рассчитанными значениями. Так, расчет⁸¹ этой величины методом GIAO для иона Et_3Si^+ дал значение $\delta = 371.2$, а методом SOS–DFPT (Sum-Over-States Density Functional Perturbation Theory) — 415.6 м.д., в то время как экспериментальное значение составляло 92.3 м.д.⁸⁹

Наблюдаемая зависимость сигнала ЯМР ^{29}Si от природы растворителя явно указывала на координацию с ним силиливого иона. На основании полученных результатов было сделано заключение, что в ароматических углеводородах действительно образуются силилиевые ионы, но не в свободном виде, а как слабо координированные с молекулами растворителя частицы.⁸⁹

В 1993 г. Ламберту⁹² удалось выделить из толуола кристаллы триэтилсилилтетракис(пентафторфенил)бората и установить их структуру. Было показано, что в этом соединении полностью отсутствует координация катиона с анионом, а наблюдается слабая координация катиона с атомом углерода растворителя, находящимся в *пара*-положении по отношению к метильной группе. Длина связи $\text{Si}—\text{C}(\text{sp}^2)$ составляла $2.19 \text{ \AA}$, т.е. примерно на $0.3 \text{ \AA}$ больше длины обычной σ -связи $\text{Si}—\text{C}$. Кроме того, геометрия молекулы толуола оказалась абсолютно не искажена, что также указывало на слабое взаимодействие с силил-катионом. Эти данные позволили Ламберту⁹² заявить о получении практически «свободного» силиливого иона, образующего π -комплекс с молекулой растворителя.

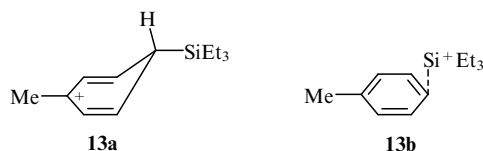
Результаты, полученные Ламбертом, вызвали бурную дискуссию. Теоретические расчеты^{75,93,94} структуры синтезированного им соединения указывали на образование σ -, а не π -комплекса. Было сделано предположение, что связь $\text{Si}—\text{C}(\text{sp}^2)$ — ковалентная, при этом существенная доля положительного заряда смещена с атома кремния на ароматическое кольцо. Ниже представлены параметры катиона $[\text{Et}_3\text{SiC}_6\text{H}_5\text{Me}-p]^+$ (**13**), полученные методом рентгеноструктурного анализа (в скобках) и квантово-химическими расчетами.



13

В развернувшейся дискуссии основным аргументом, исключающим образование «свободного» силилиевого иона, стало сильное отличие экспериментально найденного значения химического сдвига атома кремния в спектрах ЯМР ^{29}Si синтезированного соединения ($\delta = 83.6$ м.д. в бензоле⁸⁴) от рассчитанного значения для Me_3Si^+ (355.7 см.⁷⁵) и 355 м.д.⁷⁹) и Et_3Si^+ (371.2 м.д.⁸¹), а также его близость к рассчитанной величине для комплекса $[\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_6]^+$ (80.9 м.д.⁷⁵). В традиционной органической химии близость результатов, полученных методом ЯМР ^{13}C и квантово-химическими расчетами, как правило, не оставляет никаких сомнений относительно структуры карбениевых ионов.

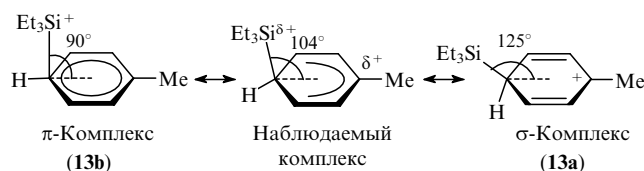
Важным был также вопрос о структуре соединения, которое синтезировал Ламберт: это σ -комплекс **13a** или π -комплекс **13b**?



13a

13b

Было высказано предположение,⁹⁵ что катион $[\text{Et}_3\text{Si} \cdot \text{PhMe}]^+$ не является в чистом виде ни σ -, ни π -комплексом, а представляет собой некий гибрид. Это аргументировалось тем, что для синтезированного комплекса величина угла $\text{Et}_3\text{Si}-\text{C}-(\text{para})$ (104°) является промежуточной между значением этого угла в идеальном π - (90°) и σ -комплексе (125°).

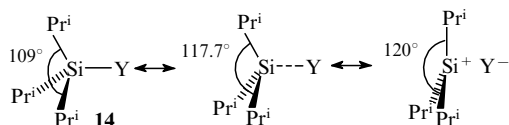
 π -Комплекс (13b)

Наблюдаемый комплекс

 σ -Комплекс (13a)

В 1995 г. Рид с соавт.⁹⁶ сообщил о синтезированных им кристаллических триалкилсилил(гексахлор)карборанах, структура силильной группы в которых оказалась близкой к структуре силил-катиона. В качестве аниона с низкой нуклеофильностью был использован галогенкарборан $(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6)^-$. Во всех изученных случаях катион и анион были координированы посредством атома галогена, входящего в состав аниона. Однако расстояние между атомами кремния и хлора было достаточно большим (2.23 Å).

Наиболее близкая к силилиевому иону структура наблюдалась в случае соединения $\text{Pr}^i_3\text{Si}(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6)$ (**14**), среднее значение угла $\text{C}(\text{Pr}^i)-\text{Si}-\text{C}(\text{Pr}^i)$ в котором составило 117.7° .

Y = $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6$.

Тип связи Si—Y: ковалентная ионоподобная ионная

Эта величина угла, а также большая длина связи $\text{Si}-\text{Cl}(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6)$ (2.23 Å) и неизменная длина связи $\text{Si}-\text{C}(\text{Pr}^i)$ (1.85 Å) привели авторов к выводу о достаточном разделении зарядов в этом соединении, что позволило говорить об образовании силилиевых ионов. В отличие от химии углерода, где существует четкое различие между ковалентными соединениями типа R_3CX и карбениевыми ионами $\text{R}_3\text{C}^+\text{X}^-$, триалкилзамещенные производные кремния R_3SiX имеют геометрию, характерную для связи промежуточного типа между ковалентной (sp^3 -гибридизация) и ионной (sp^2 -гибридизация).

Согласно теоретическому расчету⁹⁶ полной энергии для модельного соединения $\text{Me}_3\text{Si}^+\text{Cl}^{\delta-}$, при значении угла $\text{C}(\text{Pr}^i)-\text{Si}-\text{C}(\text{Pr}^i)$ 117.7° соединение **14** на 60% является ионным.

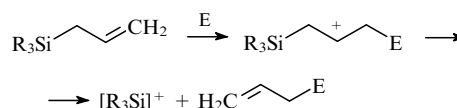
Однако химический сдвиг атома кремния в спектре ЯМР ^{29}Si синтезированного соединения **14** ($\delta = 115$ м.д.) сильно отличался от рассчитанного для Pr^i_3Si^+ -катиона ($\delta = 342.3$ м.д. (расчет методом GIAO) и 371.0 м.д. (расчет методом SOS-DFPT)⁷⁹).

Выполненные в 1996 г. расчеты высокого уровня показали,⁹⁷ что силилиевые ионы способны образовывать комплексы с такими слабыми основаниями Льюиса, как этилен, бензол, бромметан, фторметан, и даже с метаном и благородными газами. Этот факт указывал на невозможность изолировать силилиевый ион в «свободном виде» ни в одном из растворителей. Поэтому сложность заключается не в возможности генерировать силилиевые ионы, а в том, чтобы оценить, в какой мере силилиевый ион в комплексе с растворителем имеет катионный характер.

Однако «приговор» ученых-теоретиков привел научные группы Ламберта и Рида к заключению, что для успешного решения проблемы силилиевых ионов необходимо попробовать ввести другие заместители к атому кремния. Последние должны не только стабилизировать положительный заряд на атоме кремния, но и создавать стерические препятствия для подхода аниона или молекул растворителя к катионному центру и тем самым исключить комплексообразование. *tert*-Бутильные и гексилные группы^{21,89} не могли в достаточной мере обеспечить выполнение этой задачи, поэтому в качестве заместителя был выбран 1,3,5-триметилфенил (мезитил, Mes). В этом случае появляется возможность стабилизировать заряд за счет резонансного взаимодействия атома кремния с ароматическим кольцом и одновременно защитить катионный центр стерическими препятствиями, создаваемыми *орто*-метильными заместителями.

Однако громоздкие заместители, в свою очередь, делают невозможным применение для генерирования силилиевых ионов реакции Корей — бимолекулярный[‡] отрыв гидрид-иона от R_3SiH , — поскольку такие заместители создают препятствия для подхода карбокатиона к атому водорода связи Si—H. По этой причине пришлось заменить гидридный ион на более объемную аллильную группу (All) (химическое поведение All и H по отношению к нуклеофилам сходно).

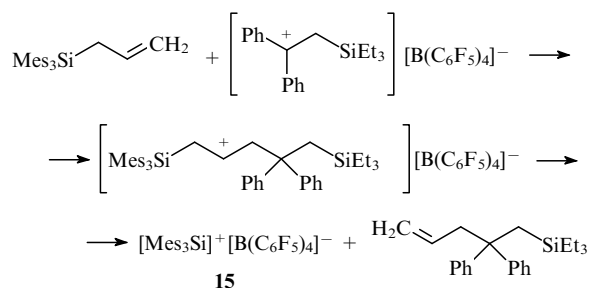
Таким образом, для получения силилиевых ионов была предложена следующая реакционная схема:⁹⁸



R = Mes, E — электрофил.

[‡] В отличие от карбениевых ионов, которые легко образуются по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$, силилиевые ионы ввиду сильного сродства кремния к уходящей группе могут образовываться только в бимолекулярных реакциях.

В этом случае аллильная группа взаимодействует с электрофилом и как бы способствует высвобождению силилиевого иона с громоздкими заместителями. Используя этот подход, Ламберту⁹⁸ удалось получить соль $[\text{Mes}_3\text{Si}^+][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**15**).

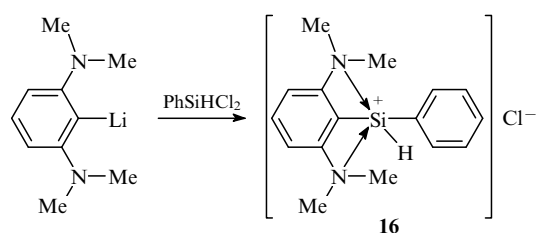


Химический сдвиг атома кремния ($\delta = 225.5$ м.д.) в спектре ЯМР ^{29}Si соединения **15** близок к рассчитанному для катиона Ph_3Si^+ ($\delta = 208.9$ м.д.). Это свидетельствовало о том, что, по крайней мере, большая часть положительного заряда сосредоточена на атоме кремния. Однако ответить на вопрос, в какой степени такой силилиевый ион является «свободным», можно было, лишь продемонстрировав независимость положения этого сигнала от растворителя и аниона. Установлено, что значение химического сдвига атома кремния в спектре ЯМР ^{29}Si тримезитилсилитетракис(пентафторфенил)бората (**15**) в ароматических углеводородах практически одинаков: 225.5 м.д. в бензоле, 225.7 в смеси бензол–толуол (1:3) и 225.6 м.д. в смеси бензол–*n*-ксилол (1:1). Однако в ацетонитриле этот сигнал находится в области 37.0 м.д. По-видимому, молекула ацетонитрила настолько мала, что может достичь катионного центра и при наличии у атома кремния трех громоздких заместителей.

При замене аниона $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ на карборановое производное $(\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6)^-$ в спектре ЯМР ^{29}Si наблюдается практически тот же самый химический сдвиг (225.9 м.д.), что подтверждает отсутствие комплексобразования между Mes_3Si^+ -катионом и этими анионами.⁹⁹ Рассчитанная величина химического сдвига ^{29}Si для тримезитилсилиевого иона в равновесной геометрии составила 230.1 м.д.,^{100, 101} что очень близко к экспериментально найденному значению (225 м.д.).

Таким образом, несмотря на огромные трудности, связанные с выбором аниона, уходящей группы, заместителей у атома кремния и растворителя, научным коллективам Ламберта и Рида удалось продемонстрировать возможность существования свободного силилиевого иона в конденсированной фазе.

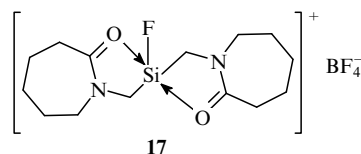
Еще одним интересным способом стабилизации положительного заряда на атоме кремния является использование заместителей, содержащих электроотрицательные гетероатомы с неподеленными электронными парами (N, O). В этом случае может иметь место так называемая внутримолекулярная стабилизация катионного центра. Впервые такой азотсодержащий катион был синтезирован Корью.¹⁰²



Спектр ЯМР ^{29}Si соединения **16** подтверждает структуру пентакоординированного иона как в растворе, так и в твердом состоянии.

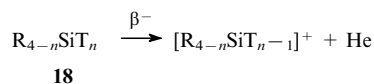
В катионах $[\text{R}_2\text{SiC}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2, 6]^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) внутримолекулярная координация кремния с атомом азота настолько сильна, что препятствует сольватации с молекулами растворителя.¹⁰³

Бауков с соавт.^{104–106} синтезировали силилиевые ионы **17**, стабилизация положительного заряда в которых осуществляется координационным взаимодействием $\text{O} \rightarrow \text{Si}$.



Однако, несмотря на то что положительный заряд на атоме кремния в рассматриваемых катионах стабилизирован, вряд ли можно утверждать, что подобные структуры представляют собой классические свободные трехвалентные силилиевые ионы.

Нетрадиционный радиохимический подход к решению проблемы генерирования силилиевых ионов в конденсированной фазе разработан исследовательской группой из Санкт-Петербурга.^{17, 107–111} Он заключается в использовании не зависящих от внешних факторов процессов β -распада трития, находящегося в составе замещенных силанов.



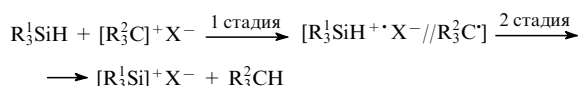
$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}; n = 1-3$.

Уникальность этого ядерно-химического метода заключается в том, что он позволяет генерировать свободные (без противоиона и равновесной сольватной оболочки) силилиевые ионы с заданной локализацией заряда как в газовой фазе в широком диапазоне давлений, так и в конденсированной фазе. С помощью этого метода были генерированы силилиевые ионы Me_2TSi^+ , Et_2TSi^+ , Et_2TSi^+ , PhT_2Si^+ и изучены их свойства (подробнее см. раздел IV.2).

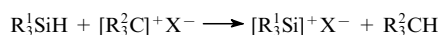
3. Силилиевые ионы как короткоживущие реакционные интермедиаты

Несмотря на все трудности, связанные с генерированием устойчивых силилиевых ионов в конденсированной фазе, их образование в качестве короткоживущих интермедиатов не исключалось, а во многих реакциях даже постулировалось по аналогии с карбениевыми ионами. В настоящее время ведутся серьезные кинетические исследования механизмов реакций кремнийорганических соединений, в которых предполагают участие силилиевых заряженных частиц. Одной из таких реакций является отрыв гидрид-иона от молекулы R_3SiH с помощью карбениевого иона, приводящий к генерированию силилиевого иона R_3Si^+ , — рассмотренная выше реакция Корей.

Хойновский с соавт.^{112, 113} детально исследовал кинетику этой реакции на примере силанов R_3SiH ($\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}, \text{Ph}$ и др.) и солей $[\text{Ph}_3\text{C}]^+ \text{BF}_4^-$ и $[\text{Ph}_3\text{C}]^+ \text{SbF}_6^-$. Изучение влияния стерических и электронных эффектов заместителей у атома Si на скорость реакции, а также привлечение изотопных индикаторов привело к заключению, что механизм лимитирующей стадии заключается в переносе электрона. Вторая, быстрая стадия приводит к образованию силилиевых ионов.



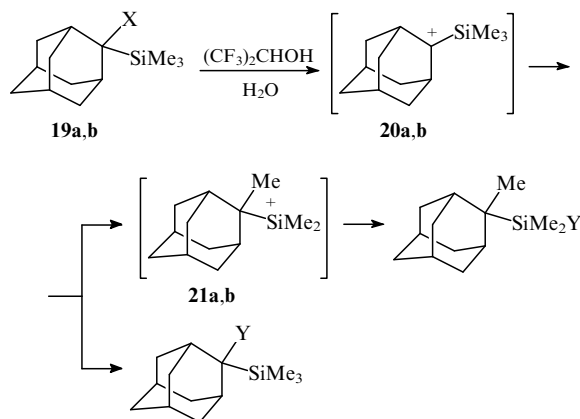
В то же время, согласно теоретическим расчетам,¹¹⁴ механизм реакции, включающий перенос электрона, является энергетически невыгодным, а стадией, определяющей скорость реакции, служит безбарьерный синхронный гидридный перенос.



Изучение влияния стерических и электронных эффектов заместителей у атома кремния на протекание реакции между R_3SiH и диарилкарбениевыми ионами Ar_2CH^+ ($\text{Ar} = \text{Ph}$, $p\text{-Tol}$, $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $p\text{-PhOC}_6\text{H}_4$), а также исследование ее механизма показали,¹¹⁵ что лимитирующей стадией процесса является образование силилиевых ионов.

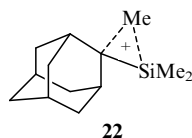
На примере диметил(триметилэлементометил)силанов $(\text{Me}_3\text{ECH}_2)\text{Me}_2\text{SiH}$ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) было продемонстрировано,¹¹⁶ что стерические и электронные эффекты, а также эффекты сопряжения, способные привести к стабилизации положительного заряда на атоме кремния, оказывают значительное влияние на скорость реакции таких соединений с карбениевыми ионами. Этот факт свидетельствует в пользу образования силилиевых ионов в качестве интермедиатов реакции.

Образование продуктов сольволиза 2-хлор- или 2-бензоилокси-2-(триметилсил)адамантанов (**19a,b**) в водном гексафторпропан-2-оле, по мнению авторов работы¹¹⁷, объяснялось перегруппировкой первоначально возникающих карбениевых ионов **20a,b** в силилиевые ионы **21a,b** путем 1,2-метильного сдвига.

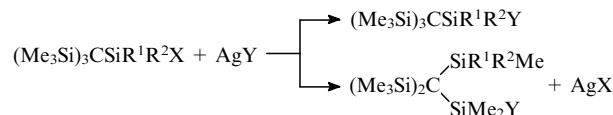


$\text{X} = \text{Cl}$ (**a**), $\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -4 (**b**); $\text{Y} = \text{OH}$, $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$.

Возможность такой перегруппировки подтверждена данными газовой фазы исследований и теоретических расчетов о большей термодинамической стабильности силилиевых ионов по сравнению с карбениевыми. В то же время протекание этого процесса можно объяснить и участием в реакции неклассического мостикового катионного интермедиата **22**.

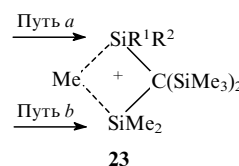


Иборном¹¹⁸ неоднократно предполагалось образование мостикового силилиевых иона типа **22** как промежуточной частицы в ряде реакций кремнийорганических соединений, имеющих объемные заместители, например $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$. В частности, им было показано,¹¹⁹ что соединения типа $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiR}^1\text{R}^2\text{X}$ и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{X})(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{X})$ в реакции с некоторыми электрофилами, включая соли серебра AgY ($\text{Y} = \text{AcO}$, CF_3CO_2 , ClO_4 и т.д.), $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, ICl_3 , образуют смесь перегруппированных и неперегруппированных продуктов расщепления связи $\text{Si} - \text{X}$.



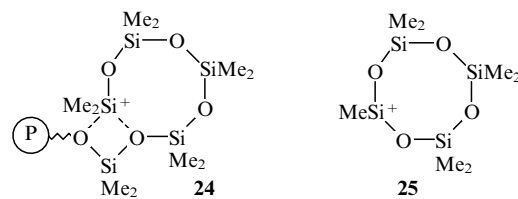
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ и др.; $\text{X} = \text{Hal}, \text{H}$ и др.

Эти результаты наиболее достоверно можно объяснить образованием в реакции неклассического мостикового иона **23**. При этом атака нуклеофила по одному концу (путь *a*) приводит к неперегруппированным продуктам, а по другому (путь *b*) — к перегруппированным.



Дигалогенсиланы SiX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), генерированные в газовой фазе и сконцентрированные в растворе толуола, в присутствии I_2 или ICl при -90°C дают смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SiX}_2\text{I}$.¹²⁰ По мнению авторов, эти соединения образуются в результате электрофильной атаки короткоживущими катионами X_2ISi^+ ароматического кольца. Соотношение изомеров для $\text{X} = \text{Cl}$ в присутствии I_2 составляло *орто* : *пара* : *мета* = 10 : 4 : 3, т.е. *орто*-замещенный продукт был основным. При замене растворителя на этилбензол выход *орто*-изомера резко сокращался и соотношение продуктов становилось равным 4 : 2 : 3. Эти результаты объясняются влиянием стерических эффектов алкильной группы и коррелируют с данными, полученными Ламбертом.⁹²

Предполагают,^{121,122} что силилиевые ионы являются интермедиатами полимеризации перметилциклосилоксанов $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$, где $n = 3-5$, вызываемой радиацией. Первоначальная ионизация молекулы происходит в результате отщепления метильного аниона от циклосилоксана. Возникающие при этом силилиевые ионы, по мнению авторов, содержат координированный (**24**) либо некоординированный (**25**) катионный центр.



(P) — полимер.

Рассмотренные выше литературные данные позволяют сделать вывод, что постулируемое ранее образование силилиевых ионов в качестве короткоживущих интермедиатов кремнийорганических реакций в настоящее время убедительно доказано.

Таблица 4. Термодинамические характеристики карбениевых и силилиевых ионов.

Характеристика	Частица	E = C		E = Si	
		значение	ссылки	значение	ссылки
Потенциал ионизации радикалов, эВ	H ₃ E [•]	9.84	125	8.01	126
	Me ₃ E [•]	6.34	125	5.93	126
Сродство к гидрид-иону, ккал·моль ⁻¹	MeH ₂ E ⁺	270.5	127	245.9	127
	Me ₂ HE ⁺	251.5	127	230.1	127
	Me ₃ E ⁺	233.6	127	220.5	127
Энтальпия образования иона (ΔH ₂₉₈ ⁰), ккал·моль ⁻¹	H ₃ E ⁺	261.3	128	235.2	129
	MeH ₂ E ⁺	216.0	130	204.1	129
	Me ₂ HE ⁺	192.0	130	173.2	129
	Me ₃ E ⁺	166.0	130	145.0	129

IV. Ион-молекулярные реакции силилиевых ионов

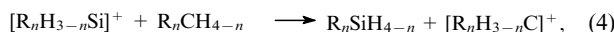
1. Реакционная способность

Понятия «реакционная способность» и «термодинамическая стабильность» тесно связаны друг с другом. Оценивая реакционную способность силилиевых ионов, прежде всего необходимо рассмотреть факторы, определяющие их стабильность.

Физико-химические свойства кремния позволяют предположить, что силилиевые ионы должны быть термодинамически более стабильными, чем изоструктурные им карбениевые ионы. Это обусловлено как меньшей электроотрицательностью атома кремния, так и его большим радиусом по сравнению с атомом углерода (1.8 и 2.5;¹²³ 1.17 и 0.77 Å¹²⁴ соответственно). Потенциалы ионизации алкильных и силильных радикалов, энтальпии образования силилиевых и карбениевых ионов и их сродство к гидрид-иону также свидетельствуют о большей термодинамической устойчивости силилиевых ионов по сравнению с карбениевыми (табл. 4).

Согласно квантово-химическим расчетам, силилиевый катион H₃Si⁺ по крайней мере на 54 ккал·моль⁻¹ более стабилен, чем метильный катион H₃C⁺ (см.¹³¹). Однако наличие у катионного центра алкильных, а также π- и π-электронодонорных заместителей значительно сокращает эту разницу.^{50, 132}

Относительную стабильность силилиевых ионов можно оценить с помощью энтальпий изодесмических[§] реакций (2)–(4).⁵⁰



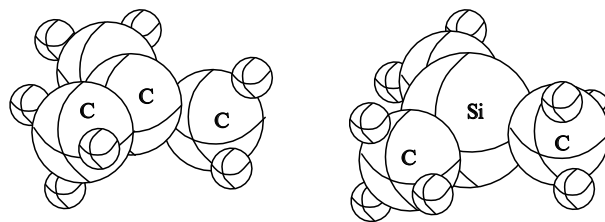
$n = 0-3$.

Рассчитанные для этих реакций значения энергий стабилизации ионов $R_nH_{3-n}Si^+$ и $R_nH_{3-n}C^+$ представлены в табл. 5.

Все рассмотренные заместители, кроме F, стабилизируют силилиевый ион, однако эффект стабилизации значительно меньше, чем в случае карбениевых ионов. При этом силилиевые ионы в газовой фазе всегда более стабильны, чем соответствующие карбениевые ионы. Увеличение числа заместителей у катионного центра также значительно меньше

стабилизирует силилиевые ионы, чем карбениевые (см. табл. 5).

Заместители, создающие стерические препятствия для подхода нуклеофила к катионному центру и тем самым повышающие устойчивость последнего, стабилизируют силилиевые ионы в меньшей степени, чем карбениевые. Это объясняется гораздо большим атомным радиусом кремния по сравнению с радиусом атома углерода. Стереопроекции ионов Me₃C⁺ и Me₃Si⁺, вычисленные методом MP2(fc)/6-31G*,⁵⁰ представлены ниже.



Таким образом, несмотря на то что введение заместителей различной природы, а также увеличение их числа нивелирует различие в стабильности карбениевых и силилиевых ионов, последние все равно являются термодинамически более устойчивыми.

Большие положительные значения энтальпий образования (ΔH⁰) (и, соответственно, повышенные значения свобод-

Таблица 5. Энергия стабилизации замещенных силилиевых (R_nH_{3-n}Si⁺) и карбениевых (R_nH_{3-n}C⁺) ионов, рассчитанная⁵⁰ методом MP2(fc)/6-31G*/MP2(fc)/6-31G* из энтальпий изодесмических реакций (2)–(4).

R _n	Энергия стабилизации, ккал·моль ⁻¹		
	реакция (2)	реакция (3)	реакция (4)
H	0.0	0.0	57.4
Me	15.1	40.6	31.8
Me ₂	27.9	58.7	26.6
Me ₃	38.4	74.8	21.0
Ph	31.5	76.2	—
H ₂ N ^a	37.5	100.5	— 5.6
(H ₂ N) ₃	63.5	135.0	— 22.8
HO	19.1	66.3	10.1
F	— 1.1	25.3	31.0
H ₃ Si	12.3	16.5	53.2
(H ₃ Si) ₂	20.0	—	—
(H ₃ Si) ₃	24.9	—	—
H ₂ P	17.6	63.4	11.6
HS	18.5	63.6	12.2
Cl	2.2	29.2	30.3

^a Приведен расчет для планарной структуры.

§ Изодесмическими называют реакции, при которых происходит только перенос заряда, а конфигурация химических связей сохраняется.¹³³

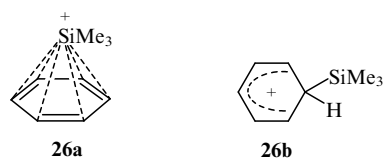
ной энергии ΔG°) свидетельствуют о высокой реакционной способности силилиевых ионов, поскольку делают возможным протекание реакции по нескольким различным каналам, приводящим к уменьшению свободной энергии системы. Высокая скорость реакций силилиевых ионов обеспечивается наличием у них вакантной 3p-орбитали и положительным зарядом на атоме кремния. Это приводит к возникновению дальнего поляризационного взаимодействия, энергия которого настолько велика, что может превышать энергию активации различных превращений образовавшегося из иона комплекса. Перечисленные факторы термодинамических и кинетических требований к ион-молекулярным взаимодействиям в равной мере присущи как силилиевым, так и карбениевым ионам. Однако силилиевые ионы, как уже отмечалось выше, обладают ярко выраженной тенденцией к расширению координационной сферы. Вследствие этого они становятся еще более электрофильными и способны реагировать с любого рода нуклеофилами, включая противоион и молекулы растворителя. Именно по этой причине силилиевые ионы, термодинамически более устойчивые в газовой фазе, чем карбениевые ионы, в конденсированной фазе остаются практически «неуловимыми».

Трудности генерирования силилиевых ионов в конденсированной фазе привели к тому, что их химическое поведение в растворе долгое время оставалось неизученным. Первыми работами, посвященными этой проблеме, были радиохимические исследования ион-молекулярных взаимодействий ионов Et_2HSi^+ с бензолом, дибутиловым эфиром и (*трет*-бутиламино)триметилсиланом.^{108–111}

2. Ион-молекулярные реакции силилиевых ионов с π - и n -электронодонорными соединениями

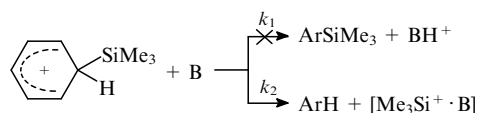
Среди химических превращений силилиевых ионов особый интерес представляет изучение процессов ионного силилирования нуклеофильных реагентов в конденсированной фазе.

Классическим представителем π -электронодонорных соединений является бензол, значение электрофильного ионного алкилирования которого в органической химии трудно переоценить. Совсем иначе обстоит дело с электрофильным ионным силилированием ароматических соединений. Первые попытки осуществить электрофильное силилирование бензола^{63, 134} в газовой фазе окончились лишь идентификацией аддукта, которому была приписана структура π -комплекса **26a**.



Позднее экспериментально^{135–138} и теоретически⁷⁵ было установлено, что при взаимодействии силилиевых ионов с ароматическими соединениями образуется и σ -комплекс **26b**. Действительно, энергия ассоциации силилиевых ионов с ароматическими соединениями даже выше, чем их карбениевых аналогов (табл. 6),⁷⁵ а роль σ -комплекса в реакциях электрофильного алкилирования хорошо известна.

Несмотря на доказанное образование σ -комплексов в результате взаимодействия катионов H_3Si^+ и Me_3Si^+ с бензолом и толуолом, продукты силилирования этих ароматических соединений не были обнаружены.¹³⁶ Этот факт объясняется несравненно большими скоростями процессов десилилирования σ -комплекса, чем его депротонирования ($k_2 \gg k_1$), в условиях проводимых экспериментов.



B — основание Льюиса.

Позднее было показано,^{136–138} что электрофильное силилирование бензола и толуола в газовой фазе протекает только в присутствии сильных акцепторов протонов (например, аминов). Кислородсодержащие основания преимущественно вызывают процессы десилилирования.

Ядерно-химический метод генерирования силилиевых ионов и радиохимический подход к изучению их реакций^{17, 107–111, 139–146} впервые позволили получить полную картину взаимодействий этих частиц с нуклеофильными соединениями в различных условиях.

Было проведено радиохимическое изучение ион-молекулярных реакций этил- (см.¹³⁹) и диэтилсилилиевых ионов^{108, 109} с бензолом в газовой и конденсированной фазах в отсутствие каких-либо добавок. В случае меченных тритием ионов оказалось, что продукты силилирования зафиксированы для обоих катионов. Однако этилсилилиевый катион с очень низким выходом (4%) образует не ожидаемый

Таблица 6. Экспериментальные^{135–138} и рассчитанные⁷⁵ значения энергии ассоциации (в ккал·моль^{–1}) силилиевых ионов и *трет*-бутил-катионов с бензолом.

σ-Комплекс	Расчет		Эксперимент
	метод	значение	
$[\text{H}_3\text{SiC}_6\text{H}_6]^+$	HF/3-21G(*)//3-21G(*)	– 51.1	—
	HF/6-31G*//6-31G*	– 47.1	
	MP2(fc)/6-31G*//MP2(fc)/6-31G*	– 54.8	
$[\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_6]^+$	HF/3-21G(*)//3-21G(*)	– 25.2	– 23.9
	HF/6-31G*//6-31G*	– 20.5	
	MP2(fc)/6-31G*//MP2(fc)/6-31G*	– 31.1	
$[ipso\text{-Me}_3\text{CC}_6\text{H}_6]^+$	MP2(fc)/6-31G*//MP2(fc)/6-31G*	– 14.9	– 22
$[p\text{-Me}_3\text{CC}_6\text{H}_6]^+$	MP2(fc)/6-31G*//MP2(fc)/6-31G*	– 21.1	—
$[p\text{-MeC}_6\text{H}_5\text{SiMe}_3]^+$	HF/3-21G(*)//3-21G(*)	– 29.7	– 28.4
	HF/6-31G*//6-31G*	– 25.1	
	MP2(fc)/6-31G*//MP2(fc)/6-31G*	– 34.2	
$[p\text{-CD}_3\text{C}_6\text{D}_5\text{SiMe}_3]^+$	—	—	– 31.3
$[p\text{-MeC}_6\text{H}_5\text{CMe}_3]^+$	—	—	– 29.1
$[p\text{-CD}_3\text{C}_6\text{D}_5\text{CMe}_3]^+$	—	—	– 28.6

Таблица 7. Относительные выходы меченых продуктов взаимодействия EtT_2Si^+ и Et_2TSi^+ с бензолом.

Катион	Продукты ^a	Выходы, ^b %	
		газовая фаза	жидкая фаза
EtT_2Si^+	PhSiHMe_2	4	—
	PhH	96	—
Et_2TSi^+	PhSiH_2Et	13	32
	PhSiH_2Et	31	40
	PhSiHMe_2	54	23
	PhH	2	5

^a Продукты содержат тритиевую метку; ^b при расчете выходов не учитывались легколетучие силаны и этилен, образующиеся в незначительных количествах.

силан PhSiH_2Et , а его изомер PhSiHMe_2 ; основным продуктом этой реакции является меченый бензол (96%). Эти данные хорошо соответствуют результатам масс-спектрометрических и квантово-химических исследований иона $\text{C}_2\text{H}_7\text{Si}^+$ (см.^{54, 57, 58}).

В случае диэтилсилилиевых ионов продукты силилирования являются основными (>95%), а выход меченого бензола составляет 2–5% (табл. 7).

Продукты реакции содержат как исходную (Et_2HSi), так и перегруппированные (EtH_2Si и Me_2HSi) силильные группы, при этом (диметил)фенилэтилсилан, продукт с наиболее устойчивым третичным силилиевым ионом Me_2EtSi^+ , обнаружен не был.

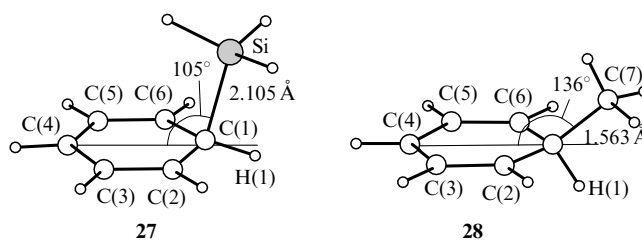
Квантово-химические расчеты методом B3LYP/6-31G** поверхности потенциальной энергии катиона $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Si}^+$ показали,¹⁰⁹ что изомеризация диэтилсилилиевого катиона в наиболее устойчивый (диметил)этилсилилиевый ион требует преодоления двух активационных барьеров. Один из них приводит к промежуточному комплексу $[\text{EtH}_2\text{Si}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_4]$, а второй вызывает перегруппировку в наиболее устойчивую изомерную форму Me_2EtSi^+ (рис. 2). При этом порог диссоциации первоначально образующегося комплекса $[\text{EtH}_2\text{Si}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_4]$ (63.2 ккал·моль⁻¹) на 5.3 ккал·моль⁻¹

ниже барьера изомеризации (68.5 ккал·моль⁻¹), что обеспечивает диссоциацию комплекса на этилен и этилсилилиевый ион. Следовательно, даже обладая необходимой энергией, ион Et_2HSi^+ не будет изомеризоваться в наиболее устойчивый третичный катион Me_2EtSi^+ , что и подтверждается отсутствием среди продуктов (диметил)фенилэтилсилана.

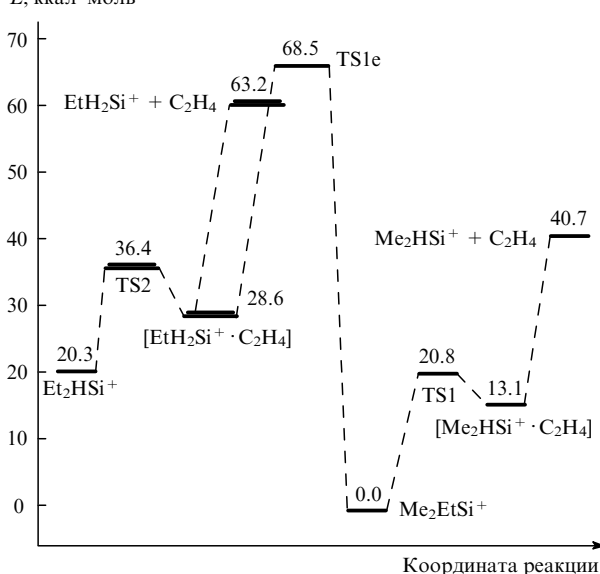
Несмотря на то что соотношение выходов продуктов силилирования бензола этил- и диэтилсилилиевыми ионами значительно различаются, нет основания полагать, что эти взаимодействия протекают по разным механизмам. Об этом свидетельствуют близкие значения энергий образования комплексов этил- и диэтилсилилиевых ионов с бензолом (–39.7 и –31.2 ккал·моль⁻¹ соответственно, согласно расчетам методом B3LYP/6-31G**) и структура модельного интермедиата **27** (см.¹⁴⁷).

В комплексе **27** угол $\text{Si} - \text{C}(1) - \text{C}(4)$ составляет ~105°, что близко к величине соответствующего угла в классическом π -комплексе (90°).

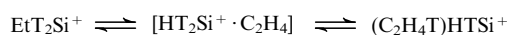
Распределение зарядов в комплексе **27** рассчитывали методом NBO (Natural Bond Orbital analysis).¹⁴⁷ Оказалось, что основной положительный заряд (+0.99) сосредоточен на атоме кремния. Положительный заряд на атоме водорода в *ипсо*-положении (+0.33) и на других атомах водорода бензольного кольца (+0.28) практически одинаков. Известно,¹⁴⁸ что при алкилировании ароматических соединений промежуточно образуется ковалентно связанный σ -комплекс **28**, в котором угол между алкильной группой и плоскостью кольца составляет ~136°. Положительный заряд с карбонидного атома углерода перемещается на атомы водорода бензольного кольца, в наибольшей степени — в *ипсо*-положение (+0.36). Заряд атома углерода C(7) в комплексе **28** составляет –0.65.

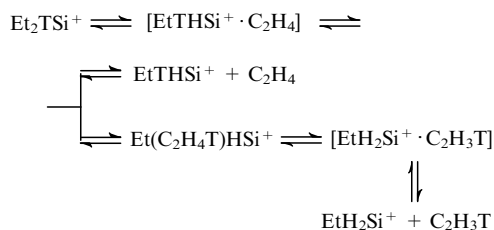


E , ккал·моль⁻¹

**Рис. 2.** Поверхность потенциальной энергии превращений катиона $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Si}^+$ (см.¹⁰⁹).

Очевидно, что структура и распределение зарядов в σ -комплексе, возникающем при взаимодействии силилиевых ионов с бензолом, благоприятствуют процессу десилилирования, а не депротонирования. Различие экспериментальных выходов продуктов силилирования бензола этил- и диэтилсилилиевыми ионами вызвано различной способностью этих частиц участвовать в изотопном обмене с атомом водорода в *ипсо*-положении. Поэтому мономолекулярный распад σ -комплекса в случае диэтилсилилиевого иона приводит в основном к образованию бензола, не содержащего в своем составе атомов трития.¹⁰⁸ Взаимопревращения ионов $\text{C}_2\text{H}_7\text{Si}^+$ и $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Si}^+$ протекают через этиленовые комплексы и могут сопровождаться переходом связанного с атомом кремния трития в этильную группу.¹⁰⁹ Поскольку только тритий, связанный с атомом кремния, может обмениваться с ароматическим атомом водорода, то ясно, что вероятность этого процесса в случае диэтилсилилиевых ионов значительно уменьшается. Большая подвижность атома водорода в монозамещенном этилсилилиевом ионе также способствует увеличению скорости изотопного обмена.

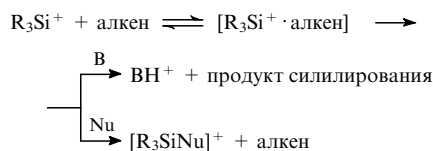




Таким образом, для обоих катионов Et_2HSi^+ и EtH_2Si^+ , как и в случае Me_3Si^+ (см. ^{135–138}), в основном реализуется процесс десилилирования.

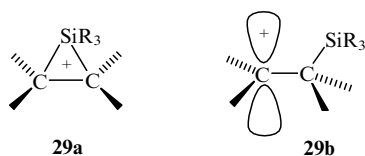
Высокие барьеры изомеризации по сравнению с энергией, которую приобретает ядерно-химически генерируемый силилиевый ион при перестройке тетраэдрической структуры в планарную ($\sim 22–24$ ккал·моль^{–1} (см. ¹⁴⁹)), позволяют предположить, что изомеризация силилиевых ионов при взаимодействии с молекулой бензола происходит в промежуточном комплексе. Различная продолжительность жизни промежуточного комплекса в газовой и конденсированной фазах обуславливает различную степень изомеризации диэтилсилилиевого иона. Это приводит к тому, что в конденсированной фазе доля продуктов с перегруппированным силильным фрагментом уменьшается.^{108, 109}

Радиолитическим методом в газовой фазе изучены¹⁵⁰ аддукт $[\text{R}_3\text{Si}^+ \cdot \text{алкен}]$ (продукт взаимодействия алкенов с ионами R_3Si^+ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$)) и его последующие превращения. Большая концентрация аддукта обеспечивается высоким давлением газа-разбавителя. Было обнаружено, что этот достаточно устойчивый ионный аддукт может распадаться только в присутствии сильных оснований — путем депротонирования в присутствии аминов (например, Et_3N) или десилилирования в присутствии кислородсодержащих нуклеофилов (например, H_2O , MeOH и др.).



При непосредственном взаимодействии генерируемого ядерно-химическим методом этилсилилиевого иона с этиленом с низким выходом ($\sim 10\%$) образуется винил(диметил)силан.¹³⁹

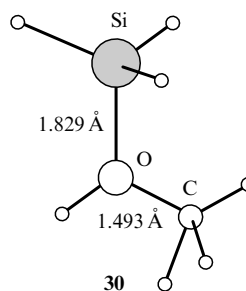
Структура аддуктов взаимодействия силилиевых ионов с алкенами обсуждалась длительное время. Рассматривались как «мостиковая» (**29a**),¹⁵¹ так и открытая (**29b**)¹⁵² структуры.



Согласно квантово-химическим расчетам,¹⁰⁹ образующийся аддукт представляет собой «мостиковый» этеновый комплекс, например $[\text{EtH}_2\text{Si}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_4]$, который располагается в локальном минимуме на ППЭ (см. рис. 2), находящемся на 28.6 ккал·моль^{–1} выше глобального минимума. Другой локальный минимум, лежащий всего на 13 ккал·моль^{–1} выше глобального минимума, принадлежит этеновому комплексу изомерного диметилсилилиевого иона $[\text{Me}_2\text{HSi}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_4]$. Минимума, соответствующего открытой структуре, не обнаружено.

В противоположность π -электронодонорам, силилирование n -электронодонорных соединений силилиевыми ионами, напротив, происходит достаточно легко. При взаи-

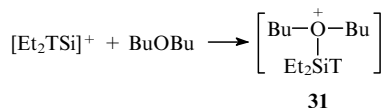
модействии силилиевых ионов $\text{R}_{3-n}\text{T}_n\text{Si}^+$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}; n = 1, 2$) со спиртами^{141–144} в газовой фазе в основном образуются продукты силилирования — соответствующие алкоксисиланы. Интермедиатами этих реакций являются довольно прочные ковалентно связанные оксониевые ионы типа **30** (расчет методом B3LYP/6-31G** для аддукта H_3Si^+ и метилового спирта), в которых положительный заряд ($+0.58$, получен с помощью NBO) в значительной степени сосредоточен на протоне гидроксильной группы.



Этот протон легко отщепляется (например, передается молекулам субстрата), в результате чего из комплекса типа **30** образуются алкилалкоксисиланы.

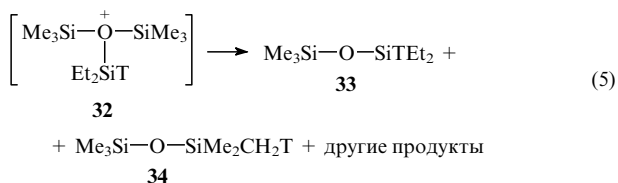
Распад оксониевого комплекса может происходить и мономолекулярно с отщеплением карбениевого или силилиевого ионов с выходом к соответствующему дисилоксану или меченному тритием спирту.^{141–144} Образование последнего объясняется изотопным обменом между атомом водорода гидроксильной группы спирта и атомом трития в силилиевом ионе. Как и в реакции с бензолом, этот обмен происходит гораздо легче в случае иона EtT_2Si^+ (см. ^{141–144}).

Взаимодействие диэтилсилилиевых ионов Et_2TSi^+ с еще одним представителем n -электронодонорных кислородсодержащих соединений — дибутиловым эфиром — также протекает через оксониевый комплекс **31**,¹¹⁰ экзотермичность реакции составляет 72.7 ккал·моль^{–1}.



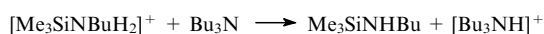
С учетом энергии релаксации силилиевого иона¹⁴⁹ суммарная энергия возбуждения оксониевого комплекса оказывается достаточно высокой, что благоприятствует его мономолекулярному распаду с отщеплением диэтилсилилиевого иона или бутильного катиона.¹¹⁰ Этот комплекс не содержит подвижных атомов водорода, поэтому его взаимодействие с молекулами субстрата может привести лишь к передаче энергии. Отсутствие подвижных атомов водорода в молекуле эфира делает невозможным и протекание процессов изотопного обмена, т.е. образование меченного тритием дибутилового эфира. Следовательно, продукты силилирования (Et_2TSiOBu , EtT_2SiOBu , Me_2TSiOBu , выход 80%) в газовой и конденсированной фазах являются результатом мономолекулярной диссоциации комплекса **31** с отщеплением бутильного катиона.¹¹⁰

При взаимодействии Et_2TSi^+ -ионов с гексаметилди-силоксаном образуется промежуточный аддукт **32**, распадающийся по схеме:



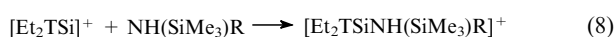
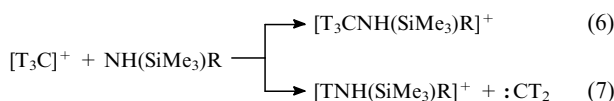
Наряду с основным продуктом реакции — несимметричным дисилоксаном **33** — идентифицирован ряд дисилоксанов, содержащих перегруппированные терминальные силильные заместители.¹⁴⁵ В отличие от реакции с дибутиловым эфиром, среди продуктов взаимодействия диэтилсилилиевого иона с гексаметилдисилоксаном присутствовал меченый субстрат **34**. Гексаметилдисилоксан представляет собой кремнийорганический эфир; он не содержит подвижных атомов водорода и, на первый взгляд, не должен образовывать меченый субстрат. Согласно квантово-химическим расчетам (метод HF/4-21(O*)G),¹⁵³ выполненным для модельных систем $\text{H}_3\text{C}^+ - \text{Me}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{C}^+ - (\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$, эфирная метильная группа в оксониевом комплексе сохраняет тетраэдрическую структуру, тогда как силильная группа в комплексе $[\text{H}_3\text{C}(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}]^+$ практически планарна. По-видимому, и триметилсилильный заместитель в оксониевом комплексе **32** имеет достаточно ионный характер и может изомеризоваться в EtMeHSi -заместитель, содержащий лабильный атом водорода. Таким образом, появляется возможность изотопного обмена между атомом водорода силильного фрагмента субстрата и тритиевой меткой диэтилсилилиевого иона в реакции (5).¹⁴⁵

По данным масс-спектрометрии,⁶⁸ основным продуктом взаимодействия триметилсилилиевого иона с *n*-бутиламинном является аддукт $[\text{Me}_3\text{SiNH}_2\text{Bu}]^+$. В случае реакции этого же катиона с трибутиламином наблюдается конкуренция двух процессов. Один из них приводит к образованию аддукта $[\text{Me}_3\text{SiNBu}_3]^+$, а второй — к отрыву ионом Me_3Si^+ гидрид-иона от бутильного заместителя молекулы амина и образованию карбениевого иона $[\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}]^+$. Следует отметить, что несмотря на то что сродство к протону молекулы Bu_3N выше, чем $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$, протонированный трибутиламин при взаимодействии иона Me_3Si^+ со смесью Bu_3N и BuNH_2 образуется лишь в незначительном количестве. Причем, по мнению авторов, он возникает не в результате переноса протона от триметилсилилиевого иона к молекуле трибутиламина, как в случае алкилкатионов,^{154–163} а в результате взаимодействия аддукта $[\text{Me}_3\text{SiNBuH}_2]^+$ с трибутиламином.



Радиохимическим методом изучено^{111, 146} взаимодействие этил- и диэтилсилилиевых ионов с триметил(*трет*-бутиламино)силоном в газовой и конденсированной фазах.

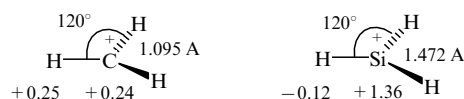
Известно,^{154–163} что карбениевые ионы взаимодействуют с органическими и кремнийорганическими аминами по двум конкурирующим направлениям — по реакции конденсации (6) и по реакции переноса протона (7). В первом случае амин реагирует как нуклеофил, во втором — как основание. Силилиевые ионы и амины вступают исключительно в реакцию конденсации (8), несмотря на то что процесс переноса протона не запрещен по энергии.^{111, 164}



$\text{R} = \text{Me}_3\text{C}, \text{Me}_3\text{Si}.$

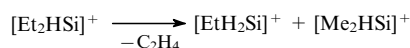
Это отличие обусловлено различным распределением электронной плотности в карбениевых и силилиевых ионах. Согласно квантово-химическим расчетам,¹⁴⁷ в катионах H_3Si^+ практически весь положительный заряд сосредоточен на атоме кремния и атомы водорода имеют гидридный характер, тогда как в карбениевых ионах положительный

заряд равномерно распределен между атомом углерода и атомами водорода.



В конденсированной фазе качественный состав реакционной смеси сохраняется, меняется лишь соотношение компонентов: выше доля продуктов, образующихся в результате бимолекулярных реакций, эффективность которых в конденсированной фазе возрастает.¹¹¹

Таким образом, при радиохимическом изучении ион-молекулярных реакций диэтилсилилиевых ионов с π - и p -электронодонорными соединениями были получены продукты, содержащие в качестве силильного фрагмента как исходную группу Et_2HSi , так и группировки EtH_2Si и Me_2HSi (табл. 8). Следовательно, имеет место характерная для диэтилсилилиевых ионов перегруппировка в этил- и диметилсилилиевые.^{110, 111, 143–145}



Степень этого превращения в значительной мере определяется природой электронодонорного субстрата. Так, для изученных кислородсодержащих соединений и бензола доля продуктов реакции, содержащих неперегруппированные силильные заместители, резко уменьшается при переходе от дибутилового эфира к бензолу (см. табл. 8).¹⁶⁴ Ряд активности соединений, индуцирующих эту перегруппировку, $\text{Bu}_2\text{O} < \text{BuOH} < (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O} < \text{PhH}$, коррелирует с их нуклеофильностью и определяется энергией возбуждения промежуточного комплекса, а также возможностями ее передачи молекулам субстрата. Энергии ассоциации, рассчитанные квантово-химическим методом¹⁶⁴ для иона H_3Si^+ и близких модельных соединений, возрастают в ряду (в $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$): $\text{PhH} (47.6) < (\text{H}_3\text{Si})_2\text{O} (65.0) < \text{MeOH} (69.7) < \text{Me}_2\text{O} (72.7)$.

Минимальная энергия ассоциации силилиевого иона с бензолом обеспечивает большую продолжительность жизни комплекса и, вследствие этого, максимальную степень превращения. Противоположная картина наблюдается для дибутилового эфира: степень превращения составляет всего 10%, тогда как энергия ассоциации близкой модельной системы $\text{H}_3\text{Si}^+ - \text{Me}_2\text{O}$ составляет $72.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ — наибольшую для этого ряда соединений величину.

Несмотря на близкие значения расчетных энергий ассоциации силилиевого иона с MeOH и Me_2O , экспериментально найденные степени превращения диэтилсилилиевого иона при реакциях с бутанолом и дибутиловым эфиром разные. Это вызвано различными способами передачи энергии возбуждения: в случае спирта реализуется как моно-, так и бимолекулярный путь распада комплекса конденсации,

Таблица 8. Соотношение продуктов силилирования кислородсодержащих органических соединений и бензола диэтилсилилиевыми ионами.

Силильный заместитель в продукте	Соотношение продуктов силилирования, % ^a			
	Bu_2O	BuOH	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$	PhH
Et_2HSi	90	62	29	13
$\text{EtH}_2\text{Si} + \text{Me}_2\text{HSi}$	10	38	71	87

^a Соотношение рассчитано исходя из относительных выходов соответствующих продуктов силилирования.

тогда как для эфира возможен только мономолекулярный распад.

Рассмотренные выше данные свидетельствуют о том, что изучение ион-молекулярных реакций силилиевых ионов с нуклеофильными реагентами находится еще на начальной стадии развития. Проводившиеся до сих пор масс-спектрометрические исследования в газовой фазе не позволили надежно установить механизм этих превращений. Разработанный ядерно-химический метод генерирования силилиевых ионов позволяет получать исчерпывающую информацию об их взаимодействиях с нуклеофилами как в газовой, так и в конденсированной фазах. С его помощью удастся наблюдать не только обычные продукты реакций, но и их изомерные формы, что делает более надежными выводы о механизмах взаимодействия силилиевых ионов с нуклеофильными соединениями.

* * *

На основании представленного выше материала можно сделать следующие выводы.

Во-первых, несмотря на то что долгое время силилиевые ионы считались аналогами карбениевых ионов, изучение реакционной способности первых опровергло это утверждение. Отличия в химическом поведении обусловлены прежде всего различным распределением электронной плотности в этих катионах. Во-вторых, уникальная способность атома кремния расширять свою координационную сферу приводит к повышенной электрофильности силилиевых ионов по сравнению с углеродными аналогами. Они могут взаимодействовать с любыми нуклеофилами, включая протон и молекулы растворителя, что является причиной их «неуловимости» в конденсированных фазах. В-третьих, рассмотренные в настоящем обзоре нетрадиционные подходы к генерированию силилиевых ионов в различных средах позволили однозначно доказать их существование и как реакционноспособных интермедиатов, и как самостоятельных образований. Тем не менее следует отметить, что дальнейшие исследования свойств силилиевых ионов позволят этим частицам занять достойное место в химии кремния.

Литература

- Б.Н.Долгов. *Химия кремнийорганических соединений*. ОНТИ Госхимтехиздат, Ленинград, 1933
- L.E.Gusel'nikov, M.C.Flowers. *Chem. Commun.*, 864 (1967)
- M.C.Flowers, L.E.Gusel'nikov. *J. Chem. Soc. B*, 419 (1968)
- M.C.Flowers, L.E.Gusel'nikov. *J. Chem. Soc. B*, 1396 (1968)
- R.West, M.J.Fink, J.Michl. *Science*, **214**, 1343 (1981)
- A.G.Brook, S.C.Nyburg, F.Abdesaken, B.Gutekunst, G.Gutekunst, R.Krishna, M.R.Kallury, Y.C.Poon, Y.M.Chang, W.N.Winnie. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5667 (1982)
- S.Masamune, Y.Hanzava, S.Murakami, T.Bally, J.F.Blount. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1150 (1982)
- L.E.Gusel'nikov, N.S.Nametkin. *Chem.Rev.*, **79**, 529 (1979)
- L.E.Gusel'nikov. *Coord. Chem. Rev.*, **244**, 149 (2003)
- E.Fossum, K.Matyjaszewski, J.Maxka. *Abstracts of Lectures Xth Int. Symposium on Organosilicon Chemistry*. Poznan, 1993. P. 10
- J.B.Lambert, J.L.Pflug, H.Wu, X.Liu. *J. Organomet. Chem.*, **685**, 113 (2003)
- M.B.Taraban, O.S.Volkova, V.F.Plusnin, A.I.Kruppa, T.V.Leshina, M.P.Egorov, O.M.Nefedov. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 4096 (2003)
- R.Becerra, S.E.Bogdanov, M.P.Egorov, V.I.Faustov, I.V.Krylova, O.M.Nefedov, R.Walsh. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7555 (2002)
- B.Tumanskii, P.Pine, Y.Apeloig, N.J.Hill, R.West. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7786 (2004)
- О.М.Нефедов, А.И.Иоффе, Л.Г.Менчиков. *Химия карбенов*. Химия, Москва, 1990
- J.Chojnowski, W.Stanczyk. *Adv. Organomet. Chem.*, **30**, 243 (1990)
- В.Д.Нефедов, Т.А.Кочина, Е.Н.Синотова. *Успехи химии*, **50**, 794 (1986)
- R.J.P.Corriu, M.Henner. *J. Organomet. Chem.*, **74**, 1 (1974)
- P.D.Lickriss. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*. Vol. 2. (Eds Z.Rappoport, Y.Apeloig). Wiley and Sons, New York, 1998. P. 557
- J.B.Lambert, L.Kania, S.Zhang. *Chem. Rev.*, **95**, 1191 (1995)
- C.A.Reed. *Acc. Chem. Res.*, **31**, 325 (1998)
- J.B.Lambert, Y.Zhao, S.M.Zhang. *J. Phys. Org. Chem.*, **14**, 370 (2001)
- Д.Бетел, В.Голд. *Карбониевые ионы*. Мир, Москва, 1970
- A.Bayer, V.Villiger. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **35**, 1189 (1902)
- F.C.Whitmore, L.H.Sommer, J.Gold. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1976 (1947)
- G.A.Olah, Y.K.Mo. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4942 (1971)
- T.J.Barton, A.K.Hovland, C.R.Tully. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5695 (1976)
- IUPAC. Nomenclature of Inorganic Chemistry*. (Ed. G.J.Leigh). Blackwell Science, Oxford, 1990. P. 106
- T.J.Hairston, D.H.O'Brien. *J. Organomet. Chem.*, **29**, 79 (1971)
- A.G.Brook, K.H.Pannel. *Can. J. Chem.*, **48**, 3679 (1970)
- L.H.Sommer, D.L.Bailey, F.Whitmore. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2869 (1948)
- L.H.Sommer, G.A.Baughman. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3346 (1961)
- Б.Н.Долгов, М.Г.Воронков, С.Н.Борисов. *Журн. общ. химии*, **27**, 709 (1957)
- Б.Н.Долгов, С.Н.Борисов, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **27**, 2062 (1957)
- R.W.Bott, C.Eaborn, B.M.Rushon. *J. Organomet. Chem.*, **3**, 455 (1965)
- M.A.Cook, C.Eaborn, D.R.M.Walton. *J. Organomet. Chem.*, **24**, 301 (1970)
- М.Г.Воронков, Н.А.Кейко, Т.А.Кузнецова. *Журн. общ. химии*, **43**, 1862 (1973)
- U.Wannagat, F.Brandmair. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **280**, 223 (1955)
- F.Brandmair, U.Wannagat. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **288**, 91 (1956)
- U.Wannagat, W.Liehr. *Angew. Chem.*, **69**, 783 (1957)
- G.A.Olah, D.H.O'Brien, C.Y.Lui. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 701 (1969)
- G.A.Olah, J.Lucas. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4739 (1967)
- J.Y.Corey. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3237 (1975)
- J.Y.Corey, D.Gust, K.Mislow. *J. Organomet. Chem.*, **101**, C7 (1975)
- J.Y.Corey. In *Abstracts of Papers IV International Symposium on Organosilicon Chemistry*. Vol. 1. Pt. 1. Moscow, 1975. P. 80
- P.Bickard, F.M.Llort, K.Mislow. *J. Organomet. Chem.*, **116**, C1 (1976)
- J.Y.Corey, R.West. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 4034 (1963)
- G.A.Ozin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 104 (1969)
- R.Beattie, T.Gilson, G.A.Ozin. *J. Chem. Soc. A*, 1092 (1968)
- C.Maerker, J.Kapper, P.V.R.Schleyer. In *Organosilicon Chemistry II*. (Eds N.Auner, J.Weis). VCH, Weinheim, 1996. P. 329
- H.Schwarz. In *The Chemistry of Organic Silicon Compound*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley and Sons, New York, 1989. P. 445
- D.M.Smith, P.M.Martineau, P.B.Davies. *J. Chem. Phys.*, **96**, 1741 (1992)
- I.S.Ignatyev, T.Sundius. *Organometallics*, **15**, 5674 (1996)
- I.S.Ignatyev, T.Sundius. *Organometallics*, **17**, 2819 (1998)
- G.A.Olah. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1393 (1995)
- D.M.Shold, P.Ausloos. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7915 (1978)
- R.Bakhtiar, C.M.Holznagel, D.B.Jacobson. *Organometallics*, **12**, 621 (1993)
- R.Bakhtiar, C.M.Holznagel, D.B.Jacobson. *Organometallics*, **12**, 880 (1993)
- G.S.Groenewold, M.L.Gross, M.M.Bursey, P.R.Jones. *J. Organomet. Chem.*, **235**, 165 (1982)
- C.M.Holznagel, R.Bakhtiar, D.B.Jacobson. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2**, 278 (1991)
- K.A.Reuter, D.B.Jacobson. *Organometallics*, **8**, 1126 (1989)
- B.B.Willard, S.T.Graul. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 6942 (1998)

63. A.C.M.Wojtyniak, J.A.Stone. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **74**, 59 (1986)
64. G.A.Olah, D.A.Forsyth. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3137 (1975)
65. И.С.Игнатьев, Т.А.Кочина. *Журн. общ. химии*, **75**, 754 (2005)
66. J.A.Stone, D.E.Splinter. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **59**, 169 (1984)
67. R.G.Pearson. *J. Chem. Educ.*, **45**, 581 (1968)
68. X.Li, J.A.Stone. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **101**, 149 (1990)
69. S.G.Lias, J.F.Liebman, R.D.Levin. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 695 (1984)
70. Mustanir, K.Shimada, F.Ohta, M.Mishima. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1845 (2000)
71. J.B.Lambert, H.-N.Sun. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5611 (1976)
72. Y.Apeloig, S.A.Godleski, D.J.Heacock, J.M.McKelvey. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 3297 (1981)
73. J.B.Lambert, W.J.Schulz Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1671 (1983)
74. G.A.Olah, L.Heiliger, X.Y.Li, G.K.S.Prakash. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5991 (1990)
75. P.v.R.Schleyer, P.Buzek, T.Müller, Y.Apeloig, H.-U.Siehl. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1471 (1993)
76. J.Chojnowski, M.Cypriak, J.Michalski. *J. Organomet. Chem.*, **161**, C31 (1978)
77. A.R.Bassindale, T.Stout. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 221 (1986)
78. G.A.Olah, L.D.Field. *Organometallics*, **1**, 1485 (1982)
79. G.A.Olah, G.Rasul, L.Heiliger, J.Bausch, G.K.S.Prakash. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7737 (1992)
80. L.Olsson, C.-H.Ottosson, D.Cremer. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7460 (1995)
81. G.A.Olah, G.Rasul, G.K.S.Prakash. *J. Organomet. Chem.*, **521**, 271 (1996)
82. S.R.Bahr, P.Boudjouk. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4514 (1993)
83. D.Cremer, L.Olsson, H.Ottosson. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **313**, 91 (1994)
84. J.B.Lambert, S.Zhang. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 383 (1993)
85. J.B.Lambert, B.Kuhlmann. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 931 (1992)
86. D.A.Straus, C.Zhang, T.D.Tilley. *J. Organomet. Chem.*, **369**, C13 (1989)
87. X.Yang, C.Stern, T.J.Marks. *Organometallics*, **10**, 840 (1991)
88. J.C.W.Chien, W.M.Tsai, M.D.Rausch. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8570 (1991)
89. J.B.Lambert, S.Zhang, S.M.Ciro. *Organometallics*, **13**, 2430 (1994)
90. J.B.Lambert, L.Lin, I.Nowik, R.H.Herber. *Inorg. Chem.*, **43**, 405 (2004)
91. J.B.Lambert, L.Lin, S.Keinan, T.Müller. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6022 (2003)
92. J.B.Lambert, S.Zhang, S.L.Stern, J.C.Huffman. *Science*, **260**, 1917 (1993)
93. L.Pauling. *Science*, **263**, 983 (1994)
94. L.Olsson, D.Cremer. *Chem. Phys. Lett.*, **215**, 433 (1993)
95. C.A.Reed, Z.Xie, R.Bau, A.Benesi. *Science*, **262**, 402 (1993)
96. Z.Xie, J.Manning, R.W.Reed, R.Mathur, P.D.W.Boyd, A.Benesi, C.A.Reed. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2922 (1996)
97. H.V.Steinberger, T.Müller, N.Auner, C.Maerker, P.v.R.Schleyer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 626 (1997)
98. J.B.Lambert, Y.Zhao, H.Wu, W.C.Tse, B.Kuhlmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5001 (1999)
99. J.B.Lambert, Y.Zhao. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 400 (1997)
100. T.Müller, Y.Zhao, J.B.Lambert. *Organometallics*, **17**, 278 (1998)
101. E.Kraka, C.P.Sosa, J.Gräfenstein, D.Cremer. *Chem. Phys. Lett.*, **279**, 9 (1997)
102. C.H.Chuit, R.J.P.Corriu, A.Mehdi, C.Reye. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1311 (1993)
103. C.-H.Ottosson, D.Cremer. *Organometallics*, **15**, 5309 (1996)
104. A.G.Shipov, E.P.Kramarova, E.A.Mamaeva, O.A.Zamyshlyayeva, V.V.Negebetsky, Y.E.Ovchinnikov, S.A.Pogozhikh, A.R.Bassindale, P.G.Taylor, Yu.I.Baukov. *J. Organomet. Chem.*, **620**, 139 (2001)
105. Ю.И.Бауков, И.Ю.Белавин, С.Ю.Быликин, О.А.Замышляева. В кн. *Сборник научных трудов 4-го Международного симпозиума по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений*. Санкт-Петербург, 2002. С. 17
106. Е.П.Крамарова, Л.С.Смирнова, О.Б.Артамкина, А.Г.Шипов, Ю.И.Бауков, Ю.Э.Овчинников, А.О.Мозжухин, Ю.Т.Стручков. *Журн. общ. химии*, **63**, 2275 (1993)
107. Т.А.Кочина, Д.В.Вражнов, В.Д.Нефедов, Е.Н.Синотова. *Журн. общ. химии*, **68**, 967 (1998)
108. Т.А.Кочина, Д.В.Вражнов, И.С.Игнатьев, В.Д.Нефедов, Е.Н.Синотова. *Журн. общ. химии*, **69**, 942 (1999)
109. Т.А.Kochina, D.V.Vrazhnov, I.S.Ignatyev. *J. Organomet. Chem.*, **586**, 241 (1999)
110. Т.А.Кочина, Д.В.Вражнов, Е.Н.Синотова, Е.А.Шишигин. *Журн. общ. химии*, **74**, 219 (2004)
111. Т.А.Кочина, Д.В.Вражнов, Е.Н.Синотова, И.С.Игнатьев. *Журн. общ. химии*, **75**, 77 (2005)
112. J.Chojnowski, W.Fortuniak, W.Stanczyk. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7776 (1987)
113. J.Chojnowski, W.Stanczyk. *Main Group Chem. News*, **2**, 6 (1994)
114. Y.Apeloig, O.Merin-Aharoni, D.Danovich, A.Ioffe, S.Shaik. *Isr. J. Chem.*, **33**, 387 (1993)
115. H.Mayr, N.Basso, G.Hagen. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3060 (1992)
116. N.Basso, S.Goers, E.Popowski, H.Mayr. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6025 (1993)
117. Y.Apeloig, A.Stanger. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 272 (1987)
118. C.Eaborn. *J. Organomet. Chem.*, **405**, 173 (1991)
119. A.I.Almansour, J.R.Black, C.Eaborn, P.M.Garrity, D.A.R.Happer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 705 (1995)
120. S.R.Church, C.G.Davies, R.Lümen, P.A.Mounier, G.Saint, P.L.Timms. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 227 (1996)
121. P.Sigwalt, V.T.Stannett. *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **32**, 217 (1990)
122. D.M.Naylor, V.T.Stannett, A.Doffieux, P.Sigwalt. *Polymer*, **35**, 1764 (1994)
123. L.Pauling. *The Nature of the Chemical Bond. 3rd Ed.* Oxford University Press, Oxford, 1960
124. Г.Б.Бокпий. *Введение в кристаллохимию*. Изд-во МГУ, Москва, 1954
125. S.G.Lias, J.E.Bartmess, J.F.Liebman, J.L.Holmes, R.D.Levin, N.G.Mallard. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17** (Suppl. 1), 1 (1988)
126. J.Berkowitz, J.P.Greene, H.Cho, R.Ruscic. *J. Chem. Phys.*, **86**, 1235 (1987)
127. S.K.Shin, J.L.Beauchamp. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 900 (1989)
128. J.C.Traeger, R.G.McLoughlin. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3647 (1981)
129. S.K.Shin, R.R.Corderman, J.L.Beauchamp. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **101**, 257 (1990)
130. F.P.Lossing, J.L.Holmes. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6917 (1984)
131. Y.Apeloig. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds. Vol. 1.* (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley and Sons, New York, 1989. P. 57
132. Y.Apeloig, P.v.R.Schleyer. *Tetrahedron Lett.*, **18**, 4647 (1977)
133. W.J.Hehre, R.Ditchfield, L.Radom, J.A.Pople. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4796 (1970)
134. W.N.Allen, F.W.Lampe. *J. Chem. Phys.*, **65**, 3378 (1976)
135. F.Cacace. *Acc. Chem. Res.*, **21**, 215 (1988)
136. S.Fornarini. *J. Org. Chem.*, **53**, 1314 (1998)
137. F.Cacace, M.E.Crestoni, G.de Petris, S.Fornarini, F.Grandinetti. *Can. J. Chem.*, **66**, 3099 (1988)
138. F.Cacace, M.E.Crestoni, S.Fornarini. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6776 (1992)
139. Т.А.Кочина, В.Д.Нефедов, Е.Н.Синотова, Е.В.Щукин. *Радиохимия*, **42**, 235 (2000)
140. Е.В.Щукин, Т.А.Кочина, Е.Н.Синотова. *Журн. общ. химии*, **71**, 232 (2001)
141. В.Д.Нефедов, Н.П.Харитонов, Е.Н.Синотова, Т.А.Кочина, И.М.Балакин. *Журн. общ. химии*, **50**, 2499 (1980)
142. Т.А.Кочина, Е.В.Щукин, В.Д.Нефедов, Е.Н.Синотова. *Журн. общ. химии*, **70**, 896 (2000)
143. Т.А.Кочина, Д.В.Вражнов, И.С.Игнатьев, Е.Н.Синотова. *Журн. общ. химии*, **73**, 65 (2003)

144. Т.А.Кочина, Д.В.Вражнов, И.С.Игнатьев. *J. Organomet. Chem.*, **656**, 258 (2002)
145. Т.А.Кочина, Д.В.Вражнов, Е.Н.Синотова, И.С.Игнатьев. *Журн. общ. химии*, **75**, 751 (2005)
146. Т.А.Кочина, Е.В.Шукин, В.Д.Нефедов, Е.Н.Синотова. *Журн. общ. химии*, **70**, 1315 (2000)
147. Т.А.Кочина, И.С.Игнатьев, Д.В.Вражнов. *Журн. общ. химии*, **75**, 1293 (2005)
148. I.S.Ignatyev, H.F.Schaefer III. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14515 (2004)
149. B.F.Shchegolev, T.A.Kochina. *Main Group Chem.*, **2**, 203 (1998)
150. B.Chiavarino, M.E.Crestoni, S.Fornarini. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1523 (1998)
151. D.Hajdasz, R.Squires. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1212 (1988)
152. J.B.Lambert, Y.Zhao. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7867 (1996)
153. I.S.Ignatyev, T.A.Kochina. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **236**, 249 (1991)
154. И.С.Игнатьев, Т.А.Кочина, В.Д.Нефедов, Е.Н.Синотова, Е.О.Калинин. *Журн. общ. химии*, **65**, 297 (1995)
155. И.С.Игнатьев, Т.А.Кочина, В.Д.Нефедов, Е.Н.Синотова, Д.В.Вражнов. *Журн. общ. химии*, **65**, 304 (1995)
156. Д.В.Вражнов, И.С.Игнатьев, Е.О.Калинин, Т.А.Кочина, В.Д.Нефедов, Е.Н.Синотова. *Журн. общ. химии*, **67**, 448 (1997)
157. И.С.Игнатьев, Т.А.Кочина, В.Д.Нефедов, Е.Н.Синотова, Д.В.Вражнов, И.С.Огурцовская. *Журн. общ. химии*, **67**, 962 (1997)
158. Т.А.Кочина, Д.В.Вражнов, И.С.Игнатьев. *J. Organomet. Chem.*, **589**, 241 (1999)
159. Т.А.Кочина, И.С.Игнатьев, Е.Н.Синотова, В.Д.Нефедов, Д.В.Вражнов, Е.О.Калинин. *Журн. орг. химии*, **34**, 1640 (1998)
160. Т.А.Кочина, Е.О.Калинин, Е.Н.Синотова, И.С.Игнатьев, А.А.Кинебас. *Журн. общ. химии*, **71**, 994 (2001)
161. Т.А.Кочина, Д.В.Вражнов, Е.Н.Синотова, М.Ю.Кацап, Б.Ф.Щеголев. *Журн. общ. химии*, **71**, 1644 (2001)
162. Т.А.Кочина, Д.В.Вражнов, И.С.Игнатьев, Е.О.Калинин, Е.Н.Синотова. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **253**, 435 (2002)
163. Т.А.Кочина, Е.Н.Синотова, Д.В.Вражнов, Б.Ф.Щеголев. In *Organosilicon Chemistry — from Molecules to Materials. Vol. V.* (Eds N.Auner, J.Weis). VCH, Weinheim, 2003
164. Т.А.Кочина. Автореф. дисс. д-ра хим. наук. ИХС РАН, Санкт-Петербург, 2004

SILYLIUM IONS

T.A.Kochina, D.V.Vrazhnov, E.N.Sinotova, M.G.Voronkov

I.V.Grebenshchikov Institute of Silicates Chemistry, Russian Academy of Sciences

24/2, Ul. Odoevskogo, 199155 St. Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)328–5401

St. Petersburg State University, Scientific Research Institute of Chemistry

26, Universitetsky pr., Petrodvorets, 198504 St. Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)428–6939

A.E.Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

1, Ul. Favorskogo, 664033 Irkutsk, Russian Federation, Fax +7(395)239–6046

The history of the problem of silylium ions is outlined and its current state is described. The achievements of the last two decades in the preparation of silylium ions as independent species in solutions and crystals and as intermediates in reactions of organosilicon compounds are considered. The attention is concentrated on the ion-molecular reactions of silylium ions with nucleophilic reagents in the gas and condensed phases.

Bibliography — 164 references.

Received 6th July 2005