

Кандидат
химических наук
В.Г.Авакян

Силены

К сорокалетию открытия

Немногие ученые могут сказать, что их работы были «точкой роста», с которой началось развитие новой области науки. Сорок лет назад именно такое эпохальное открытие сделал Леонид Евгеньевич Гусельников — он показал, что кремний может образовывать кратные связи с углеродом и другими элементами. Сегодня он профессор, заведующий лабораторией кремнийорганической химии Института нефтехимического синтеза РАН (ИНХС). С Леонидом Евгеньевичем беседует кандидат химических наук В.Г.Авакян.



Аспиранты и молодые сотрудники Саутгемптонского университета, которые жили в университетском общежитии в 1966–1968 гг. Леонид Евгеньевич Гусельников — крайний справа в нижнем ряду.

Казалось бы, что необычного в соединениях с кратными связями? Еще в школьном курсе химии учат, что в молекулах органических соединений бывают простые, двойные и тройные связи. Но это верно только для соединений углерода. А вопрос, возможны ли подобные соединения у других элементов, оказался не таким простым.

К середине 60-х годов все были совершенно уверены, что элементы третьего и следующих периодов Периодической системы не могут образовывать соединения с кратными связями. В частности, монография В.Е.Десента (W. E. Dasent, 1965, Marcel Dekker, New York), в которой рассматривался этот вопрос, так и называлась: «Несуществующие соединения» (Nonexistent Compounds). И в этой, и в других более известных у нас монографиях Бажанта (1954), Иборна (1960), Петрова (1961), Андрианова (1962), Соммера (1966) авторы отмечали неспособность кремния образовывать двойные связи. В учебнике по органической химии Робертса и Кассерио (1964) прямо говорится, что «не существует кремнийорганических соединений, по своей структуре аналогичных алкенам, алкинам, аренам, альдегидам, кетонам, карбоновым кислотам, сложным эфирам и иминам». Такой вывод ученые сделали после многочисленных и безуспешных попыток синтезировать кремниевые аналоги непредельных соединений, предпринимавшихся с начала XX века Ф.С.Киппингом и другими учеными. Да и теоретики подвели под это вполне складные объяснения. Даже появилось так называемое классическое правило двойных связей, согласно которому элементы с главным квантовым числом больше двух не могут образовывать π-связи между собой или с другими элементами.

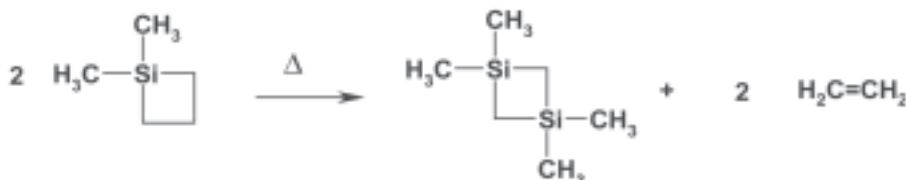
Опровергнуть эти устоявшиеся представления было весьма непросто. В середине 60-х годов я защитил кандидатскую диссертацию в Институте нефтехимического синтеза АН СССР по радиационной полимеризации кремнийорганических мономеров и получил возможность работать самостоятельно в лаборатории, которой руководил директор института Н.С.Наметкин. В ИНХС тогда много занимались изучением пиролиза углеводородов, основные продукты которого, как известно, олефины. Мне показалось интересным попытаться получить их кремниевые аналоги пиролизом кремнийуглеводородов. Задача была непростой, поскольку уже было известно, что, например, тетраметилсилан дает несколько десятков продуктов.

Поэтому прежде всего надо было найти такие кремнийорганические соединения, термический распад которых протекал бы селективно. Мне повезло: в моем распоряжении оказался высокотемпературный хроматограф (в то время газожидкостная хроматография только начинала входить в практику научных исследований в СССР), на котором после его переоборудования стало возможно исследовать термический распад различных соединений в газовой фазе. После некоторого отбора оказалось, что наиболее перспективные для нас — силациклубутаны, особенно 1,1-диметил-1-силациклубутан (ДМСЦБ).

Его термический распад отличался от других кремнийсодержащих веществ. Прежде всего своей исключи-

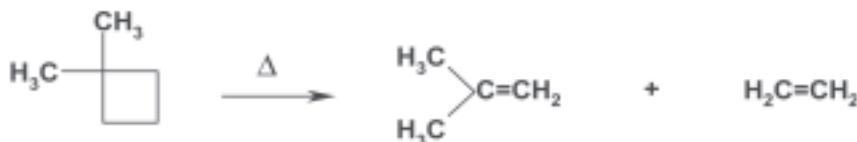


тельно высокой селективностью, то есть образованием только двух продуктов: газообразного этилена и жидкого 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклобутана (ТМДСЦБ), в котором и сосредоточен весь кремний.

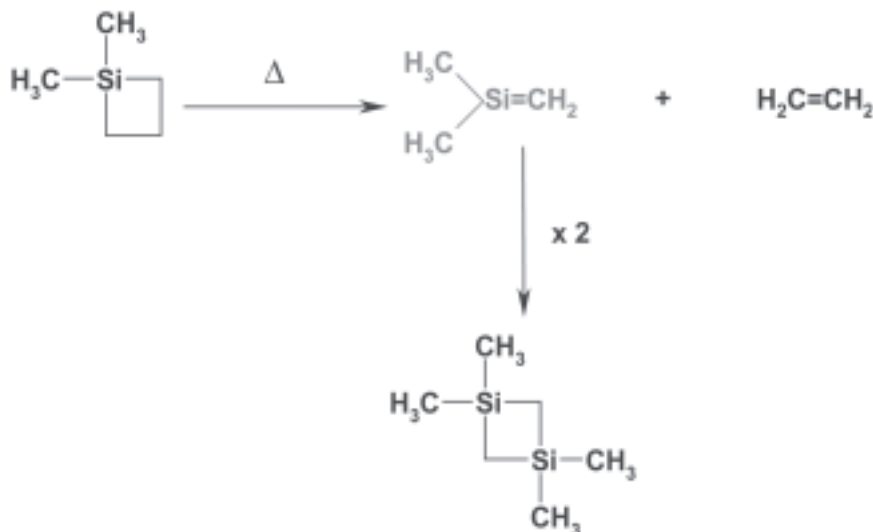


Кроме того, удивительным было то, что при достаточно высокой температуре ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) каким-то чудесным образом из одного напряженного цикла образуется другой. И это при том, что различия в энергиях напряжения обоих четырехчленных колец и в энергиях Si—C и C—C связей сравнительно невелики. Новая реакция открывала путь к синтезу различных дисициклобутанов и была интересна синтетикам. Мы опубликовали этот результат в 1966 году в журнале «Известия АН СССР, серия химическая».

Эти необычные для того времени превращения заставили нас задуматься о механизме реакции, и мы начали изучать, как протекает термический распад в газовой фазе углеродных аналогов – циклобутана и его производных. Оказалось, что так же селективно, но с образованием двух молекул олефина. В частности, 1,1-диметилциклобутан дает этилен и изобутен.

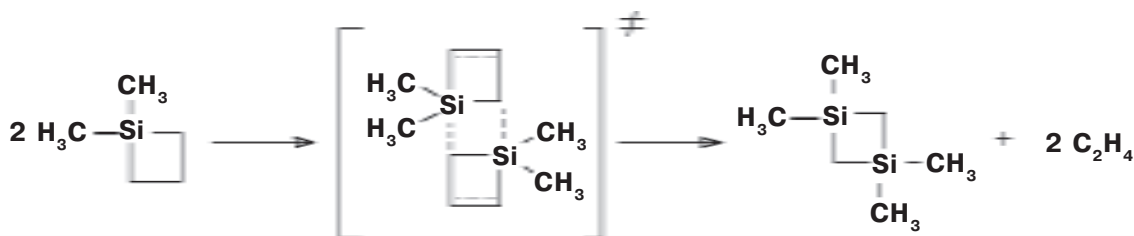


Тогда и возникла идея, что образование четырехчленного кремнийсодержащего цикла в предыдущей реакции — это двухстадийный процесс, в котором ДМСЦБ сначала дает этилен и 1,1-диметилсилаэтилен (тогда еще не было слова «силен»), а последний, короткоживущий, быстро димеризуется и превращается в четырехчленный цикл с двумя атомами кремния (ТМДСЦБ).



В 1967 году мы опубликовали статью с нашими предположениями в журнале «Доклады АН СССР», где впервые высказали гипотезу о возможности образования силэтиленов (силенов) в качестве короткоживущих промежуточных соединений.

Это было весьма смелое заявление, которое еще надо было доказать. Ведь существовала альтернатива новому механизму с образованием никому не известного силена. Учитывая высокую полярность Si—C связи, нельзя было исключить бимолекулярный механизм реакции, согласно которому образование ТМДСЦБ происходит без участия диметилсилена.



Чтобы доказать, что реакция протекает именно по предложенному нами механизму, причем образуется такое соединение, о котором во всех учебниках написано, что оно не может существовать, надо было провести кинетические исследования. Их цель — показать, что эта реакция имеет первый порядок. Немного поясню.

В газовой фазе при высокой температуре молекулы сталкиваются между собой, после чего они переходят в возбужденное состояние. Если приобретенная ими энергия достаточна, свободная молекула распадается на осколки, и скорость этого процесса описывается уравнением первого порядка. Но можно представить себе другой случай, когда распад происходит в момент столкновения двух молекул через переходное состояние. В этом случае — это реакция второго порядка, а ее скорость пропорциональна квадрату концентрации.

Поскольку в нашей лаборатории не было оборудования и опыта изучения кинетики высокотемпературных газофазных реакций, нужно было найти место, где это сделать. По воле случая оно скоро нашлось — в начале 1967 года Н.С.Наметкин предложил мне поехать для научной работы в Англию в рамках соглашения между Академией наук СССР и Королевским обществом. Более того, я даже сам выбирал, к кому поехать! В Англии в то время кинетику газовых реакций активно изучали в Саутгемптонском университете, поэтому в заявке я указал руководителя этих исследований профессора Г.М.Фрэй. Правда, по приезду в Лондон выяснилось, что Фрэй недавно перешел в университет Рединга, а в Саутгемптоне эти работы продолжает М.К.Флауэрс. Поскольку для меня было важно провести именно те исследования, которые были задуманы в Москве, я согласился работать с Флауэрсом.

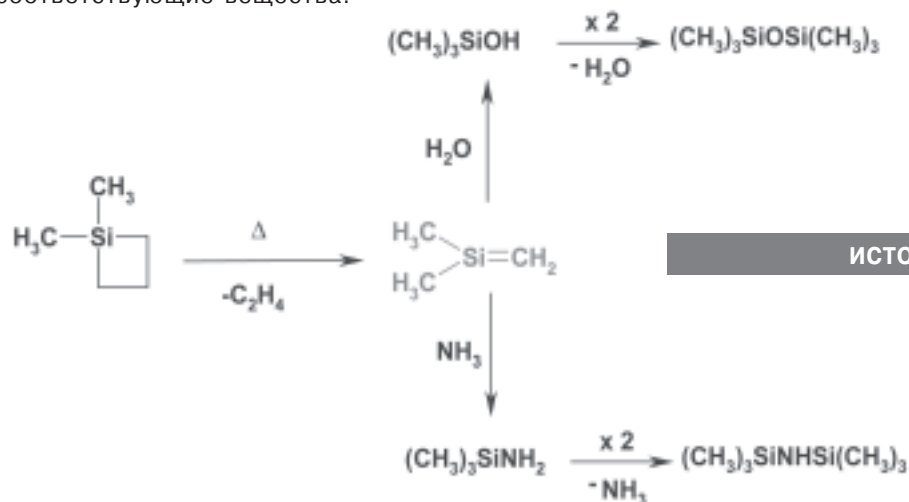
Тогда для советского человека поездка в капиталистическую страну была целым событием. Никогда не забуду это ощущение: я выезжал 20 марта, в Москве стояли морозы, вокруг дома намело огромные сугробы, было пасмурно и темно. А в Лондоне — весна была в полном разгаре, солнце, трава, фонтаны. Жену, конечно, мне по статусу не полагалось брать с собой, да и средства бы не позволили. Из зарплат, которую платило Королевское общество (150 фунтов стерлингов), Академия наук СССР разрешила использовать 60, а остальное было предписано сдать по возвращении на нужды Президиума АН СССР.

Для Флауэrsa оказалось неожиданным мое предложение работать с веществом ДМСЦБ (я привез его с собой из Москвы) и решить нашу научную задачу. Но он сразу понял, что исследование оригинальное, и без колебаний согласился. Буквально в течение нескольких дней спаяли установку для изучения кинетики термического распада ДМСЦБ, оснастили ее терморегулятором, датчиком давления, ртутным манометром, хроматографом, и работа началась. Кстати, интересно отметить, что в Англии при работе с детекторами по теплопроводности в качестве газа-носителя вместо дорогостоящего гелия, как практиковалось в СССР, широко использовали водород, который хотя и горюч, но значительно более дешевый.

Работать там было замечательно. Никто не обращал внимания на время. У каждого сотрудника и аспиранта был свой ключ от здания химического факультета, вход в который был разрешен 24 часа в сутки. Никаких вахтеров, никаких сотрудников охраны. Техника безопасности, так досаждавшая нам дома, там не доводилась до абсурда. На жидкую ртуть, которая иногда разливалась лужами в поддонах, стоявших под каждой установкой, никто не обращал внимания. В общем, за первые три с половиной месяца мы получили наиболее важные результаты, которые более детально проработали к концу моего восьмимесячного пребывания в Саутгемптоне.

Нам удалось подтвердить, что образование ТМДСЦБ — это действительно реакция первого порядка, происходящая в соответствии с нашим изначальным предположением. Но работа проходила совсем не так гладко, как может показаться. При исследовании того, как влияет этилен на скорость термического распада ДМСЦБ, на хроматограмме появился небольшой новый пик неизвестного продукта. Выяснилось, что это триметилсиланол. Мы предположили, что он мог образоваться при присоединении воды (которая присутствовала в следовых количествах в этилене), и решили специально провести пиролиз ДМСЦБ в присутствии паров воды и аммиака — веществ, которые могли бы сыграть для диметилсила-

этилена роль химических ловушек. Так и случилось, ловушки перехватили диметилсилаэтилен, образовав с ним соответствующие вещества.



Этим опытам с химическими ловушками и первым результатам исследования кинетики было посвящено наше сообщение в «Chemical Communications» (1967). В полном виде мы опубликовали работу в 1968 году в «Journal of Chemical Society, «B»». Так гипотеза получила экспериментальное подтверждение и стала открытием.

Флауэрс, у которого я работал, также сыграл немаловажную роль. Прежде всего, он во всем содействовал успешному продвижению работы. Но и сам он внес большой вклад, когда обнаружилось, что добавки этилена замедляют распад ДМСЦБ. Мы предположили, что это происходит из-за того, что равновесие смещается влево, чему причиной обратная реакция 2+2 циклоприсоединения этилена к диметилсилу. Тогда Флауэрс вывел сложное кинетическое уравнение, которое блестяще описывало наш эксперимент, и по нему удалось определить соотношение констант скорости циклоприсоединения и циклодимеризации.

Надо сказать, что международное кремнийорганическое сообщество встретило наши работы с энтузиазмом. Первой реакцией было письмо С.Иборна из Сассекского университета (Брайтон) к Флауэрсу. Еще до публикации статей он, как рецензент, предрек этой работе широкий отклик. Так и случилось. Вскоре последовали новые химические, кинетические, термодинамические, спектроскопические, квантово-химические и другие исследования, подтверждающие наше открытие. Когда в 1980 году я написал докторскую диссертацию по соединениям двоевязанного кремния, эти работы цитировались уже более 150 раз. Новая область развивалась так быстро, что мы едва успевали публиковать обзоры: «Accounts of Chemical Research» (1974), «Успехи химии» (1975), «Chemical Reviews» (1979). К настоящему времени мы опубликовали шесть обзоров, посвященных соединениям кремния с кратными связями. Последний из них написан мной по заказу журнала «Coordination Chemistry Review» (2003). Всего же опубликовано несколько десятков обзоров по этой проблеме.

В СССР реакция на наши работы была совсем не такая быстрая. До 1976 года в СССР других публикаций по химии двоевязанного кремния, кроме наших, вообще не было. Вспоминаю перипетии, связанные с моим докладом на Третьем международном симпозиуме по кремнийорганической химии в Мэдисоне (1972, США). В те годы наши ученые без высоких званий практически не имели возможности ездить на конференции за рубеж. Я попал туда совершенно случайно, поскольку на этот симпозиум ехал академик К.А.Андрианов (ИНЭОС АН СССР) и ему был нужен спутник, владеющий английским. Трудно сказать, почему Андрианов не подыскал кого-либо в ИНЭОС, а обратился к Наметкину, который предложил меня.

Я согласился, надеясь, что мне удастся сделать там доклад по своим работам о двоевязанном кремнии. Сам Андрианов ехал на симпозиум без доклада, но мне сказал, что он отвечает за все исследования в области химии кремнийорганических соединений в СССР и я должен заранее показать ему текст своего выступления. Прилетаем в Нью-Йорк и вынуждены остаться там на ночь, потому что бастует авиакомпания, самолетом которой мы должны лететь в Мэдисон. Останавливаемся на ночь в гостинице. Утром просыпаюсь – Андрианов прочитал мой доклад и в ярости. Что это еще за силаэтилен! Все знают, что кремний никаких кратных связей не образует. В Мэдисон мы все же вылетаем. В полупустом самолете он продолжает неистовствовать, угрожая закрыть мои работы по возвращении в Москву.

В аэропорту Мэдисона меня встречают мой английский друг Дэвид Уолтон и американский химик Том Бартон, который тогда только начинал работать в области двоевязанного кремния, и оба спрашивают, буду ли я делать доклад. Даю уклончивый ответ: мол, решу завтра или послезавтра. Андрианов это слышит и в конце концов соглашается, добавляя, что вряд ли мой материал вызовет особый интерес. Сам на доклад не пришел.

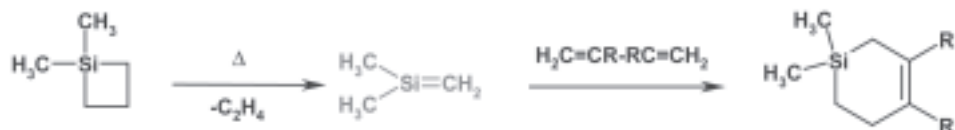
Тридцатиминутный доклад, для которого председатель оргкомитета Р.Вест сумел найти место в программе, оказался, по общему мнению, одним из самых интересных на симпозиуме. Стало очевидным, насколько мы ушли вперед в исследованиях двойных связей кремния.

К чести Андрианова надо сказать, что он был вспыльчив, но отходчив. По возвращении в Москву о закрытии моих работ уже не было речи. Наоборот, он много раз приглашал меня присутствовать при визитах иностранцев. В частности, даже пришлось съездить в Иркутск и Ригу с делегацией американской химической компании «Dow Corning». Это был ответный визит: после симпозиума в Мэдисоне нас пригласили посетить «Dow Corning», куда и доставили на небольшом самолете фирмы. Кроме исследовательского центра и

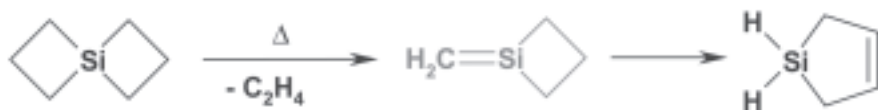
завода, меня там поразила база данных по статьям в области кремнийорганической химии, из которой они на наших глазах извлекли более трех тысяч работ Андрианова. У них такое обилие публикаций вызвало некоторое удивление.

Дальше началось бурное развитие химии силенов. С этого времени, наряду с нами, значительный вклад в новую область внесли ученые США, Канады, Англии, Германии, Японии. При этом для синтеза силенов (точнее было бы сказать, для генерирования, поскольку это очень короткоживущие вещества) и его производных широко использовали путь Гусельникова—Флауэра, по определению профессора Э.Брука. Это позволило ученым определить реакционную способность силенов, условия их низкотемпературной стабилизации, уточнить энергетические характеристики диметилсилена и многое другое.

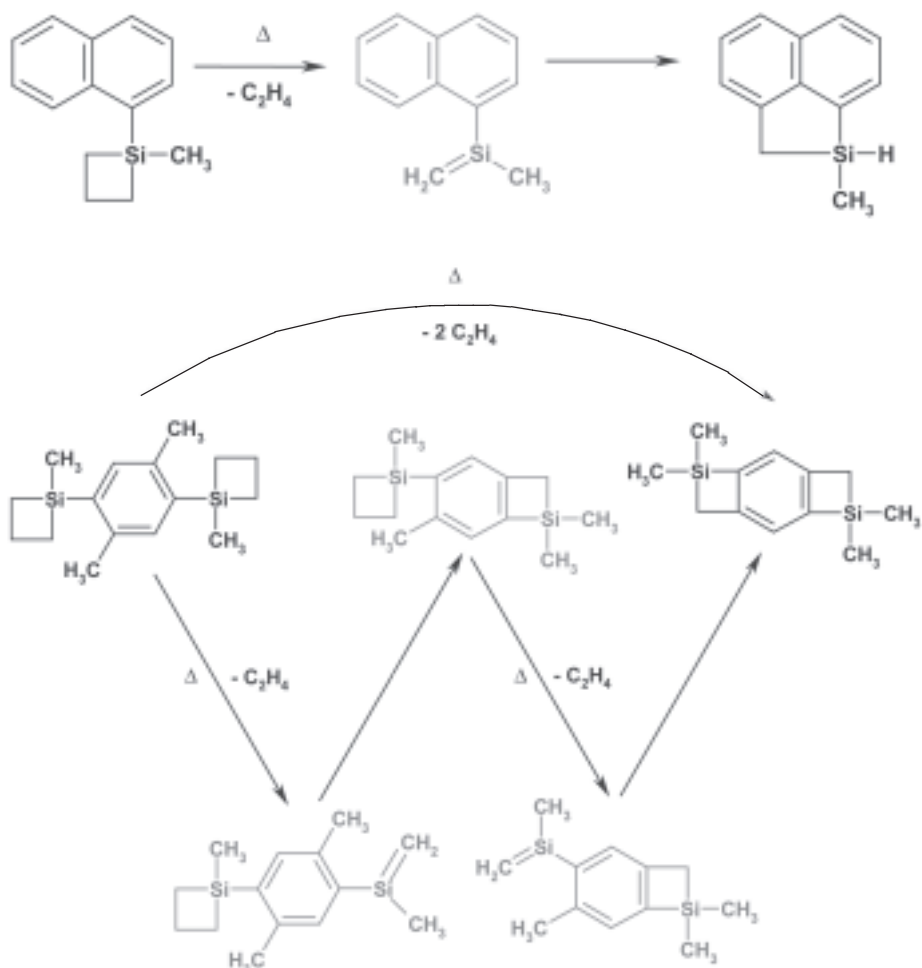
Кроме реакций присоединения молекул с подвижным водородом (спиртов, аминов, гидрогалогенидов и др.), очень важной оказалась реакция 2+4 циклоприсоединения силенов к сопряженным диенам (псевдореакция Дильса—Альдера). Реакции такого типа очень распространены в химии олефинов и служат тестом на наличие изолированной и сопряженной двойной связи.



Силены — очень интересные соединения. Они, например, богаты перегруппировками, которые не свойственны их углеродным аналогам.



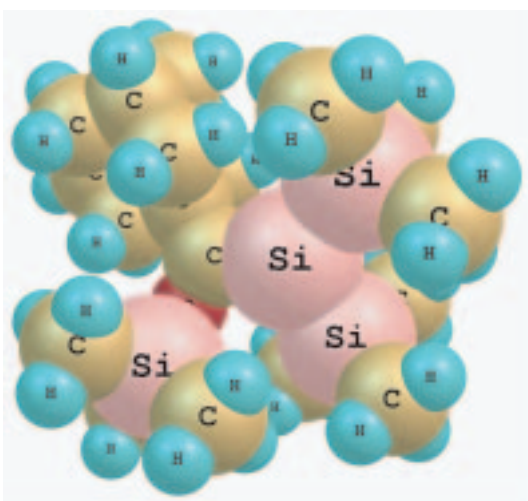
В частности, необыкновенные перегруппировки мы обнаружили у арилсиленов.





Вообще силены изучать непросто — эта область химии требует специального навыка и оборудования. Ведь они образуются при высокотемпературном пиролизе (фотолизе или под действием лазера) и живут мгновения. Не важно, где это происходит — в газовой или жидкой фазе, в любом случае силены с простыми заместителями — очень короткоживущие соединения. Например, чтобы получить их ИК-спектры, комбинируют три метода: пиролиз летучих органических соединений при очень низких давлениях, низкотемпературную матричную изоляцию продуктов пиролиза и ИК-спектроскопию.

Следующим шагом был синтез стабильных силенов. В 1981 году Эдриану Бруку (Торонтский университет) удалось получить силен, стабилизированный объемными заместителями. Они, с одной стороны, способствовали кристаллизации силена, а с другой — экранировали двойную связь Si=C от реакции с другой такой же молекулой, то есть от димеризации, которая неминуемо происходит с простыми силенами.



*Полусферическая модель силена Брука:
[(CH₃)₃Si]₂Si=C(1-adamantyl)[OSi(CH₃)₃].
Связанные двойной связью атомы кремния и углерода
находятся в центре. Атом кислорода обозначен красным
цветом*

На Шестом международном симпозиуме по кремнийорганической химии в Будапеште (1981 год) Брук после выступления вынул из кармана ампулу с веществом желтого цвета и отломил у нее кончик. Раздалось громкое шипение, сопровождавшееся белым дымом. Это силен мгновенно прореагировал с влагой и кислородом воздуха. Зал зааплодировал. Дело в том, что даже кристаллические силены стабильны только в инертной атмосфере, поскольку кратная связь кремний—углерод очень реакционноспособна. Но симпозиум в Будапеште запомнился не только выступлением Брука. Там Р.Вест сделал сообщение о синтезе стабильного соединения с двойной связью кремний—кремний, которое назвали дисиленом. В нем двойная связь Si=Si также была защищена объемными заместителями.

За годы бурного развития этой области ученые сделали очень много. Они разработали новые методы получения этих соединений, синтезировали новые стабильные их представители с двойными связями кремний—азот, кремний—сера, кремний—фосфор и другие. Получены первые представители соединений с тройными связями кремний—кремний. На последнем Четырнадцатом международном симпозиуме по кремнийорганической химии (Вюрцбург, Германия, 2005) двойным и тройным связям кремния было посвящено более 30 докладов.

В общем, это одна из немногих областей химии, где мало спорят о приоритетах. В международном кремнийорганическом сообществе все признают, что наши работы конца 60-х годов были спусковым крючком. Они не только подтвердили наши предположения 1966 года о том, что даже простейшие силены — термодинамически стабильные соединения. После наших исследований сразу появилось множество теоретических расчетов структуры, электронного строения и энергий π-связей в силенах и других соединениях с кратными связями элементов подгруппы углерода. Так сорок лет назад родилась новая область элементорганической химии — химия π-систем кремния, которая в настоящее время привлекает пристальное внимание ученых всего мира.

