

ОКИСЛЕНИЕ ТРИОРГАНОСИЛАНОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИОКСИДОМ ХЛОРА

© 2021 г. С. А. Грабовский*, Н. Н. Кабальнова

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,
пр. Октября 69, Уфа, 450054 Россия
*e-mail: stas_g@anrb.ru

Поступило в Редакцию 30 мая 2021 г.

После доработки 19 июня 2021 г.

Принято к печати 23 июня 2021 г.

Проведено окисление триэтилсилана, *трет*-бутилдиметилсилана, диметилфенилсилана, трифенилсилана, 1,1,1,2,2-тетраметил-2-фенилдисилана, трис(триметилсилил)силана, гексаметилдисилана, тетра(триметилсилил)силана, 1,1,3,3-тетраизопропилдисилоксана диоксидом хлора. Продуктами реакции триорганосиланов с диоксидом хлора в растворе ацетонитрила являются соответствующие силанолы и силоксаны. Предложен механизм реакции, объясняющий их образование и закономерности процесса окисления. Выполнен термохимический анализ возможных направлений процесса в газовой фазе с использованием методов G4, G3, M05 и в растворе ацетонитрила методом SMD-M05, который может протекать с участием как ионных, так и радикальных интермедиатов, в зависимости от строения субстрата и среды.

Ключевые слова: триорганосиланы, дисиланы, диоксид хлора, окисление, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X21120064

Силанолы и силоксаны находят широкое применение в органическом синтезе [1, 2] и в промышленности [3]. Кроме того, интерес к этим соединениям вызван наличием у кремнийорганических соединений, включая силанолы, биологической активности [4, 5]. Основными методами синтеза силанолов являются окисление связи Si–H и гидролиз галогенсиланов. Для окисления применяются озон [6], соли серебра [7], перманганат калия [8], пероксибензойная кислота [9], диоксираны [10] и оксазиридины [11], а также каталитические методы оксифункционализации. Последние основаны на использовании соединений никеля, палладия, хрома, родия, меди, рения и нанопористых серебряных катализаторов [12–17]. Силоксаны, как правило, образуются в качестве побочных продуктов, особенно в случае стериче-

ски незащищенных субстратов [18], поэтому силанолы, склонные к конденсации, получают гидролизом силалгалогенидов при контролируемой pH [19]. Возможно и прямое окисление связи Si–H реагентами такими, как диоксираны [10], пероксид водорода–2,2,2-трифторацетофенон [20] и система пероксид водорода–мочевина в присутствии каталитических количеств метилтриоксорения [12].

Диоксид хлора является одним из доступных окислителей, применяемым в промышленных масштабах [21], например, для дезинфекции питьевой воды [22]. Он сочетает в себе высокую окислительную способность с низким выходом побочных продуктов хлорирования. В некоторых странах диоксид хлора применяется для дезинфекции поверхностей и зданий. К сожалению, как окислитель в органических средах он изучен

Таблица 1. Продукты окисления триорганосиланов в растворе ацетонитрила при 25°C ($[\text{окислитель}]_0/[\text{силан}]_0 = 1/1$; $[\text{окислитель}]_0 = 0.4 \text{ M}$)

Силан	Окислитель, условия	Время, ч	Конверсия, %	Выход, % ^a		
				$\equiv\text{SiOH}$	$\equiv\text{SiOSi}\equiv$	$\equiv\text{SiCl}$
Et_3SiH	ClO_2	300	60	19	81	–
Et_3SiH	HOCl^b	~ 0.003	95	87	3	8
$\text{Me}_2\text{Si}(t\text{-Bu})\text{H}$	ClO_2	12	50	59	–	41
		24	67	50	–	50
		48	80	45	–	50
		200	60	15	75	–
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ph})\text{H}$	$\text{ClO}_2, \text{F}_3\text{CCOOH} (1\%)$	125	92	–	94	–
Ph_3SiH	ClO_2	200	92	93	–	6
Ph_3SiH	HOCl^b	~ 0.003	98	91	–	4
$(i\text{-Pr}_2\text{SiH})_2\text{O}$	ClO_2^b	330	43	79 (20) ^c		

^a Выход приведен в расчете на израсходованный субстрат.^b Растворитель – ацетонитрил–вода, 10:1 (по объему).^c 2 экв.^d Выход силоксанола и силоксандиола (приведен в скобках) соответственно.

мало. Имеются работы по его использованию для окисления сульфидов [23], спиртов, альдегидов и фенолов [24]. Однако, вопрос о механизме окисления органических соединений с его участием остается открытым. Соединения, содержащие атомы кремния, могут служить хорошим объектом

для понимания механизма окисления диоксидом хлора [1, 25, 26]. В данной работе с целью изучения механизма взаимодействия диоксида хлора с кремнийорганическими соединениями проведено окисление ряда силанов, установлено строение продуктов и выполнено квантово-химическое моделирование некоторых стадий процесса.

Изучение окисления силанов 1–9 (схема 1) диоксидом хлора проводили при комнатной температуре в растворе ацетонитрила. Основными продуктами окисления соединений 1–4 являются силанол, силилхлорид и силоксан (табл. 1). Последний может образоваться по реакции силилхлорида с силанолом или при димеризации силанола [1]. Для трифенилсилан 4, имеющего объемные заместители, образование силоксана не наблюдается из-за низкой скорости димеризации. Кинетика накопления продуктов реакции триэтилсилана с ClO_2 представлена на рис. 1. Вначале наблюдается преимущественное образование силанола, далее его накопление замедляется и начинается расходование. Образование силоксана продолжается до полного расходования силанола. Накопление силилхлорида в концентрациях соизмеримых с силанолом не наблюдается, по-видимому, вследствие его реакции с последним с образованием HCl , который катализирует димеризацию силано-

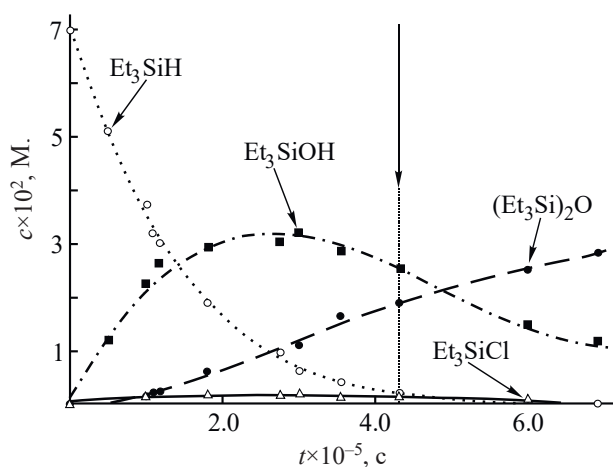


Рис. 1. Кинетика расходования триэтилсилана при взаимодействии с диоксидом хлора и накопления продуктов при эквимольном соотношении реагентов при 2°C, стрелкой показан момент расходования диоксида хлора на 95%.

Схема 1.

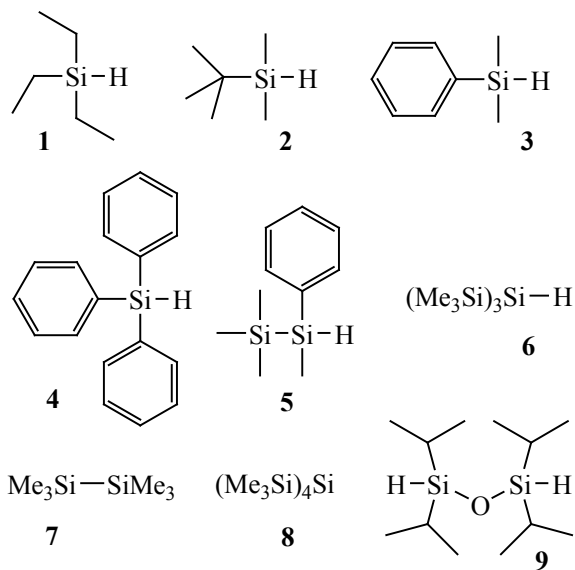
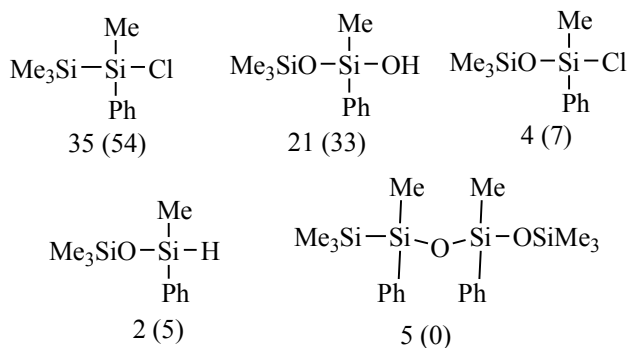


Схема 2.



ла после полного расходования ClO_2 (рис. 1). Также возможен гидролиз силилхлорида водой, образующейся при димеризации силанола. Добавление каталитических количеств сильной кислоты, такой как трифторуксусная, приводит к образованию в случае диметилфенилсилана **3** единственного продукта – 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дифенилсилоксана, что подтверждает предположение об образовании силоксанов из силанолов под действием кислоты в условиях эксперимента.

Окисление 1,1,3,3-тетраизопропилдисилоксана **9** протекает по обеим связям Si-H , которые последовательно вступают в реакцию. Продуктами в этом случае являются соответствующие силоксанол и силоксан-1,3-диол (табл. 1).

Взаимодействие с 1,1,1,2,2-тетраметил-2-фенилдисиланом **5** и трис(триметилсилил)силаном

6 происходит значительно быстрее; так, для силана **6** при концентрациях $\text{ClO}_2 > 0.6 \text{ M}$. окисление протекает со взрывом, но образуются те же продукты и в том же соотношении, что и при более низких концентрациях ClO_2 (табл. 2). Для силанов **5** и **6**, помимо продуктов, наблюдаемых для триорганосиланов (табл. 1), обнаружены силоксаны и силоксанолы. Продукты окисления 1,1,1,2-тетраметил-2-фенилдисилана **5** диоксидом хлора в ацетонитриле ($[\text{ClO}_2]:[\mathbf{5}] = 2:1$, $[\text{ClO}_2]_0 = 0.4 \text{ M}$, 25°C) представлены на схеме 2. Выход (%) приведен при конверсии силана 90% и в скобках – при 30%. Продукты окисления трис(триметилсилил)силана **6** диоксидом хлора в ацетонитриле при 25°C приведены на схеме 3.

Состав продуктов свидетельствует о том, что изучаемая реакция имеет радикальный механизм. Это предположение основано на образовании силоксанов (схемы 2, 3) в результате типичной изомеризации силилоксильных радикалов [26–28]. Инициирование можно представить, как отрыв H -атома от силана диоксидом хлора [схема 4, реак-

Схема 3.

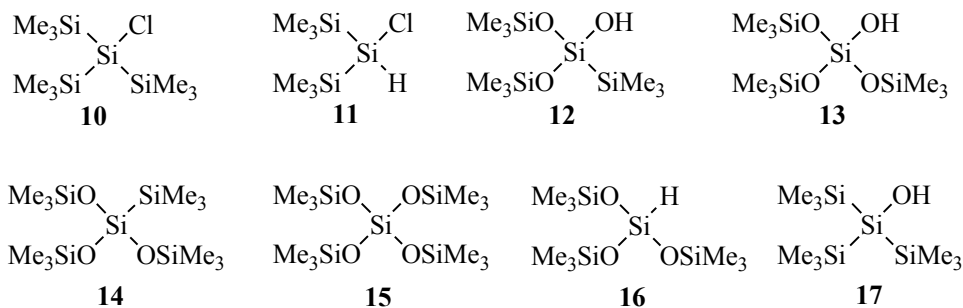


Таблица 2. Продукты окисления трис(триметилсилил)силана **6** в растворе ацетонитрила при 25°C ([окислитель]₀/[**6**]₀ = 1.3/1; [окислитель]₀ = 0.4 М.)

Окислитель	Время, ч	Конверсия, %	Выход, %							
			10	11	12	13	14	15	16	17
ClO ₂	0.5	99	55	6	8	18	5	5	2	–
ClO ₂ (NaHCO ₃)	0.5	90	2	–	29	35	–	–	–	33
HOCl ^a	0.002	80	63	–	14	9	11	3	–	–

^a Растворитель – ацетонитрил–вода, 10:1 (по объему).

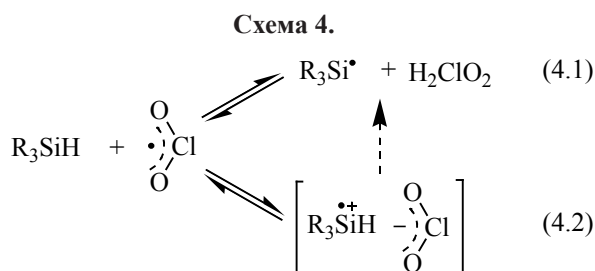
Таблица 3. Энтальпии реакций в системе ClO₂–силан, рассчитанные методами G4, G3, M05/MG3S в газовой фазе и с учетом неспецифической сольватации методом SMD(MeCN)-M05/MG3S

Реакция	R ¹	R ²	R ³	ΔH_{298} , ккал/моль							
				G4	G3	M05/MG3S	SMD(MeCN)-M05/MG3S				
4.1	Me	Me	Me	22.1	22.0	25.7	21.4				
	Me ₃ C	Me	Me					21.9	25.6	21.5	
	Me ₃ Si	Me	Me					18.0	21.3	17.3	
4.2	Me	Me	Me	174.5	175.2	170.5	58.4				
	Me ₃ C	Me	Me					142.5	35.4		
	Me ₃ Si	Me	Me					131.9	27.6		
5.1	Me	Me	Me	–87.0	–89.5	–77.8	–79.4				
	Me ₃ C	Me	Me					–90.1	–77.6	–78.9	
	Me ₃ Si	Me	Me					–85.5	–72.8	–73.4	
5.2	Me	Me	Me	–62.1	–63.0	–54.3	–56.9				
	Me ₃ Si	Me	Me					–57.5	–49.0	–50.8	
	Me	Me	Me					30.8	32.0	25.6	26.5
5.3	Et	Et	Et	30.8	32.8	25.4	24.7				
	Me ₃ C	Me	Me					32.5	24.5	17.8	
	Me ₃ Si	Me	Me					27.3	19.8	9.5	
	Me	Me	Me					2.6	3.9	0.9	1.4
	Me ₃ Si	Me	Me					5.5	2.5	2.1	
5.4	Me	Me	Me	–1.9	–0.8	0.7	–2.7				
	Me ₃ C	Me	Me					–0.9	0.5	–2.6	
	Me ₃ Si	Me	Me					–4.8	–3.8	–6.8	

ция (4.1)]. Также следует принимать во внимание реакцию переноса электрона от силана к молекуле диоксида хлора с образованием нестабильного ион-радикального комплекса, который быстро распадается на силильный радикал и HClO₂ [схема 4, реакция (4.2)] [24].

Энтальпия реакции отрыва атома водорода диоксидом хлора от Me₃SiH в MeCN равна 21.4 ккал/моль [табл. 3; реакция (4.1)], растворитель слабо влияет на энергетику этого процесса. При образовании ионной пары [реакция (4.2)] среда может оказывать существенное влияние (табл. 3).

В газовой фазе энтальпия реакции (4.2) для Me₃SiH равна 170.5 ккал/моль, а в MeCN и воде 58.4 и 45.8 ккал/моль соответственно, что должно приводить к увеличению вклада реакции (4.2) с повышением полярности растворителя. Кроме того, на направление процесса может влиять строение субстрата [реакции (4, 4.2)]. Так, электронодонорные группы (*t*-Bu, Me₃Si и др.) стабилизируют положительный заряд на реакционном центре, при этом энтальпия образования ионной пары становится близкой к таковой у реакции (4.1), предполагающей отрыв атома водорода (табл. 3). В свя-



зи с этим, для соединений, содержащих группы, способствующие стабилизации катион-радикала, нельзя исключать протекание процесса через образование ионных интермедиатов.

Для получения дополнительной информации о взаимодействии диоксида хлора с триорганосиланами было проведено квантово-химическое моделирование с использованием метода M05/MG3S, позволяющего с достаточной точностью рассчитывать системы со значительной делокализацией неспаренного электрона [29]. Расчеты проводились с учетом неспецифического влияния растворителя [30]. Полученная геометрия переходного состояния и энергетический профиль поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции [31] диоксида хлора с триметилсиланом приведены на рис. 2 и 3 соответственно. Переход-

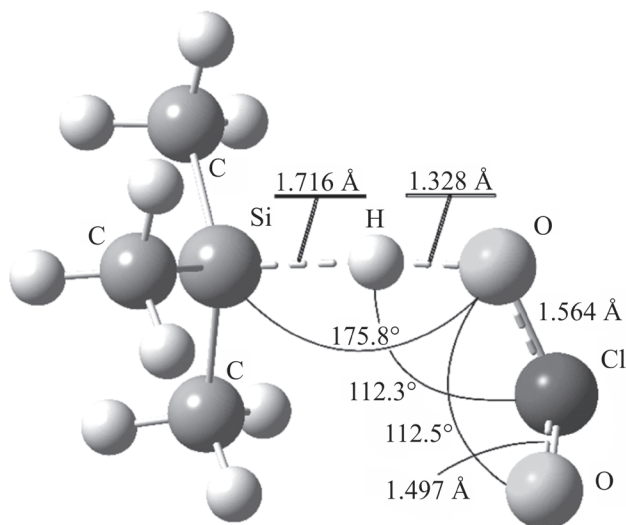


Рис. 2. Геометрия переходного состояния реакции диоксида хлора с триметилсиланом рассчитанная методом SMD(MeCN)-M05/MG3S.

ное состояние (ПС) имеет геометрию, типичную для отрыва атома водорода, а энергетический профиль и его геометрические параметры (длины связей и углы ближе к величинам, характерным для продуктов, чем для реагентов) свидетельствуют о позднем переходном состоянии реакции. При этом энтальпия активации для прямой реакции составляет 20.8 ккал/моль, а обратной реакции всего 2.9 ккал/моль. Можно говорить о том, что равновесие в данной реакции смещено в сторону образования исходных реагентов. По-видимому, это один из факторов, определяющих низкую скорость реакции окисления триорганосиланов.

Дальнейшие возможные превращения силильного радикала приведены на схеме 5. Для анализа вероятности протекания отдельных реакций в рамках радикального механизма мы оценили энтальпии наиболее интересных реакций (5.1), (5.3) и (5.4) методами G4, G3 и M05. Результаты, полученные различными методами, хорошо согласуются между собой (табл. 3).

Реакция диоксида хлора с силильным радикалом энтальпийно более выгодна, чем реакция с молекулярным кислородом [табл. 3, реакции (5.1) и (5.2)]. При проведении окисления соотношение концентраций $[\text{ClO}_2]_0/[\text{O}_2]_0$ составляло $\sim 100/1$. Экспериментально установлено, что присутствие

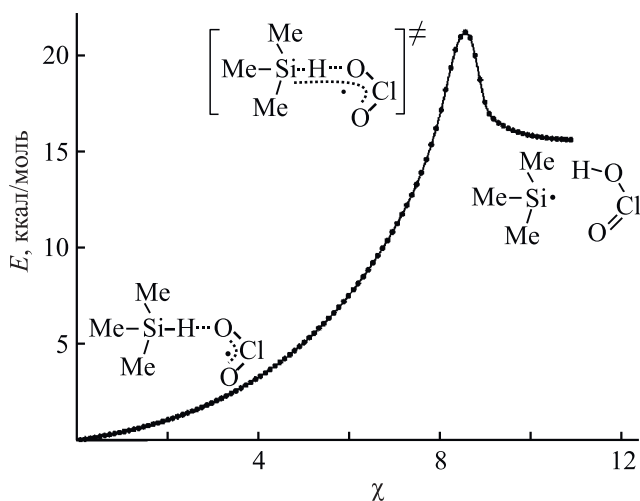
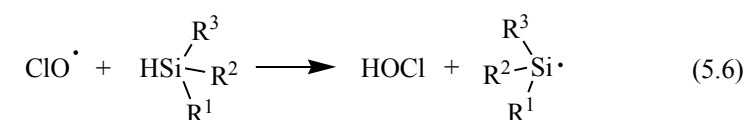
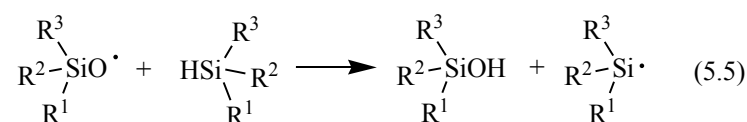
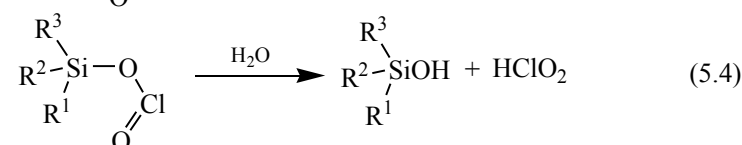
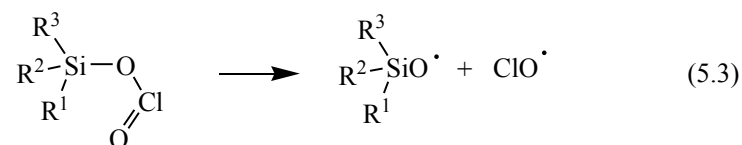
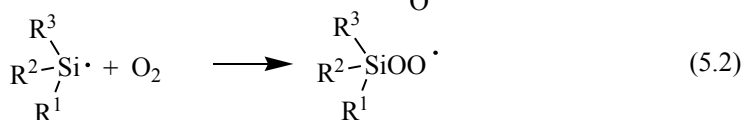
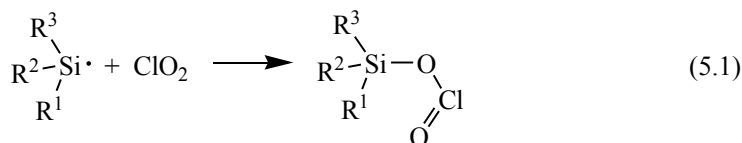


Рис. 3. Энергетический профиль поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции диоксида хлора с триметилсиланом, рассчитанный методом SMD(MeCN)-M05/MG3S.

Схема 5.



кислорода не влияет на распределение продуктов и время реакции. Поэтому реакцией радикалов с кислородом можно пренебречь и принять константу скорости кросс-рекомбинации радикалов $\text{R}_3\text{Si}\cdot$ с ClO_2 приблизительно равной константе скорости реакции силильного радикала с кислородом [26] т. е. $>10^8$ л/(моль·с).

Продуктом реакции диоксида хлора с $\text{R}_3\text{Si}\cdot$ радикалом является силиловый эфир хлористой кислоты. В литературе нет данных по устойчивости подобных эфиров. Одним из направлений их распада может быть гомолиз по слабой связи $\text{SiO}-\text{ClO}$. Энтальпия диссоциации этой связи невелика [табл. 3, реакция (5.3)], она меньше, чем у связи $\text{O}-\text{O}$ в пероксидах. Так, например, в ди-*трет*-бутилпероксиде она составляет 38.2 ккал/моль [32]. Кроме того, энтропия реакции распада эфиров хлористой кислоты на два радикала должна иметь положительное значение. Для

распада $\text{Me}_3\text{SiO}-\text{ClO}$, по данным расчетов G4, она составляет 37.9 э. е.

В газовой фазе прочность связи $\text{SiO}-\text{ClO}$ [табл. 3, реакция (5.3)] при переходе от пентаметилдисилилового к триметилсилилового эфиру увеличивается на 4.7 ккал/моль (G3), а с учетом неспецифической сольватации возрастает до 15.2 ккал/моль. В растворе наблюдается уменьшение прочности связи в случае диметил-*трет*-бутилсилилового эфира на 8.7 ккал/моль относительно $\text{Me}_3\text{SiO}-\text{ClO}$. Растворитель не оказывает существенного влияния на энтальпию диссоциации связи в $\text{Me}_3\text{SiO}-\text{ClO}$ и $\text{Et}_3\text{SiO}-\text{ClO}$. Эти данные позволяют объяснить различие в скорости окисления триэтилсилана и диметил-*трет*-бутилсилана (табл. 1), несмотря на близкую прочность связи $\text{Si}-\text{H}$ в этих силанах (94.6 ± 1.0 [1] и 93.4 ккал/моль, по данным метода G3, соответственно). Самыми медленными стадиями, лимити-

рующими общую скорость процесса, являются реакция диоксида хлора с силаном, скорость которой зависит от прочности связи Si–H и распад эфира хлористой кислоты, который зависит от прочности связи SiO–ClO [табл. 3, реакция (5.3)].

Таким образом, увеличение скорости окисления *трет*-бутилдиметилсилана **2** по сравнению с триэтилсиланом **1** связано с уменьшением стабильности соответствующего силилового эфира хлористой кислоты. Увеличение скорости окисления при переходе к соединениям **5** и **6**, содержащим одну или несколько триметилсилильных групп, может быть обусловлено снижением стабильности соответствующих хлоритов. В случае соединения **9**, содержащего три триметилсилильные группы, прочность связи Si–H связи меньше, чем для остальных изученных нами силанов и составляет 83.7 ± 1.0 ккал/моль [1]; кроме того, силильные группы стабилизируют положительный заряд, увеличивая вероятность протекания процесса через ионные интермедиаты (табл. 3). Оба фактора должны приводить к увеличению скорости инициирования в реакции силана с диоксидом хлора и, как следствие, сокращению общего времени процесса.

Другим направлением расходования силилового эфира хлористой кислоты может быть его гидролиз. С точки зрения термодинамики [табл. 3, реакция (5.4)], такой процесс вполне вероятен, однако добавление воды в количестве до 5% (в случае окисления Et_3SiH) не оказывает существенно влияния на скорость и состав продуктов. Вероятно, скорость данной реакции существенно меньше, чем реакции (5.3).

Реакция силилоксильного радикала с силаном протекает в растворе с высокой скоростью [26] с образованием силильного радикала, который реагирует с диоксидом хлора, продолжая цепь, или гибнет в реакциях рекомбинации.

Образующиеся при распаде эфира хлористой кислоты радикалы ClO^\bullet участвуют в реакциях рекомбинации, либо отрывают атом водорода от силана, приводя к силильным радикалам и HOCl . Отрыв атома водорода радикалом ClO^\bullet должен протекать очень быстро. Геометрия переходного состояния для реакции Me_3SiH с ClO^\bullet (рис. 4) свидетельствует о раннем переходном состоянии. Для

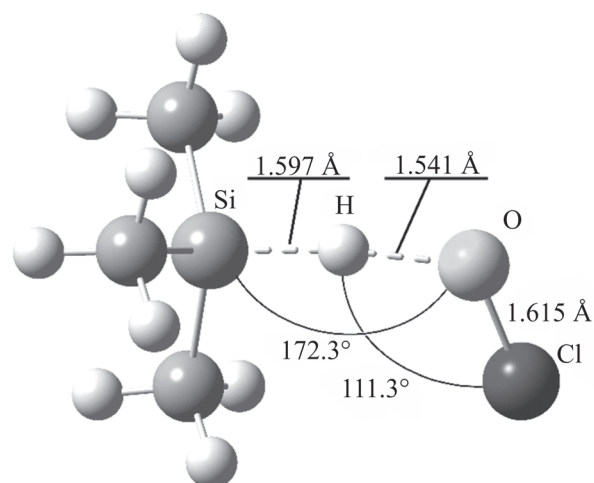
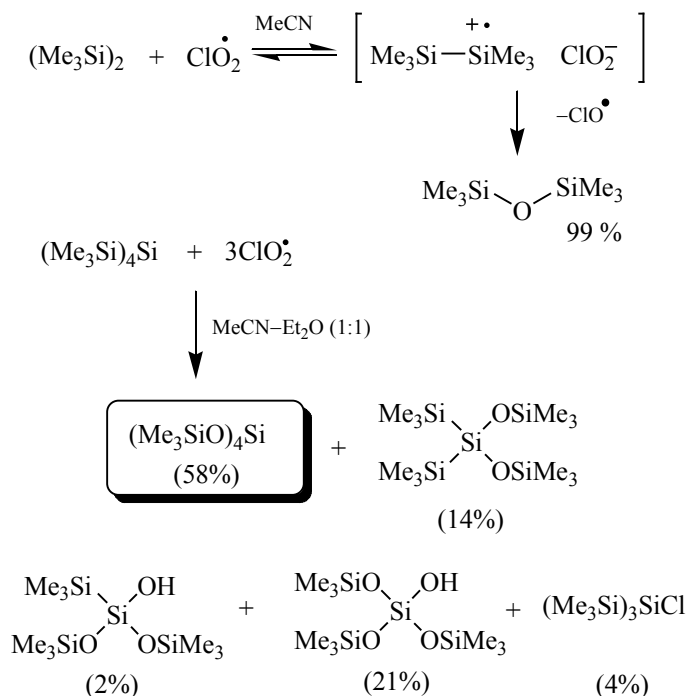


Рис. 4. Геометрия переходного состояния реакции отрыва H-атома от триметилсилана монооксидом хлора полученная методом SMD(MeCN)-M05/MG3S.

более детальной оценки мы рассчитали энергетические параметры реакций отрыва атома водорода от триметилсилана радикалами ClO^\bullet и MeO^\bullet методом SMD(MeCN)-M05/MG3S. Полученные значения для реакции Me_3SiH с ClO^\bullet составили: $\Delta H_{298}^\ddagger = 1.2$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 10.8$ ккал/моль, $\Delta H_{298} = -2.7$ ккал/моль, и для реакции с MeO^\bullet : $\Delta H_{298}^\ddagger = 3.2$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 15.1$ ккал/моль, $\Delta H_{298} = -10.0$ ккал/моль. Экспериментальные значения для последней реакции составляют: $\Delta H_{298}^\ddagger = 2.0$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 8.2$ ккал/моль, k_{298} 6.2×10^6 л/(моль·с) [33]. Энергетический барьер обеих реакций невелик, он ниже энергии, присущей молекулам при комнатной температуре. Реакция с MeO^\bullet более экзотермична, чем с ClO^\bullet , т. е. монооксид хлора и силильный радикал будут находиться в равновесии, а константы скорости прямой и обратной реакции будут иметь значения того же порядка, что и реакция MeO^\bullet с Me_3SiH . Принимая во внимание высокие концентрации силанов в экспериментах и константы скорости силильного радикала с диоксидом хлора, равновесие будет сдвинуто в сторону образования продуктов и отрыв атома водорода, по-видимому, является главным каналом расходования ClO^\bullet .

Известно, что HOCl – это сильный окислитель, способный взаимодействовать с органическими соединениями, поэтому мы провели окис-

Схема 6.



ление силанов **1**, **4** и **9** хлорноватистой кислотой в смеси ацетонитрил–вода (10:1 об.). Основными продуктами окисления для силанов **1** и **4** были соответствующие силанолы, и обнаружены небольшие количества силилхлоридов. В случае силана **9**, главным продуктом реакции с HOCl является силилхлорид. Если окисление диоксидом хлора соединения **6** проводить в присутствии NaHCO₃ (табл. 2), наблюдается снижение выхода продуктов оксихлорирования, так как образующийся гипохлорит натрия менее активен, чем кислота.

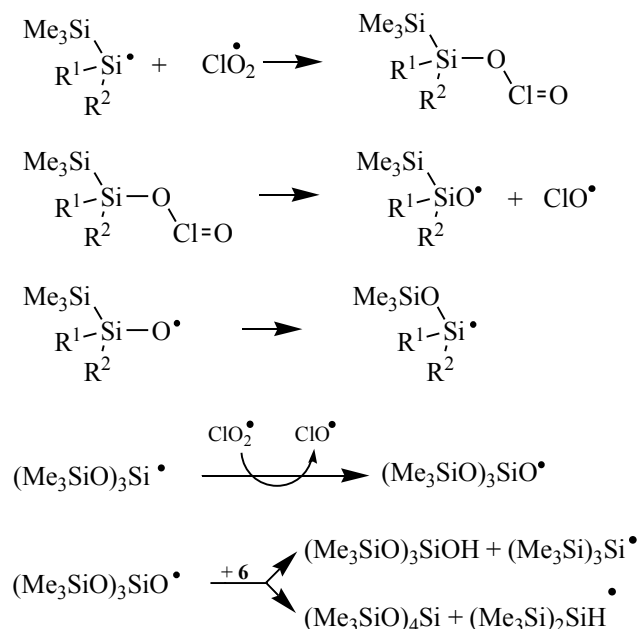
Образование R₃SiCl в реакции силанов с диоксидом хлора можно объяснить взаимодействием с хлорноватистой кислотой. Низкий выход силилхлоридов в экспериментах по окислению силанов **1** и **4** HOCl может быть, связан с их быстрым гидролизом в водном ацетонитриле, но не исключено, что направление реакции с HOCl зависит от строения силана, и в случае триорганосиланов образуются преимущественно силанолы. Этот вопрос требует проведения отдельного исследования.

Взаимодействие ClO₂ с гексаметилдисиланом **7** и тетра(триметилсилил)силаном **8**, не содержащи-

ми связи Si–H, приводит к образованию продуктов внедрения атома кислорода из ClO₂ по связи Si–Si с хорошим выходом за 24 ч (схема 6). Время реакции окисления соединения **8** намного больше, чем силана **6** в аналогичных условиях. В данном случае реакция может протекать по механизму переноса электрона, с дальнейшей трансформацией ионной пары в силоксан и монооксид хлора. Последний, по-видимому, гибнет в реакции гоморекомбинации. Энтальпия образования ионной пары в растворе ацетонитрила из (Me₃Si)₂ и диоксида хлора составляет 23.0 ккал/моль (SMD-M05/MG3S), т. е. такой процесс вполне может идти с небольшой скоростью при комнатной температуре.

Образование силоксанов из силанов **5** и **6** (схемы 2, 3; табл. 2) по реакции внедрения атома кислорода из ClO₂, как это происходит при окислении соединений **7** и **8**, маловероятно, так как окисление силанов **5** и **6** протекает значительно быстрее. Для этих соединений образование силоксанов может быть объяснено в рамках известного радикального механизма (схема 7) с миграцией триметилсилильных групп от атома кремния к атому кислорода [28, 34]. Образование тетра(триме-

Схема 7.



тилсилил)ортосиликата, по-видимому, происходит в результате межмолекулярной миграции триметилсилильной группы при взаимодействии радикала $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiO}^\bullet$ с силаном **6** [26].

Таким образом, окисление ряда триорганосиланов диоксидом хлора приводит к образованию силанолов, силилхлоридов и силоксанов, соотношение которых зависит от строения окисляемого субстрата, при этом силоксан является продуктом димеризации силанола, либо конденсации силанола с силилхлоридом. В случае дисиланов образуются силоксаны по реакции внедрения кислорода в связь Si–Si, или в результате изомеризации их силоксильных радикалов при наличии связи Si–H в субстрате. Основываясь на данных по термохимии возможных путей и продуктов реакции можно утверждать, что окисление протекает по радикальному механизму. Для силанов с электронодонорными заместителями, особенно Me_3Si , возможно включение в радикальный процесс стадий с ион-радикальными интермедиатами. Среди продуктов окисления 1,1,1,2,2-тетраметил-2-фенилдисилана диоксидом хлора в растворе ацетонитрила впервые идентифицированы 1,1,1,2-тетраметил-2-фенилдисиланол, 1,1,1,3-

тетраметил-3-фенилдисилоксанол и 1,3-диметил-1-триметилсилил-3-триметилсилокси-1,3-дифенилдисилоксан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители сушили молекулярными ситами Å4 и перегоняли непосредственно перед использованием. Коммерчески доступные силаны (96–98%), хлорат калия ($\geq 99\%$), щавелевую ($\geq 99\%$) и серную (95–97%) кислоты (Aldrich, Fluka или Carlo Erba) использовали без дополнительной очистки. Хлорноватистую кислоту получали непосредственно перед экспериментом из 15% водного раствора гипохлорита натрия и соляной кислоты (Aldrich).

ГЖХ-Анализ выполнен на хроматографе HP 5890 Series II с использованием капиллярной колонки HP5 (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) и декана в качестве внутреннего стандарта. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C записывали на приборе Varian Mercury 400 МГц в растворах CDCl_3 , ацетона- d_6 и бензола- d_6 . Масс- и хромато-масс-спектры записывали на приборе Finnigan MAT GCQ, оборудованном датчиком прямого ввода DIPTM, или на приборе HP 5890 Series II с масс-селективным де-

тектором HP5972, колонка HP5 (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). ИК спектры записаны на приборе PerkinElmer Spectrum BX FT-IR. УФ видимые спектры записывали на спектрометре PerkinElmer UV/vis Spectrometr lambda 20 с термостатируемым блоком PerkinElmer PTP-6 Peltier System. Элементный анализ выполнен на приборе CHNS Euro EA3000 (Hekatech). Показатель преломления измеряли на рефрактометре ИРФ-22. Выделение веществ методом препаративной газовой хроматографии проводили на приборе Fractovap P (Carlo Erba), колонка 18 мм × 6 м заполненная хроматомом N-AW с 5% SE-30.

Диоксид хлора получали реакцией KClO_3 (8.4 г) со щавелевой кислотой (8 г) в 22 мл 4.5 М раствора H_2SO_4 при 35–45°C [35]. Полученную газовую смесь $\text{Ag}-\text{ClO}_2$ пропускали над P_2O_5 и далее через охлажденную до 0°C колонку, заполненную силикагелем L40/100, где ClO_2 абсорбировался. В адсорбированном состоянии ClO_2 стабилен и может долгое время храниться при ~0°C. Для десорбции колонку нагревали до 30–35°C и ClO_2 удаляли потоком аргона в ловушку, заполненную растворителем [36]. Концентрацию ClO_2 в растворе определяли иодометрически по методу Брея [37] и спектрофотометрически [38].

Окисление силанов 1–9 диоксидом хлора.

Раствор ClO_2 в атмосфере аргона выдерживали при 25°C в течение 5 мин до добавления силана. К раствору диоксида хлора (0.01–0.6 М.) в ацетонитриле при комнатной температуре добавляли необходимое количество силана. За ходом реакции следили с помощью ГЖХ или хромато-масс-спектрометрии. После завершения реакции растворитель удаляли, продукты разделяли методом препаративной газовой хроматографии или на колонке, элюент – гексан–диэтиловый эфир. Известные соединения (Me_3Si)₃SiCl, (Me_3Si)₂SiH(Cl), (Me_3Si)₃SiOH, (Me_3Si)₂O, (Me_3SiO)₄Si, (Me_3SiO)₂Si(OH)SiMe₃, (Me_3SiO)₃SiH, (Me_3SiO)₃SiOH, (Me_3SiO)₃SiSiMe₃, 1,1,3,3-тетраизопропилдисилоксан-1,3-диол, 1,1,3,3-тетраизопропил-1,3-дихлордисилоксан, 1,1,3,3-тетраизопропил-1-хлордисилоксан, 1,1,3,3-тетраизопропил-1-хлордисилоксан, диметилфенилсиланол, диметилфенилсиланолхлорид, 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дифенилдисилоксан, *трет*-бутилдиметилсиланол, *трет*-бутилдиметилсиланолхлорид, триэтилсиланол, триэтил-

силанолхлорид, гексаэтилдисилоксан, 1,1,1,3-тетраметил-3-фенилдисилоксан, 1,1,1,3-тетраметил-3-фенилдисилоксанхлорид, 1,1,1,2-тетраметил-2-фенилдисилоксанхлорид, 1,3-диметил-1,3-бис-(триметилсилиокси)-1,3-дифенилдисилоксан были идентифицированы спектрально, их характеристики совпали с описанными ранее в литературе.

1,1,1,2-Тетраметил-2-фенилдисилоксанол. Бесцветное масло, n_D^{20} 1.5237. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3606 (SiOH), 3085, 3069, 3052, 3020, 3010, 2998, 2953, 2894, 1428, 1400, 1247, 1110, 836. Спектр ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆), δ , м. д.: 0.082 с (9H, SiMe₃), 0.432 с (3H, OSiMe), 4.723 с (1H, OH), 7.30–7.42 м (3H, аром.), 7.52–7.62 м (2H, ArH). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆), δ_C , м. д.: –2.309 (SiMe₃), 0.109 (OSiMe), 128.26 (Ph), 129.30 (Ph), 129.67 (Ph), 133.59 (Ph), 141.73 (Ph). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 210 (5) [M]⁺, 209 (10), 195 (21), 179 (5), 137 (100), 135 (45), 132 (17), 119 (18), 117 (36), 105 (16), 91 (11), 78 (26), 75 (31), 61 (6), 59 (10), 51 (13). Найдено, %: C 56.99; H 8.64. C₁₀H₁₈OSi₂. Вычислено, %: C 57.08; H 8.62; O 7.60; Si 26.69.

1,1,1,3-Тетраметил-3-фенилдисилоксанол. Бесцветное масло, n_D^{20} 1.4804. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3401 (SiOH), 3071, 2958, 2925, 2835, 1637, 1258, 1123, 1065, 887, 842, 787. Спектр ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆), δ , м. д.: 0.109 с (9H, OSiMe₃), 0.263 с (3H, CH₃), 5.544 с (1H, OH), 7.34–7.38 м (3H, аром.), 7.61–7.64 м (2H, ArH). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆), δ_C , м. д.: –0.48 (CH₃), 1.80 (OSiMe), 128.24 (Ph), 128.34 (Ph), 129.38 (Ph), 130.07 (Ph), 133.68 (Ph), 134.04 (Ph). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 226 (0.05) [M]⁺, 211 (53) [M – Me], 195 (7), 193 (5), 181 (2), 165 (2), 137 (6), 133 (100), 119 (5), 115 (3), 98 (7), 91 (7), 89 (14), 77 (6), 75 (13). Найдено, %: C 53.10; H 8.08. C₁₀H₁₈O₂Si₂. Вычислено, %: C 53.05; H 8.01; O 14.13; Si 24.81.

1,3-Диметил-1-триметилсилан-3-триметилсилиокси-1,3-дифенилдисилоксан. Бесцветное масло, n_D^{20} 1.5174. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3070, 3052, 3023, 3012, 3003, 2957, 2895, 1429, 1409, 1258, 1124, 1110, 1053, 998, 841, 786, 755, 731, 713, 699. Спектр ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆), δ , м. д.: 0.054 с (9H, SiMe₃), 0.092 с (9H, SiMe₃), 0.333 с (3H, SiMe), 0.489 с (3H, SiMe), 3.35–3.40 м (6H, Ph), 7.54–7.58 м (2H, Ph), 7.59–7.62 м (2H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-*d*₆), δ_C , м. д.: –2.259 (SiSiMe₃), 0.238 (OSi(CH₃)SiMe₃),

0.594 (OSi(Me)O), 1.862 (SiOSiMe), 128.44 (Ph), 128.52 (Ph), 129.77 (Ph), 133.71 (Ph), 133.94 (Ph). Найдено, %: С 57.31; Н 8.20. $C_{20}H_{34}O_2Si_4$. Вычислено, %: С 57.35; Н 8.18; О 7.64; Si 26.82.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием пакета программ Gaussian 09 [39] с полной оптимизацией геометрии с использованием композитных методов: G4 [40], позволяющего получать термодинамические величины близкие к экспериментальным, и G3 [41], также показывающего хорошие результаты. Кроме того, использован метод M05/MG3S [42], показывающий хорошее совпадение с экспериментом для расчетов в газовой фазе и с использованием континуальной модели SMD [43] при учете неспецифической сольватации. Природа оптимизированных структур определялась с помощью анализа собственных значений матрицы Гессе – матрицы вторых производных энергии по координатам, которые рассчитывались аналитически. Энергии, полученные методом M05/MG3S, корректировали с учетом энергий нулевых колебаний с поправочным коэффициентом 0.977 [44]. Прочность связи Si–H в *t*-BuSi(H)Me₂ { $d_{Si-H}[t-BuSi(H)Me_2]$ } рассчитывали, используя энтальпию реакции (ΔH_r°) по уравнению (1).

$$d_{Si-H}[t-BuSi(H)Me_2] = \Delta H_r^\circ + d_{Si-H}(Me_3SiH). \quad (1)$$

Здесь прочность Si–H связи в молекуле Me₃SiH, $d_{Si-H}(Me_3SiH)$ 93.5±1.2 ккал/моль [1]. Для расчета ΔH_r° пользовались данными, полученными композитным методом G3.

Спектральные данные, геометрические характеристики молекул и их энергии приведены в Дополнительных материалах.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Грабовский Станислав Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7754-5389>

Кабальнова Наталья Нурулловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8566-6404>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность К. Катгилиоглу (Институт органического синтеза и фотоактивности, Болонья, Италия) за предоставленные силаны и обсуждение результатов. Работа

выполнена с привлечением оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (№ государственной регистрации АААА-А20-120012090025-2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21120064 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Chemistry of Organic Silicon Compounds / Eds S. Rappoport, Y. Apeloig. New York: Wiley, 1998. Vol. 2. 2758 p. doi 10.1002/0470857250
2. Colvin E.W. Silicon Reagents in Organic Synthesis. London: Academic Press, 1988. 147 p.
3. Lickiss P.D. // Adv. Inorg. Chem. 1995. Vol. 42. P. 147. doi 10.1016/S0898-8838(08)60053-7
4. Fessenden R.J., Fessenden J.S. // Adv. Organomet. Chem. 1980. Vol. 18. P. 275. doi 10.1016/S0065-3055(08)60310-X
5. Tacke R., Linoh H., Ernst L., Moser U., Mutschler E., Sarge S., Cammenga H.K., Lambrecht G. // Chem. Ber. 1987. Vol. 120. N. 7. P. 1229. doi 10.1002/chem.19871200719
6. Spialter L., Pazdernik L., Bernstein S., Swansiger W.A., Buell G.R., Freeburger M.E. // J. Am. Chem. Soc. 1971. Vol. 93. N. 22. P. 5682. doi 10.1021/ja00751a018
7. Duffaut N., Calas R., Macé J.-C. // Bull. Soc. Chim. France. 1959. P. 1971.
8. Lickiss P.D., Lucas R. // J. Organomet. Chem. 1995. Vol. 521. N 1–2. P. 229. doi 10.1016/0022-328X(95)06068-8
9. Sommer L.H., Arie Ulland L., Parker G.A. // J. Am. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. N. 10. P. 3469. doi 10.1021/ja00765a036
10. Grabovskii S.A., Kabal'nova N.N., Shereshovets V.V., Chatgialiloglu C. // Organometallics. 2002. Vol. 21. N. 17. P. 3506. doi 10.1021/om0200095

11. *Cavicchioli M., Montanari V., Resnati G.* // *Tetrahedron Lett.* 1994. Vol. 35. N 34. P. 6329. doi 10.1016/S0040-4039(00)73424-1
12. *Adam W., Mitchell C.M., Saha-Möller C.R., Weichold O.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. N. 10. P. 2097. doi 10.1021/ja9826542
13. *Sommer L.H., Lyons J.E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1969. Vol. 91. N. 25. P. 7061. doi 10.1021/ja01053a028
14. *Matarasso-Tchiroukhine E.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990. P. 681. doi 10.1039/C39900000681
15. *Egger C., Schubert U.* // *Z. Naturforsch. (B).* 1991. Vol. 46. N 6. P. 783. doi 10.1515/znb-1991-0614
16. *Schubert U., Lorenz C.* // *Inorg. Chem.* 1997. Vol. 36. N. 6. P. 1258. doi 10.1021/ic961134+
17. *Li Z., Zhang C., Tian J., Zhang Z., Zhang X., Ding Y.* // *Catal. Commun.* 2014. Vol. 53. P. 53. doi 10.1016/j.catcom.2014.04.009
18. *Riedel E., Janiak C.* *Anorganische Chemie.* Berlin: de Gruyter, 2011. 963 p. doi 10.1515/9783110225679
19. *Harris G.I.* // *J. Chem. Soc.* 1963. P. 5978. doi 10.1039/JR9630005978
20. *Limnios D., Kokotos C.G.* // *ACS Catal.* 2013. Vol. 3. N 10. P. 2239. doi 10.1021/cs400515w
21. *Sales Monteiro M.K., Sales Monteiro M.M., de Melo Henrique A.M., Llano J., Saez C., Dos Santos E.V., Rodrigo M.A.* // *Curr. Opin. Electrochem.* 2021. Vol. 27. 100685. doi 10.1016/j.coelec.2020.100685
22. *Granderson C.W., Pifer A.D., Fairey J.L.* // *J. Am. Water Works Ass.* 2013. Vol. 105. N 3. P. 45. doi 0.5942/jawwa.2013.105.0016
23. *Кучин А.В., Рубцова С.А., Судариков Д.В., Демакова М.Я.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 1. С. 1; *Kutchin A.V., Rubtsova S.A., Sudarikov D.V., Demakova M.Ya.* // *Rus. Chem. Bull.* 2013. Vol. 62. P. 1. doi 10.1007/s11172-013-0001-9
24. *Kabalnova N.N., Grabovskiy S.A.* In: *Chlorine: Properties, Applications and Health Effects* / Eds R. Mangione, D. Carlyle. New York: Nova Science Publishers, 2011. P. 125.
25. *Семёнов В.В.* // *Вестн. РАН.* 2016. Т. 86. № 11. С. 998; *Semenov V.V.* // *Her. Russ. Acad. Sci.* 2016. Vol. 86. N 6. P. 466. doi 10.1134/S1019331616060071
26. *Chatgililoglu C.* *Organosilanes in radical chemistry.* Chichester: John Wiley & Sons, 2004. 227 p. doi 10.1002/0470024755
27. *Chatgililoglu C., Guarini A., Guerrini A., Seconi G.* // *J. Org. Chem.* 1992. Vol. 57. N 8. P. 2207. doi 10.1021/jo00034a001
28. *Zaborovskiy A.B., Lutsyk D.S., Prystansky R.E., Kopylets V.I., Timokhin V.I., Chatgililoglu C.* // *J. Organomet. Chem.* 2004. Vol. 689. N 18. P. 2912. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.06.030
29. *Tishchenko O., Truhlar D.G.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. Vol. 3. N 19. P. 2834. doi 10.1021/jz3011817
30. *Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G.* // *J. Phys. Chem. B.* 2009. Vol. 113. N 18. P. 6378. doi 10.1021/jp810292n
31. *Fukui K.* // *Acc. Chem. Res.* 1981. Vol. 14. N 12. P. 363. doi 10.1021/ar00072a001
32. *Sahetchian K.A., Rigny R., De Maleissye J.T., Batt L., Khan M.A., Mathews S.* // *Symp. Int. Combust. Proc.* 1992. Vol. 24. N 1. P. 637. doi 10.1016/S0082-0784(06)80078-0
33. *Lee Y.E., Choo K.Y.* // *Int. J. Chem. Kinet.* 1986. Vol. 18. N 2. P. 267. doi 10.1002/kin.550180211
34. *Lalevée J., Blanchard N., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P.* // *J. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 693. N 24. P. 3643. doi 10.1016/j.jorganchem.2008.08.039
35. *Jeanes A., Isbell H.S.* // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1941. Vol. 27. N 2. P. 125. doi 10.6028/jres.027.004
36. *Ганиева Е.С., Ганиев И.М., Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2008. № 11. С. 2283; *Ganieva E.S., Ganiev I.M., Grabovskiy S.A., Kabalnova N.N.* // *Russ. Chem. Bull.* 2008. Vol. 57. N 11. P. 2328. doi 10.1007/s11172-008-0330-2
37. *Standard methods for the examination water and wastewater* / Ed. M.A.H. Franson. Washington: American Public Health Association, 1992. P. 4. doi 10.2105/SMWW.2882.080
38. *Masschelein W.J.* In: *Chlorine Dioxide, Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds* / Ed. R.G. Rice. Collingwood: Ann Arbor Science Publishers, 1979. 190 p.
39. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Jr. Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P.,*

- Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
40. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126. P. 084108. doi 10.1063/1.2436888
41. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Ras-solov V., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. P. 7764. doi 10.1063/1.477422
42. *Zhao Y., Schultz N.E., Truhlar D.G.* // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 123. P. 161103. doi 10.1063/1.2126975
43. *Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G.* // J. Phys. Chem. (B). 2009. Vol. 113. N 18. P. 6378. doi 10.1021/jp810292n
44. *Alecu I.M., Zheng J., Zhao Y., Truhlar D.G.* // J. Chem. Theory Comput. 2010. Vol. 6. N 9. P. 2872. doi 10.1021/ct100326h

Oxidation of Triorganosilanes and Related Compounds by Chlorine Dioxide

S. A. Grabovskiy* and N. N. Kabal'nova

Ufa Institute of Chemistry Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia

**e-mail: stas_g@anrb.ru*

Received May 30, 2021; revised June 19, 2021; accepted June 23, 2021

Oxidation of triethylsilane, *tert*-butyldimethylsilane, dimethylphenylsilane, triphenylsilane, 1,1,1,2-tetra-methyl-2-phenyldisilane, tris(trimethylsilyl)silane, hexamethyldisilane, tetrakis(trimethylsilyl)silane, 1,1,3,3-tetraisopropyldisiloxane by chlorine dioxide was carried out. The reaction products of studied trior-ganosilanes with chlorine dioxide in an acetonitrile solution were the corresponding silanols and siloxanes. A mechanism explaining the formation of products and the observed regularities of the oxidation of silanes by chlorine dioxide has been proposed. A thermochemical analysis of some possible pathways in the gas phase using methods G4, G3, M05 and in an acetonitrile solution by the SMD-M05 method was carried out. The oxidation process can occur both with the participation of ionic and radical intermediates, depending on the structure of the oxidized substrate and medium.

Keywords: triorganosilanes, disilanes, chlorine dioxide, oxidation, quantum-chemical calculations