

УДК 547.245

КРЕМНИЕВЫЕ АНАЛОГИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2023 г. В. В. Семенов*, Н. В. Золотарёва

ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН»,
Россия, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, Бокс 445
*e-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 12.07.2022 г.

После доработки 25.07.2022 г.

Принята к публикации 26.07.2022 г.

Продemonстрированы существующие фундаментальные аналогии в химии структурно родственных соединений углерода и кремния. Рассмотрены устойчивые кремниевые аналоги этилена – силены или силаэтилены $R_2C=SiR_2$, дисилены $R_2Si=SiR_2$; и аналоги этина или ацетилен – дисилины $RSi\equiv SiR$. Описан ряд уникальных разветвленных (объемистых) органических и кремнийорганических заместителей, присоединение которых к атомам кремния позволяет защитить реакционные центры соединений кремния с двойными и тройными связями от действия кислорода и влаги воздуха и предотвратить вторичные реакции димеризации (олигомеризации). Приведены примеры создания стерической защиты для получения кинетически стабильных непредельных соединений кремния, охарактеризованных методами ИК, ЯМР, УФ-видимой спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: углерод, кремний, метан, этан, этен, этилен, этин, ацетилен, силан, силен, силаэтилен, дисилен, дисилин

DOI: 10.31857/S051474922309001X, **EDN:** XUNWRH

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

1. СИЛАЭТИЛЕНА
2. ЗАМЕСТИТЕЛИ У АТОМОВ КРЕМНИЯ
3. ДИСИЛЕНА
4. ДИСИЛИНЫ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ВВЕДЕНИЕ

При переходе от химии соединений углерода к химии соединений кремния наблюдается весьма существенная разница в методах работы, обусловленная прежде всего намного большей реакционной способностью последних, что обнаруживается уже на примерах алканов и силанов. Если метан спокойно горит на воздухе и взрывается в смеси с

кислородом только от искры, то смесь силана с воздухом при определенных объемных соотношениях взрывается самопроизвольно. Четыреххлористый углерод CCl_4 не подвергается гидролизу даже при повышенной температуре, в то время как четыреххлористый кремний $SiCl_4$ энергично реагирует с водой с образованием двуокиси кремния SiO_2 и хлористого водорода HCl . Чтобы стабилизировать

соединения кремния, в молекулу вводят органические заместители, чаще всего метильные группы. Доступность метильных производных обусловлена промышленным синтезом кремнийорганических соединений из хлористого метила CH_3Cl и элементарного кремния. В этой реакции получается смесь метилхлорсиланов: метилтрихлорсилана MeSiCl_3 , диметилдихлорсилана Me_2SiCl_2 , триметилхлорсилана Me_3SiCl , из которой каждое соединение выделяется в чистом виде ректификацией. Синтез стараются направить в сторону максимального выхода диметилдихлорсилана, поскольку именно это соединение является основой химии многочисленных силиконов, обобщенную и упрощенную формулу которых следует представить в виде $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{SiMe}_3$. Метильный заместитель прекрасно стабилизирует соединения с σ -связью кремний–кремний. Получено [1] множество устойчивых по отношению к кислороду и влаге воздуха олигомерных и полимерных метилсиланов $\text{Me}_3\text{Si}(\text{SiMe}_2)_n\text{SiMe}_3$. Однако метильный заместитель слишком мал, чтобы придать устойчивость чрезвычайно активным соединениям кремния с двойной и тройной связями: силенам $\text{C}=\text{Si}$, дисиленам $\text{Si}=\text{Si}$ и дисилинам $\text{Si}\equiv\text{Si}$. Поэтому в молекулу вводят более объемистые группировки, такие как *трет*-бутильная – CMe_3 , мезитильная – 2,4,6-триметилфенильная, а также кремнийорганические, например, трис(триметилсилил)силильная – $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$. Однако для стабилизации многих производных ненасыщенных соединений кремния этого оказалось недостаточно.

1. СИЛАЭТИЛЕНЫ

История силаэтиленов началась с попыток получить их в качестве интермедиатов (промежуточно образующихся частиц). В 1966 г. Н.С. Наметкин и Л.Е. Гусельников в Институте нефтехимического синтеза АН СССР произвели [2, 3] газофазный пиролиз (термическое разложение при 550–750°C) летучего кремнийорганического соединения – 1,1-диметил-1-силациклобутана. Основными продуктами реакции оказались этилен и циклическое соединение – 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисициклобутан. Логично было объяснить такого рода превращение диссоциацией 1,1-диметил-1-силациклобутана до 1,1-диметил-1-силаэтилена с последующей его димеризацией (схема 1).

Реакция обратима. В присутствии этилена она ингибируется. Если пиролиз проводили в присутствии пропена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$, в продуктах реакции содержание 1,3-дисициклобутана понижалось, а продуктов [2+2]-циклоприсоединения с органическим олефином возрастало (схема 2) [4].

Промежуточное образование силаэтиленов наблюдалось в термически и фотохимически инициированных реакциях других кремнийорганических соединений. Например, в продуктах термического разложения 1,2-диметокситетраметилдисициклобутана $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2(\text{OMe})$ был обнаружен 1,3-диметил-1,3-дисициклобутан [5]. К тому времени с помощью ловушек было надежно установлено [6], что это соединение при нагревании дает диметилсилилен Me_2Si . Образование 1,3-диметил-1,3-дисициклобутана объясняли преобразованием этой частицы в 1-метил-1-силаэтилен, который затем димеризуется и дает циклическое соединение (схема 3).

Существует большое многообразие подходов к синтезу силаэтиленов [7–11].

Первый сравнительно устойчивый силен получен [12] перегруппировкой ацетилтрис(триметилсилил)силана, вызванной облучением УФ светом (схема 4).

В этом процессе триметилсилильная группа мигрирует от атома кремния к атому кислорода. Силен ($\text{R} = \text{CMe}_3$) был охарактеризован методами ядерного магнитного резонанса, оказался достаточно реакционноспособным, легко вступал во взаимодействие со спиртами, кетонами, олефинами. Такого рода соединения называются ловушками активных частиц. Образующиеся весьма устойчивые продукты реакций служат доказательством образования интермедиатов. В отсутствие ловушек силен димеризуется по принципу «голова к голове», давая четырехчленный цикл. Последний

Схема 1

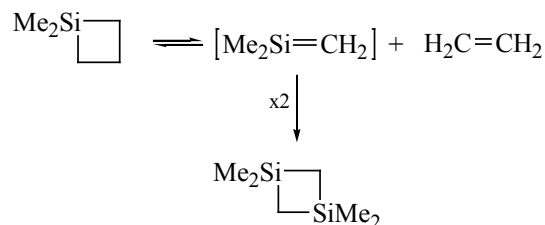


Схема 2

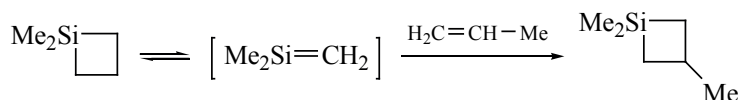
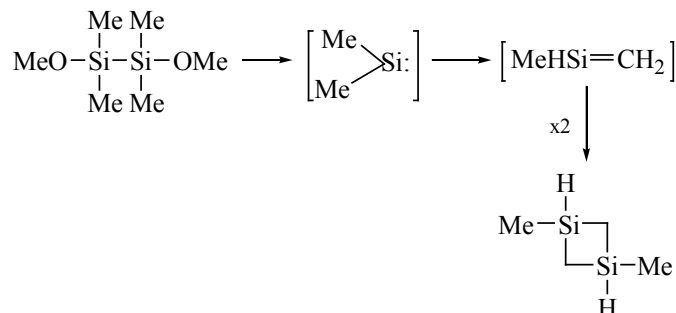


Схема 3



находится в равновесии с мономером, и при нагревании равновесие сдвигается в сторону образования силена (схема 5).

2. ЗАМЕСТИТЕЛИ У АТОМОВ КРЕМНИЯ

Кремниевые аналоги обладают существенно большей реакционной способностью по сравнению с углеводородами и другими чисто органическими производными. В молекулах этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и ацетилена $\text{HC}\equiv\text{CH}$ наиболее реакционноспособными являются двойная и тройная углерод–углеродные связи. Однако оба этих газа вполне устойчивы в атмосфере воздуха. Атомы водорода обеспечивают кинетическую защиту активных центров от действия кислорода и влаги. Чтобы защитить чрезвычайно активные $\text{Si}=\text{Si}$ и $\text{Si}\equiv\text{Si}$ центры от воздействия этих реагентов, а также предотвратить димеризацию (полимеризацию) и другие возможные взаимодействия, необходимо оградить их объемистыми заместителями.

Особенно трудно это сделать в случае дисилена, поскольку в молекулу можно ввести только 2 заместителя, в то время как дисилен может быть защищен 4 группировками. Ниже показаны органические и кремнийорганические заместители, которые были использованы в синтезе дисиленов и дисилинов (схема 6).

3. ДИСИЛЕНЫ

Первый устойчивый дисилен $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$ получен в 1981 г. [13, 14] в результате фотохимических превращений. Облучение гексанового раствора бис(триметилсилил)димезитилсилана привело к образованию летучего (т.кип. 110°C) гексаметилдисилана и тетраметилдисилена (схема 7).

Реакция протекала через промежуточное образование димезитилсилилена и его димеризацию. Таким образом, для получения дисилена оказалось достаточно использовать сравнительно простой

Схема 4

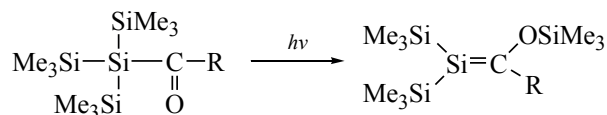
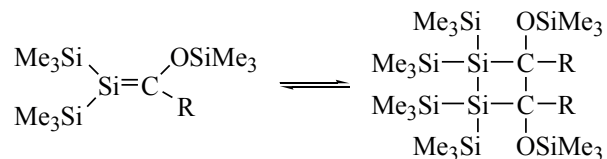
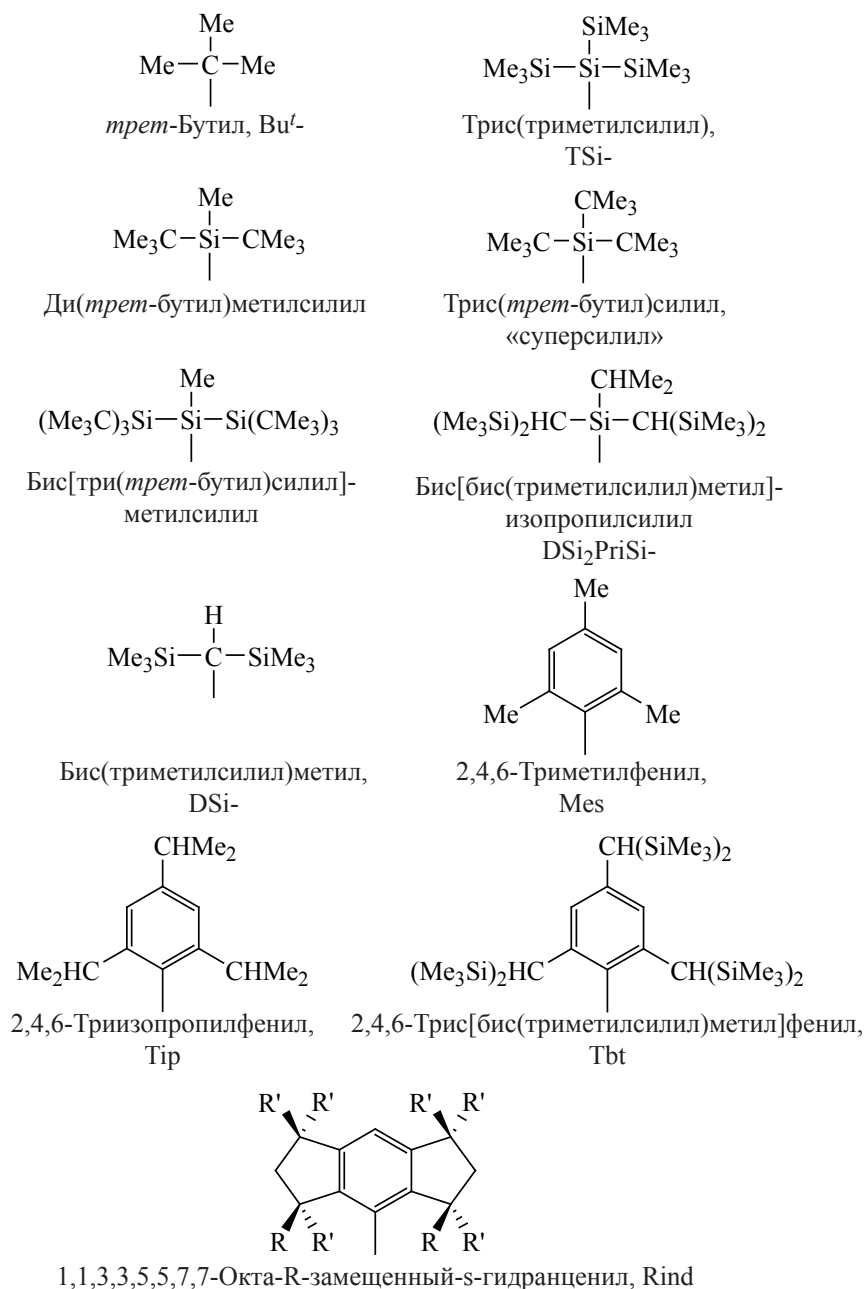


Схема 5



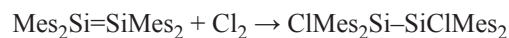
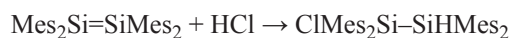
$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3.$

Схема 6



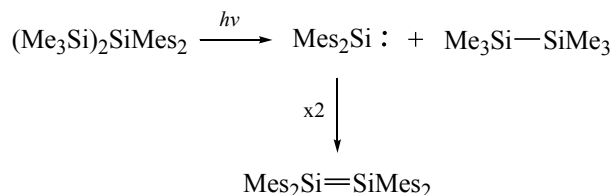
органический заместитель. Кинетическую стабилизацию обеспечивает также эффект сопряжения двух π -систем: бензольного кольца и связи $\text{Si}=\text{Si}$. Тетраметзилдисилен – ярко-желтое термохромное вещество. При нагревании оно приобретает оранжевый цвет и плавится при 178°C , превращаясь в красную жидкость. Эта последовательность изменений полностью обратима, если нагревание и охлаждение производить быстро. Некоторые реакции тетраметзилдисилена аналогичны хорошо

известным реакциям олефинов. Так, присоединение хлористого водорода дает тетраметзилхлордисилан, реакция с хлором приводит к образованию 1,2-дихлортетраметзилдисилана [15].

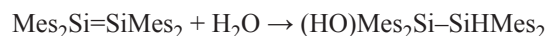
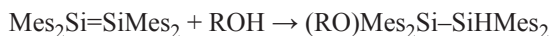


В большинстве реакций присоединения тетраметзилдисилена более активен, чем нормальные

Схема 7



олефины. Так, он присоединяет спирты и воду при 50°C без катализатора.



Несколько необычно выглядит реакция [16, 17] с кислородом (схема 8) в сравнении с реакциями чисто органических аналогов, т.е. этиленов. Этилен окисляется до окиси этилена, которую называют также эпоксидом или оксираном.

Окись этилена представляет собой полупродукт в синтезе множества органических соединений.

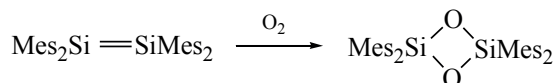
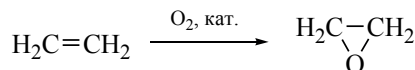
Тетраметезитилдисилен в реакции с кислородом дает тетраметезитилциклодисилоксан – силоксан с наименьшим циклом.

Фактически он представляет собой гибри́д дисилана и двойного дисилаоксирана, поскольку имеет 2 атома кремния, расстояние между которыми (2.310 Å) меньше обычной длины связи кремний–кремний (2.32–2.34 Å) в незатрудненных ди- и олигосиланах. Двойственная природа этого соединения проявляется в реакционной способности: взаимодействие с нафталин-литием и затем с водой (схема 9) приводит к тетраметилдисиландиолу – продукту, в котором связь кремний–кремний сохраняется.

Полного углеродного аналога такого рода соединения в природе не существует.

Циклосилоксаны представляют собой хорошо известные соединения. Получают их обычно гидролизом диорганодихлорсиланов R_2SiCl_2 . С наибольшим выходом получаются три- и тетра-силапроизводные. Для метильных соединений $(Me_2SiO)_3$ и $(Me_2SiO)_4$, широко используемых в синтезе разнообразных силиконов, введены для

Схема 8



краткости обозначения D₃ и D₄. Первым синтезирован наименьший тетраорганосилоксан (R₂SiO)₂. В последующих исследованиях получены четырехчленные кремний-кислородные циклы с другими объемистыми заместителями у атомов кремния. Оказалось, что не во всех из них [17, 18] осуществляется стягивание 2 атомов кремния до сверхкритического расстояния.

Полный аналог окиси этилена – тетраметилдисулаоксид – получается [14, 15] в результате взаимодействия тетраметилдисулена с *m*-хлорпероксибензойной кислотой (реакция Прилежаева для двойной связи Si=Si) (схема 10).

Одна из причин существования стабильного тетраметилдисиладидиоксирана с критически сближенными (притянутыми друг к другу) 2 атомами кремния заключается в высокой энергии связи Si–O (120 ккал/моль, для сравнения энергия связи C–O 91 ккал/моль). Были осуществлены квантово-химические расчеты и предприняты попытки синтеза аналогичных производных [19–21]. В структуре серного аналога циклодисилоксана – тетраметил-1,2-дисиладитиана – расстояние Si...Si 2.837 Å оказалось существенно больше длины связи Si–Si [22].

В промышленной органической химии важными продуктами являются замещенные бутадиены $\text{RHC}=\text{CR}-\text{CR}=\text{CHR}$ – производные самого

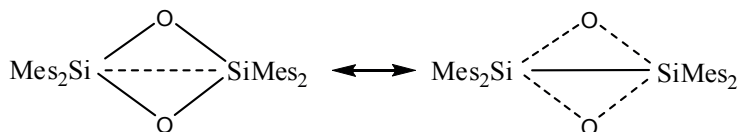


Схема 9

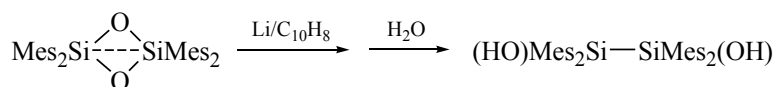
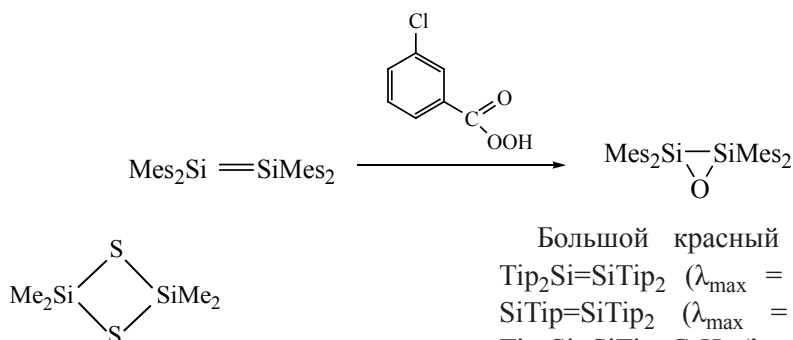


Схема 10



простого бутадиена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, с которого началась химия искусственного каучука. Первый устойчивый тетрасилабутадиен $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}-\text{SiTip}=\text{SiTip}_2$ получен в 1997 г. [23]. Кинетическая стабилизация соединения была достигнута при использовании 2,4,6-триизопропилбензола (Tip) – заместителя, более перегруженного по сравнению с мезитилом (схема 11).

Синтез сопряженных с бензольным кольцом дисиленов $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}-\text{C}_6\text{H}_5$ ($\lambda_{\text{max}} = 439$ нм, $\log \varepsilon = 4.28$) и $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{TipSi}=\text{SiTip}_2$ (*para*-положение, $\lambda_{\text{max}} = 508$ нм, $\log \varepsilon = 4.45$) выполнен в 2007 г. (схема 12) [24].

Большой красный сдвиг при переходе от $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 418$ нм) к $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}-\text{SiTip}=\text{SiTip}_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 518$ нм), а также от $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}-\text{C}_6\text{H}_5$ ($\lambda_{\text{max}} = 439$ нм) к $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{TipSi}=\text{SiTip}_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 508$ нм) свидетельствует об эффективном сопряжении альтернирующих двойных связей кремний–кремний, а также о передаче сопряжения через π -систему бензольного кольца аналогично тому, как это происходит в чисто углеродных аналогах – этиленах. Следует вспомнить, что впервые сопряжение простой σ -связи кремний–кремний с ароматической системой было обнаружено [25] в 1962 г., вызвало неподдельный интерес и появление многочисленных исследований УФ спектров олигомерных органосиланов, в том числе и несопряженных с π -системой (первое обобщение сделано в 1977 г. [26]).

Схема 11

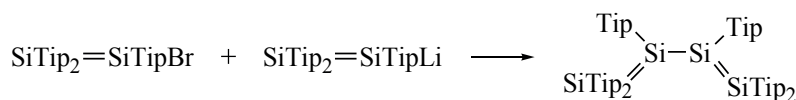


Схема 12

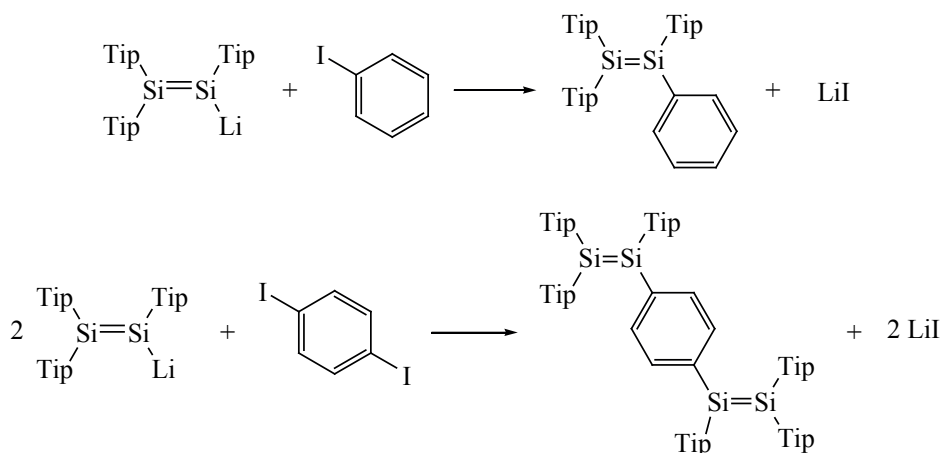
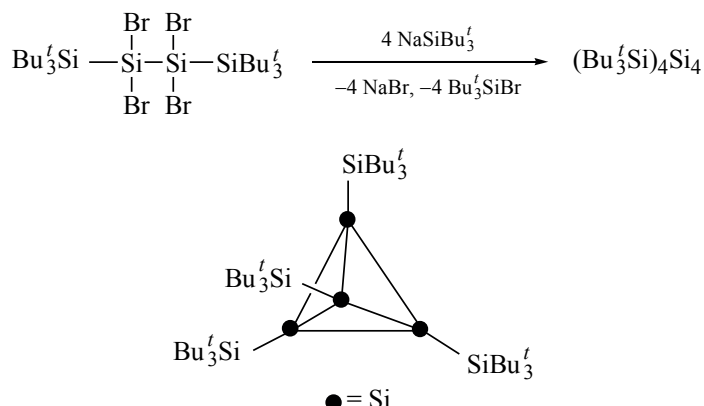


Схема 13



4. ДИСИЛИНЫ

Впервые существование дисилина в качестве промежуточного продукта подтверждено [27] Н. Вибергом в 1993 г. при дегалогенировании тетрабромтетрасилана, в котором концевые атомы кремния замещены 3 *tert*-бутильными группами, в качестве конечного продукта получен тетрасилатетразан (схема 13).

Объем суперсилильной группы оказался недостаточным для стабилизации дисилина Виберга. В дальнейшем использовали стерически еще более перегруженную группировку $(t\text{-Bu}_3\text{Si})_2\text{MeSi-}$. Дегалогенированием *транс*-дигалодисилена нафталинлитием удалось получить [28, 29] и охарактеризовать устойчивое при комнатной температуре соединение с тройной связью кремний–кремний (схема 14).

Финальная точка в вопросе о существовании производных с $\text{Si}\equiv\text{Si}$ связью поставлена в 2004 г., охарактеризовано соединение [30] методом рентгеноструктурного анализа (РСА). В качестве

стерической защиты использовали заместитель $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HC}]_2\text{Pri-Si-}$, в качестве дегалогенирующего реагента – калий-графит (схема 15).

Длина тройной связи $\text{Si}\equiv\text{Si}$ 2.062 Å оказалась несколько короче рассчитанной (2.07 Å) методом квантовой химии. В органических соединениях с тройной связью $\text{C}\equiv\text{C}$ (этинах или ацетилене) *цис*-, *транс*-изомеров не существует, молекулы линейные. Однако в дисилинах, по данным РСА, объемистые заместители вынуждены располагаться в *транс*-положении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчеты методами квантовой химии указали на возможность существования соединений с $\text{Si}=\text{Si}$ и $\text{Si}\equiv\text{Si}$ связями. Чтобы максимально защитить чрезвычайно реакционноспособные $\text{Si}=\text{Si-}$ или $\text{Si}\equiv\text{Si-}$ фрагменты молекулы от действия кислорода, влаги воздуха и последующих превращений, т.е. для достижения кинетической стабильности, получено несколько уникальных предельно перегруженных заместителей, которые используют в

Схема 14

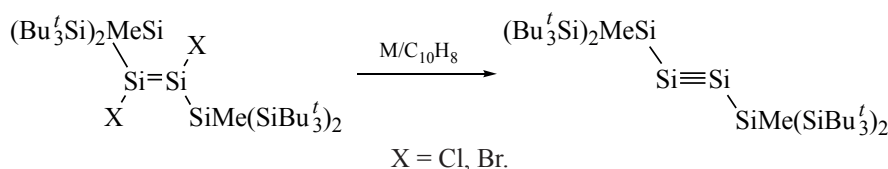
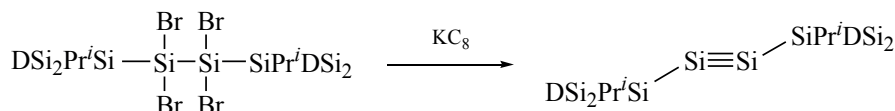


Схема 15



синтезе дисиланов и дисилинов. Подтверждено существование аналогий между двумя элементами периодической системы Д.И. Менделеева – углеродом и кремнием. Выбором подходящего заместителя R можно добиться высокой устойчивости дисилена $\text{PhRSi}=\text{SiRPh}$, *para*-бис(дисилен)фенилена $\text{PhRSi}=\text{SiR}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{RSi}=\text{SiRPh}$ и следующих членов гомологического ряда $-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{RSi}=\text{SiR})_n-$. Полученные олигомеры проявили интенсивную фотолюминесценцию. Они являются аналогами известного класса электролюминесцентных полупроводниковых олигомеров *para*-фениленвинилена, широко применяющихся в органических светоизлучающих диодах (OLED). В качестве стабилизирующих заместителей используют органические группировки ряда 1,1,3,3,5,5,7,7-окта-R-замещенных S-гидриндаценилов, которым присвоили наименование «Rind groups», подразумевая, что они как корой (кожурой) закрывают (предохраняют) реакционноспособные дисиленовые фрагменты от действия кислорода и влаги воздуха [31]. В настоящее время изучены многие реакции органо-дисиленов и -дисилинов с различными реагентами [32].

В химии кремнийорганических соединений практическое применение связано прежде всего с классом полисилоксанов, т.е. соединений, в которых атомы кремния чередуются с атомами кислорода. Класс олиго- и полиорганосиланов, в которых атомы кремния напрямую связаны друг с другом, первоначально представлялся малоперспективным. Однако в последующем предложены многие способы их использования в таких областях, как микроэлектроника, электрофотография, офсетная печать, при получении высокотемпературных материалов, инициаторов свободнорадикальной полимеризации, хемосенсоров, вулканизирующих реагентов, регуляторов молекулярной массы полимеров [33]. Разработка методов синтеза устойчивых соединений с двойными и тройными связями атомов кремния является перспективной и со временем приведет к появлению новых технологий, материалов и изделий из них.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования выполнены в рамках госзадания (тема № FFSE-2023-0005 «Органические, элементоорганические и координационные соедине-

ния – компоненты материалов для современных наукоемких технологий», рег. № 123031000051-4).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Семенов Владимир Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2352-773X>

Золотарёва Наталья Вадимовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3209-2929>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. West R. *Comprehensive organometallic chemistry*. Eds. G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel. Oxford: Pergamon Press, **1982**, 2, 365–398.
2. Наметкин Н.С., Гусельников Л.Е., Вдовин В.М., Гринберг П.Л., Завьялов В.И., Оппенгейм В.Д. *Докл. АН СССР*. **1966**, 171, 630–633.
3. Nametkin N.S., Vdovin V.M., Guselnikov L.E., Zav'yalov V.I. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* **1966**, 15, 563–563. doi 10.1007/BF00846138
4. Nametkin N.S., Gusel'nikov L.E., Ushakova R.L., Vdovin V.M. *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* **1971**, 20, 1740–1740. doi 10.1007/BF00860053
5. Conlin R.T., Gaspar P.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 868–870. doi 10.1021/ja00419a055
6. Atwell H., Weyenberg R. *Intra-Science Chem. Rep.* **1973**, 7, 139–145.
7. Gusel'nikov L.E., Nametkin N.S., Vdovin V.M. *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 18–25. doi 10.1021/ar50085a003
8. Gusel'nikov L.E., Nametkin N.S. *Chem. Rev.* **1979**, 79, 529–577. doi 10.1021/cr60322a004
9. Coleman B., Jones M. *Rev. Chem. Intermed.* **1981**, 4, 297–367.
10. Raab G., Michl J. *Chem. Rev.* **1985**, 85, 419–509. doi 10.1021/cr00069a005
11. Bertrand G., Tringuer G., Mazerolles P. *J. Organometal. Chem. Libr.* **1981**, 12, 1–52.
12. Brook A.G., Harris J.W., Lennon J., Sheikh M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 83–95. doi 10.1021/ja00495a015
13. West R., Fink M.J., Michl J. *Science*. **1981**, 214, 1343–1344. doi 10.1126/science.214.4527.1343
14. West R. *Science*. **1984**, 225, 1109–1114. doi 10.1126/science.225.4667.1109
15. Fink M.J., De Young D.J., West R., Michl J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1070–1071. doi 10.1021/ja00342a079

16. Fink M.J., Haller K.J., West R., Michl J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 822–823. doi 10.1021/ja00315a077
17. Michalczyk M.J., Fink M.J., Haller K.J., West R., Michl J. *Organometallics*. **1986**, *5*, 531–538. doi 10.1021/om00134a023
18. West R. *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231–1341. doi 10.1002/ange.19870991204
19. Kudo T., Nagase S. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2589–2595. doi 10.1021/ja00295a003
20. Michalczyk M.J., West R., Michl J. *Chem. Commun.* **1984**, 1525–1526. doi 10.1039/C39840001525
21. Gau D., Nougue R., Saffon-Merceron N., Baceiredo A., Cozar A.D., Cossio F.P., Hashizume D., Kato T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14673–14677. doi 10.1002/anie.201608416
22. Schklower W.E., Struchkov Y.T., Guselnikov L.E., Wolkowa W.W., Awakyan W.G. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1983**, *501*, 153–156. doi 10.1002/zaac.19835010618
23. Weidenbruch M., Willms S., Saak W., Henkel G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2503–2504. doi 10.1002/anie199725031
24. Bejan J., Scheschkewitz D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5783–5786. doi 10.1002/anie200701744
25. Hague D.N., Prince R.H. *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 300. [*J. Chem. Soc.* **1962**, 3862.]
26. Pitt C.G. *Homoatomic rings, Chains and Macromolecules of Main-group Elements*. Ed. A.L. Rheingold. Amsterdam: Elsevier, **1977**, 203–234.
27. Wiberg N., Finger C.M.M., Polborn K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1054–1057. doi 10.1002/anie.199310541
28. Wiberg N., Niedermayer W., Fischer G., Nöth H., Suter M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2*, 1066. doi 10.1002/1099-0682(200205)2002:5<1066::AID-EJIC1066>3.0.CO;2-6
29. Wiberg N., Vasisht S. K., Fischer G., Mayer P. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2004**, *630*, 1823–1828. doi 10.1002/zaac.200400177
30. Sekiguchi A., Kinjo R., Ichinohe M. *Science*. **2004**, *305*, 1755–1757. doi 10.1126/science.1102209
31. Matsuo T., Tamao K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1201–1220. doi 10.1246/bcsj.20150130
32. Präsang C., Scheschkewitz D. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 900–921. doi 10.1039/c5cs00720h
33. Семенов В.В. *Усп. хим.* **2011**, *80*, 335–361. [Semenov V.V. *Russ. Chem. Rev.* **2011**, *80*, 313–340.] doi 10.1070/RC2011v080n04ABEH004110

Silicon Analogues of Unsaturated Hydrocarbons

V. V. Semenov* and N. V. Zolotareva

*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry RAS,
Box 445, ul. Tropinina, 49, Nizhny Novgorod, 603950 Russia
e-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Received July 12, 2022; revised July 25, 2022; accepted July 26, 2022

The proposed communication demonstrates the efforts of researchers undertaken to prove the existence of fundamental analogies in the chemistry of structurally related compounds of carbon and silicon. Stable silicon analogues of ethylene – silenes or silaethylenes $R_2C=SiR_2$ – were obtained in 1979, disilynes $R_2Si=SiR_2$ – in 1981, and analogues of ethine or acetylene – disilins $RSi\equiv SiR$ – only in 2004. Moving towards the intended goals, scientists synthesized a number of unique branched (bulky) organic and organosilicon substituents, attached them to silicon atoms, closed them from the action of oxygen and air moisture, and prevented secondary dimerization (oligomerization) reactions. The created steric protection led to the preparation of kinetically stable unsaturated silicon compounds and made it possible to characterize them by IR, NMR, UV-visible spectroscopy, and X-ray diffraction analysis.

Keywords: nomenclature, carbon, silicon, methane, ethane, ethene, ethylene, ethine, acetylene, silane, silene, silaethylene, disilene, disilene