

УДК 547.44

АДАМАНТАНОВЫЕ СТРУКТУРЫ В ХИМИИ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И ОЛОВА

В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Н. С. Федотов, Г. Е. Эверт

Рассмотрены методы синтеза и свойства соединений с адамантановой структурой, содержащих атомы кремния, германия или олова в боковой цепи или замещающие атомы углерода в решетке адамантана. В обзор включены работы, вышедшие к началу 1979 года.

Библиография — 177 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

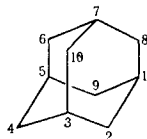
I. Введение	485
II. Силиладамантаны	486
III. Силаадамантаны	499
IV. Гермил- и гермаадамантаны	512
V. Станнил- и станнаадамантаны	514

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что адамантан, его аналоги и их производные обладают уникальными физико-химическими свойствами¹⁻¹³. В последнее время начали развиваться исследования по созданию адамантановых структур в химии элементов IV б группы, особенно кремния; образовалось новое направление в химии элементов IV б группы, насчитывающее уже более 170 оригинальных публикаций.

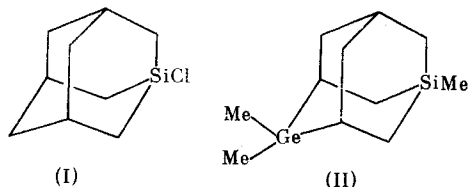
Соединения элементов IV б группы, которые имеют пространственный скелет из каких-либо атомов, совпадающий по конфигурации со скелетом из углеродных атомов в адамантане, который можно рассматривать как элементарную ячейку пространственной углеродной сетки алмаза, можно разбить на два больших класса. К первому классу относятся соединения, в которых атом элемента IV группы не входит в скелет адамантана. Такие соединения можно назвать соответственно силил-, гермил-, станнил- и плюмбадамантанами. Второй класс включает соединения, в которых атом элемента IV б группы входит в адамантановый скелет, т. е. замещает атом углерода. Такие соединения можно назвать соответственно сила-, герма-, станна- и плюмбаадамантанами.

Для углеродного скелета адамантана принята следующая нумерация:



Этот скелет независимо от числа заместителей обозначается символом Ad. Если же в скелете адамантана один или более атомов углерода замещены на атомы других элементов, то в названии таких соединений используется принцип «окса-аза» номенклатуры. Например, соединения

(I) и (II) соответственно называются 1-хлор-1-силаадамантан и 1,4,4-триметил-1-сила-4-гермаадамантан.



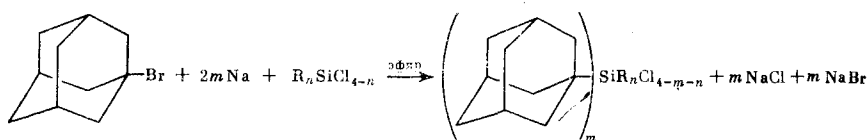
Буквенные символы для подобных структур пока не предлагаются, так как эти соединения в большинстве своем еще не получены или представлены единичными образцами. Однако для 1,3,5,7-тетрасилаадамантанов, т. е. соединений, имеющих скелет элементарной ячейки карборунда и нередко называемых карборунданами, имеет смысл ввести условное обозначение, так как этот класс уже представлен многими соединениями и в настоящее время широко изучается. Элементарная ячейка карборунда без учета заместителей обозначается символом Сб.

II. СИЛИЛАДАМАНТАНЫ

К этому классу соединений относятся соединения строения $\text{AdSi} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ или $\text{AdRSi} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$, где R может быть любой группировкой атомов или любым элементом.

1. Методы синтеза

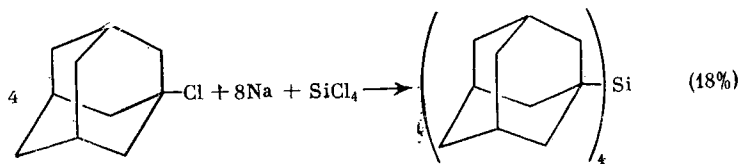
Силиладамантаны с адамантильным радикалом, непосредственно связанным с атомом кремния, недавно были получены по реакции Вюрца независимо друг от друга несколькими группами исследователей. Наиболее широко исследовали эту реакцию Но с сотр.¹⁴⁻¹⁸



R = Et, n-Pr, n-Bu, Ph, Me; n = 1-3, m = 1-3

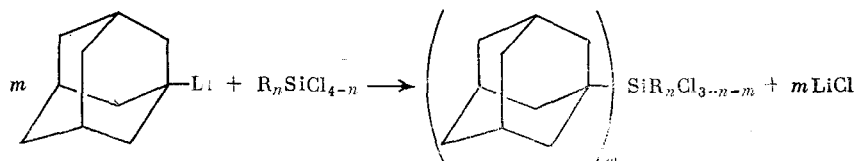
По данным авторов, реакция проходит с высокими (50—80%) выходами целевых продуктов, хотя и сопровождается образованием диадамантана. Авторы отмечают, что в хлорсилане возможна замена лишь одного атома хлора на адамантильный радикал.

Однако Робертсу¹⁹ удалось получить по реакции Вюрца тетраадамантилсилан (с небольшим выходом):



Миронов с сотр.²⁰ также изучали синтез силиладамантанов с использованием натрия и лития, но 1-триметилсилиладамантан им удалось получить лишь с незначительным выходом. Робертс¹⁹ также отмечает невозможность получения триметилсилиладамантана по реакции Вюрца. Имеющиеся сообщения¹⁴ об успешном синтезе триметилсилиладамантана по реакции Вюрца (с выходом 70%) следует считать ошибочными. Авторы этих работ утверждают, что температура плавления полученного ими соединения равна 236°С, в то время как истинная температура плавления триметилсилиладамантана оказалась ~35°С²¹.

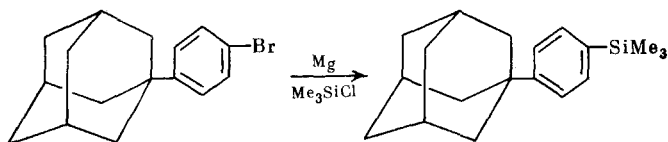
1-Адамантилалкил(арил)хлорсиланы можно получить также исходя из литийадамантана¹⁴.



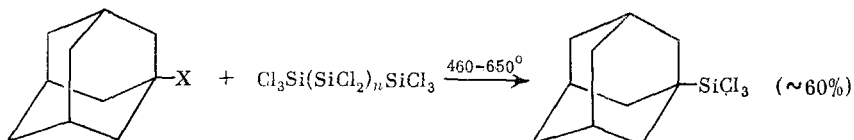
R — алкил, арил: $n = 1-3$, $m = 1-3$

Реакция проходит легко; основная трудность метода состоит в многостадийном приготовлении исходного литийадамантана, что определяет в итоге незначительные выходы целевых адамантилалкил(арил)хлорсиланов.

Аналогичный путь синтеза через магнийорганические соединения пока не используется, хотя имеется сообщение²² о возможности приготовления реактива Гриньяра из 1-бромадамантана (с 60%-ным выходом). Однако для соединения типа AdRHal синтез через магнийорганические соединения оказался возможным²³.



Использование натрийорганического синтеза пока еще не дало возможности получить трихлорсилиладамантан. Это соединение было получено^{21, 24, 25} при пропускании адамантана или хлорадамантана в смеси с гексахлордисуланом или перхлорполисиланами через нагретую до 450—650°С кварцевую трубку:

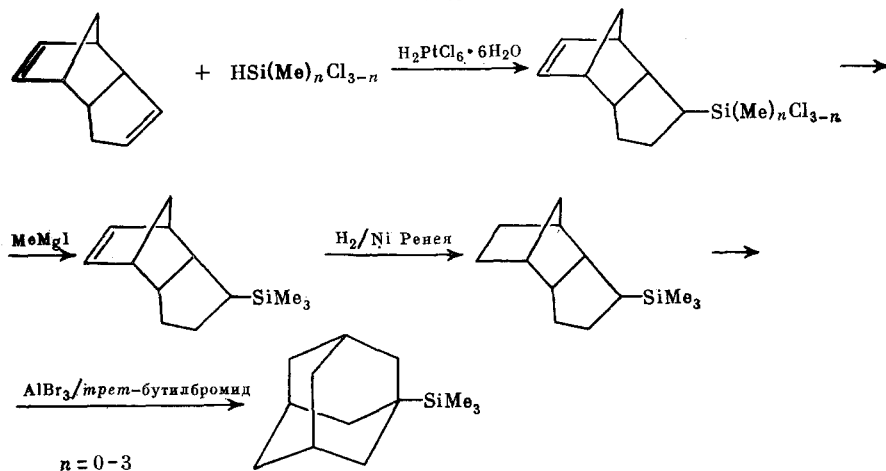


X = H, Cl; $n = 0-4$

Реакция проводится при атмосферном давлении и вероятно протекает по карбеноидному механизму, который обуславливает внедрение группы SiCl_2 по связи C—Cl хлорадамантана.

В последнее время²⁶ намечен еще один интересный путь синтеза триметилсилиладамантана, в котором в качестве исходных соединений используется димер цикlopentадиена и гидрохлорсиланы (схема 1).

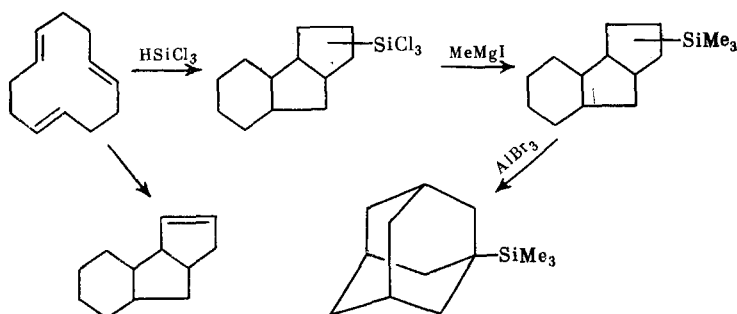
Схема 1



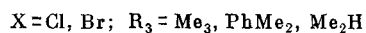
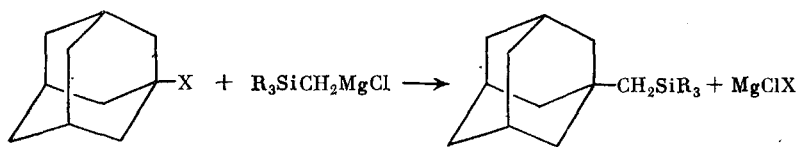
Этот синтез недавно был повторен²⁷, однако полученный триметилсилиладамантан имел т. пл. 236°C вместо 35°C .

При изомеризации трехчленного цикла, содержащего силильный заместитель, также получен триметилсилиладамантан²⁸ (схема 2).

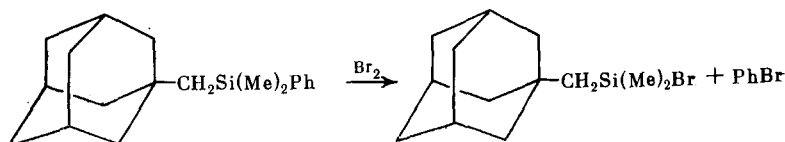
Схема 2



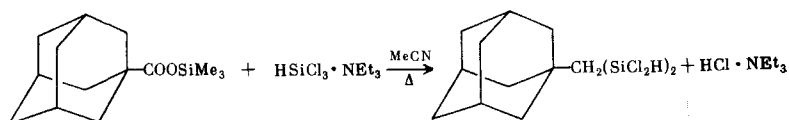
При обработке хлор- или бромадамантана реактивами Гриньяра, полученными из соответствующих α -хлорметилсиланов, с хорошими выходами (70—80%) образуются α -(силил) метиладамантаны²⁹.



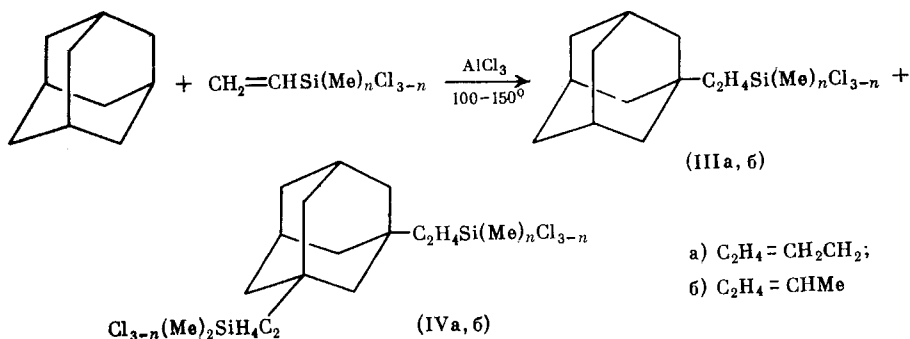
При наличии фенильного радикала у атома кремния имеется возможность получать соединения с галогенсилильными радикалами:



Для синтеза α -(силил)метиладамантанов использовалась также реакция Бенкесера. Однако после обработки адамантанкарбоновой кислоты или ее триметилсилилового эфира комплексом «трихлорсилан-триэтиламин» в ацетонитриле вместо предполагаемого 1-(трихлорсилил)метиладамантана образуется 1,1-бис(дихлорсилил)метиладамантан:



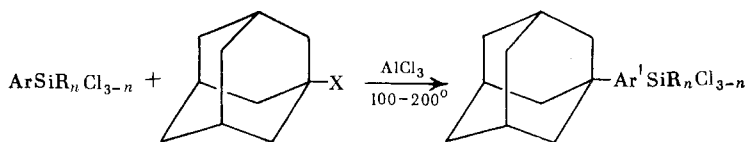
Первые представители α - и β -(силил)этиладамантанов получены по реакции Фриделя — Крафтса^{20, 30–32}:



В этой реакции образуются как 1-моно-(III), так и 1,3-бис-кремнеалкилированные (IV) адамантаны. Соотношение между (III) и (IV) определяется природой непредельного хлорсилана; например, для винилтрихлорсилана получается 70% (III) и 30% (IV), а для метилвинилдихлорсилана — 60% (III) и 40% (IV). После метилирования смеси изомеров (IIIa, б) изомер нормального строения (IIIa), являющийся кристаллическим продуктом, легко отделяется от изомера (IIIб) вымораживанием.

Аналогично кремнеалкилирование адамантана и 1-хлорадамантана протекает и в условиях γ -облучения¹³. При алкилировании адамантана триметилвинил- и диметилвинилхлорсиланами этот способ более приемлем, поскольку в присутствии хлористого алюминия наблюдается сильное осмоление реакционной смеси и выделить продукты алкилирования адамантана практически не удастся.

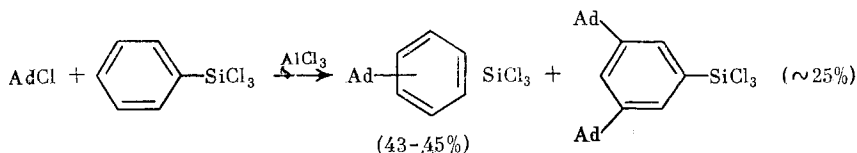
Реакция Фриделя — Крафтса может протекать также между галогенадамантанами и рядом арилхлорсиланов, несмотря на то, что в химии кремнийорганических соединений давно утвердилась точка зрения о невозможности использования в этой реакции фенилхлорсиланов из-за легкого «сбрасывания» фенильного радикала под действием кислот Льюиса^{23, 26, 33–35}.



X = H, Cl; Ar — фенил, тиенил; Ar¹ — фенилен, тиенилен

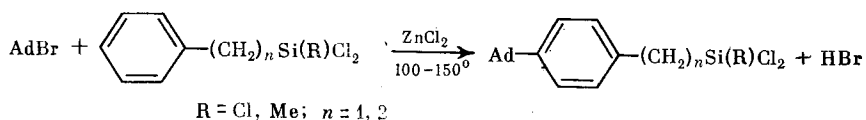
Лучшим катализатором алкилирования в реакции получения адамантилтиенилхлорсиланов оказалось четыреххлористое олово.

Самые высокие выходы адамантил(фенил)трихлорсиланов^{23, 33} получены при нагревании смеси 1-хлорадамантана и фенилтрихлорсилана в присутствии AlCl_3 (соотношение 4 : 13 : 1) в течение 3 час при 145—180°С; при этих условиях образуется до 25% *м,м*-диадамантилфенилтрихлорсилана.



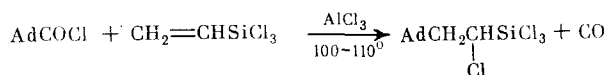
В этой реакции 1-бромадамантан активнее 1-хлорадамантана; в присутствии AlBr_3 он взаимодействует с фенилтрихлорсиланом уже при 30°С, образуя с выходом 60% *н,м*-(адамантил)фенилтрихлорсиланы^{23, 35, 36}. Использование других катализаторов (ZnCl_2 , SnCl_4 , FeCl_3) не привело к желаемым результатам; исходные продукты не вступали в реакцию или осмолялись.

Фенилалкилхлорсиланы типа $\text{ArR}'\text{Si}(\text{R})_n\text{Cl}_{3-n}$ (R' — алкилен) более склонны к этой реакции, чем фенилтрихлорсилан³⁶.

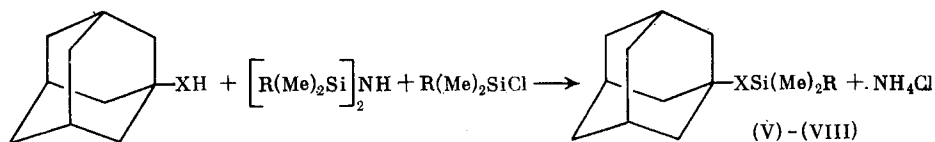


При адамантировании бензилтрихлорсилана лучшим катализатором является ZnCl_2 , в то время как использование других катализаторов (AlCl_3 , FeCl_3) приводит к получению продуктов дальнейшего адамантирования³⁷.

Но с сотр.³⁸ сообщили о необычном протекании кремнеалкилирования хлорангида адамантанкарбоновой кислоты:



Кислород- и азотсодержащие силиладамантаны AdXSIR_3 (где $\text{X} = \text{O}$ или N) были получены впервые Мироновым и Федотовым³⁹ путем силилирования 1-оксиадамантана и адамантанкарбоновой кислоты нагреванием их со смесью гексаметилдисилазана и триметилхлорсилана:

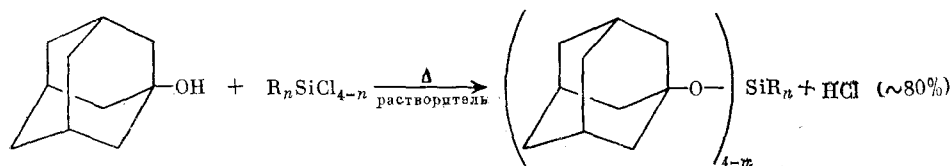


$\text{X} = \text{O, COO}; \text{R} = \text{Me} \text{ (V, (VI)) или H ((VII), (VIII))}$

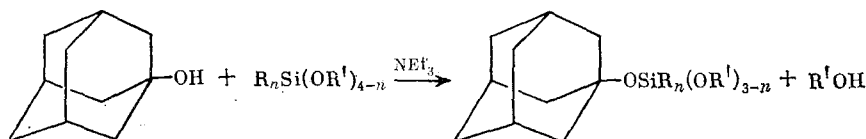
Авторы отмечают, что один гексаметилдисилазан не силилирует 1-оксиадамантан даже при продолжительном нагревании. Позднее было най-

дено⁴⁰⁻⁴⁴, что 1-оксиадамантан легко силилируется различными хлор- и алкоксисиланами (схема 3).

Схема 3

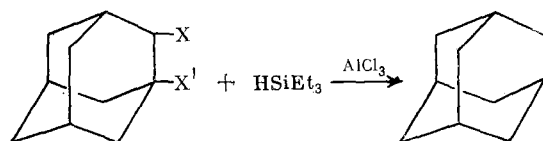


$\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}, \text{Ph}, \text{MeO}; n = 0-3$



R - алкил, Ph; $\text{CH}_2=\text{CH}, \text{ClCH}_2$, R' - алкил

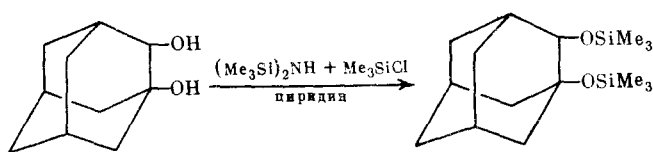
Интересно, что триэтилсилан в присутствии кислот Льюиса восстанавливает 1-бромадамантан и 2-адамантанол до адамантана⁴⁵.



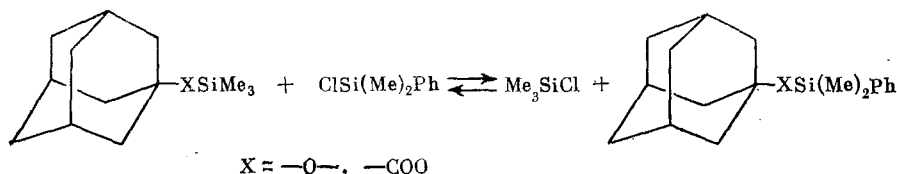
$\text{X}^1 = \text{Br}, \text{X} = \text{H}; \text{X} = \text{Br}, \text{X}^1 = \text{H}$

Описаны также фотоинициированное окисление триметилсилилкетен-ацетала, содержащего адамантильный радикал, в соответствующую перекись ацетата⁴⁶ и использование окислительного действия SnCl_4 на адамантилфенилгидридсиланы⁴⁷.

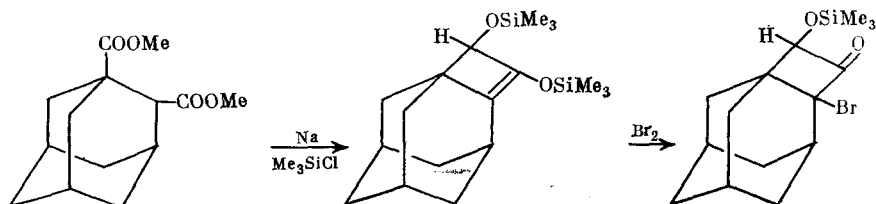
Исчерпывающее силилирование разнообразных дигидроадамантанов протекает исключительно в среде пиридина:



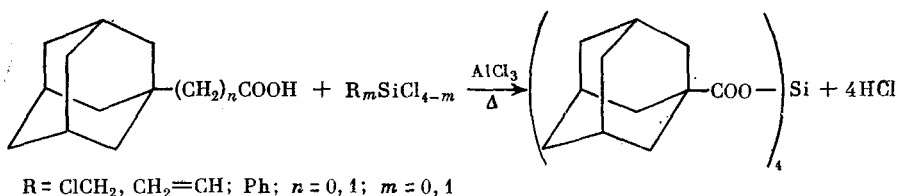
Таким образом, были получены все возможные изомеры и конформеры бис(триметилсилокси)адамантана⁴⁸ и изучены их спектры ЯМР. Кроме того, было установлено, что разнообразные силиловые эфиры 1-оксиадамантана и адамантанкарбоновой кислоты легко могут быть получены в результате реакции пересилилирования^{20, 39}:



Силиловые эфиры сложных спиртов адамантана получены по модифицированной схеме Рудмана⁴⁹

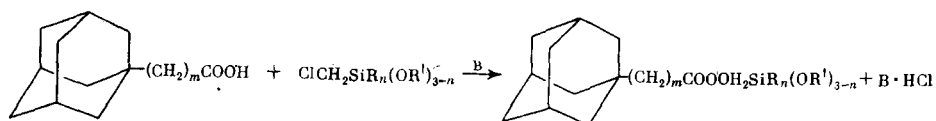


Силиловые эфиры адамантанкарбоновых кислот легко образуются при их взаимодействии с хлорсиланами^{50, 51}.

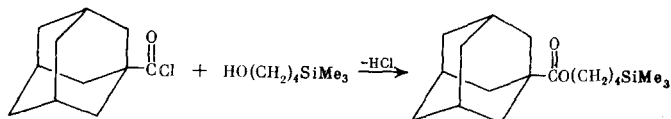
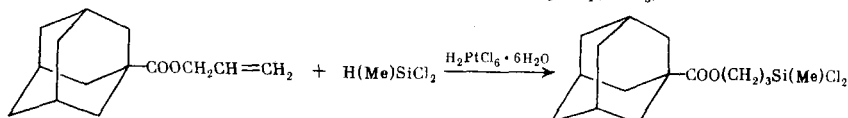


Способы получения эфиров адамантанкарбоновых кислот и кремнийорганических спиртов показаны на схеме 4^{39, 50-53}.

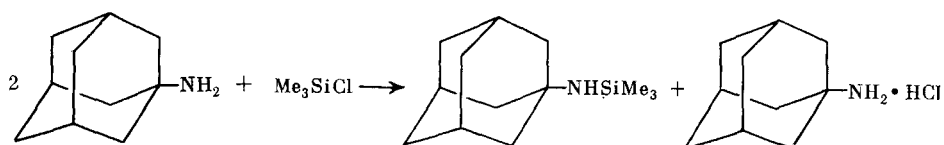
Схема 4



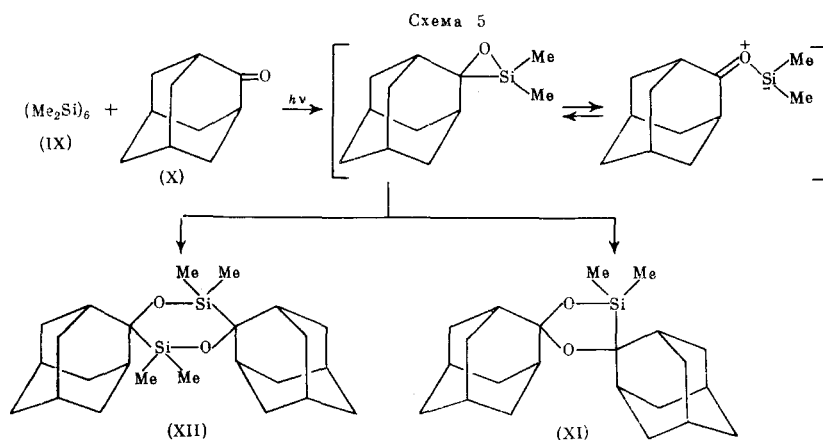
$R = Me; R' = Me; n = 0, 1; m = 0, 1; B$ - третичное основание (например, NEt_3)



Подобно обычным первичным аминам 1-аминоадамантан также легко силилируется триметилхлорсиланом³⁹:



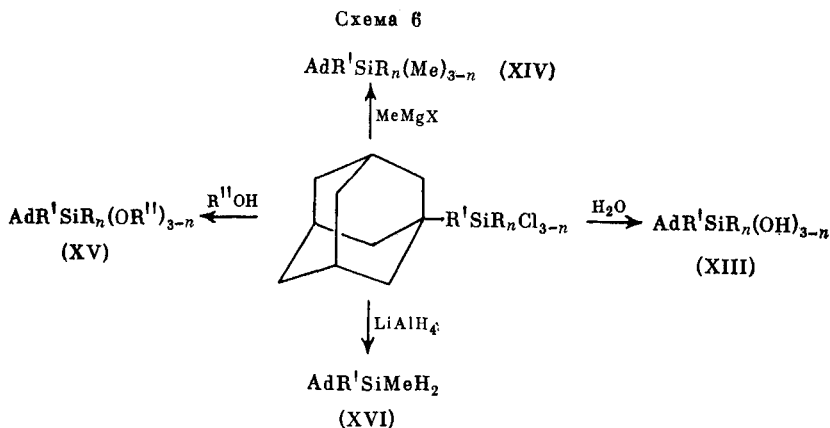
Японские исследователи⁵⁴ получили диоксасилациклопентаны с адамантальными радикалами взаимодействием додекаметилциклогексасилана и адамантанона в эфирной среде при облучении (схема 5).



Авторы⁵⁴ нашли, что взаимодействие (IX) и (X) в присутствии спирта приводит к образованию $\text{EtOSiMe}_2\text{H}$, (XI) и 2-этоксидиметилсиллил-2-адамантанола.

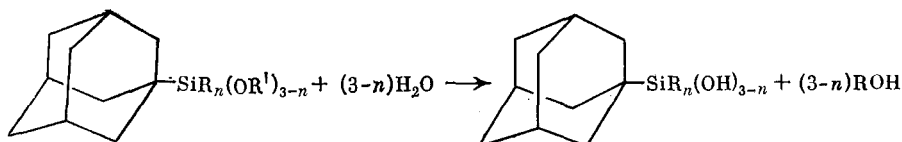
2. Химические свойства

1-Адамантилалкил(арил)галогенсиланы медленнее, чем обычные алкил(арил)хлорсиланы, гидролизуются водой, реагируют со спиртами, фенолами и другими реагентами, образуя следующие соединения (XIII)^{14, 15, 44, 55, 56, 58}, (XIV)^{21, 23, 32, 36, 58}, (XV)^{14-16, 18, 36, 37, 55-59, 61}, (XVI)^{29, 32, 36, 58} (схема 6).

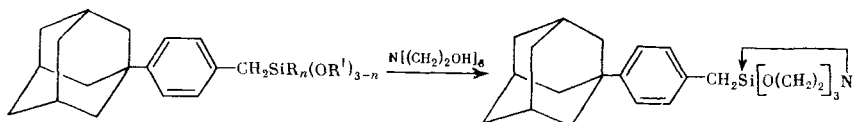


R -алкил, арил; R' -алкилен, арилен; $n = 0, 1, 2$

1-Адамантил(арил)алкоксисиланы сравнительно устойчивы к гидролизу влагой воздуха; они легко гидролизуются при нагревании с разбавленным раствором щелочи в среде диэтилового эфира⁶².



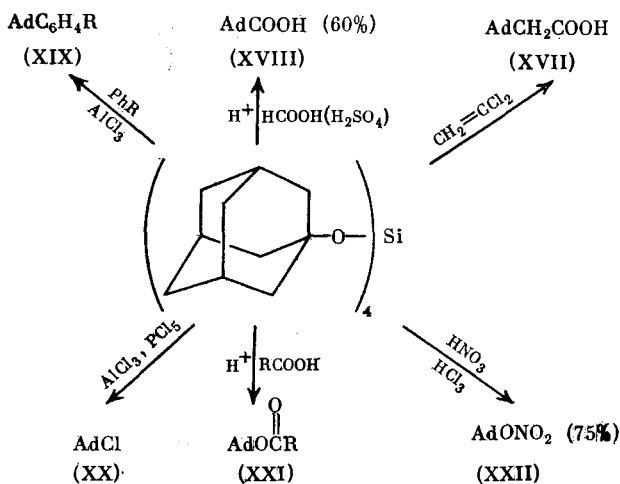
Показано ³⁷, что они легко превращаются в соответствующие силатраны:



Триметилсилилоксиадамantan устойчив к гидролизу холодной водой, но легко гидролизуется горячей водой ³⁹.

Реакции соединений, содержащих связь $\text{Ad}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, в частности тетраадамантилоксисилана, показаны на схеме 7. В результате получен ряд производных адамантана: (XVII) ⁶⁷, (XVIII) ⁶⁶⁻⁶⁸, (XIX) ^{40, 41, 69}, (XX) ^{40, 63-65}, (XXI) ⁶⁷, (XXII) ⁶⁶.

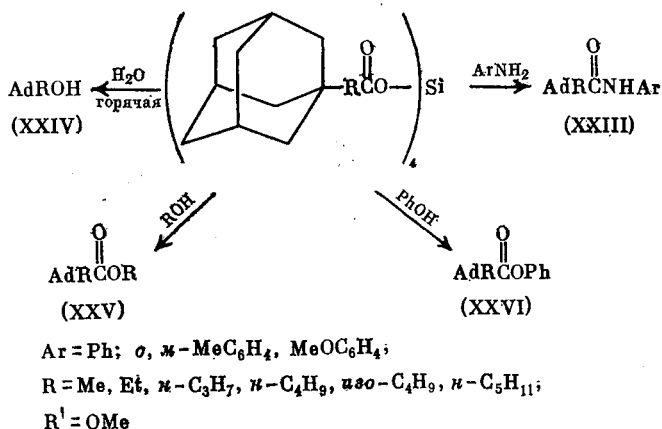
Схема 7



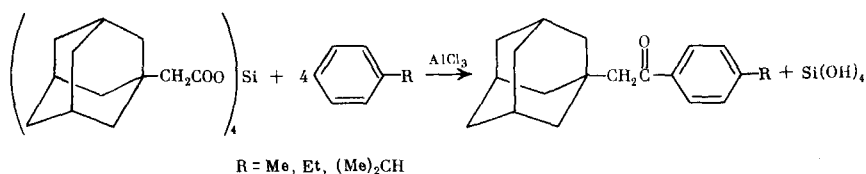
$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, (\text{Me})_2\text{CH}, \text{MeO}$

тетра(Адамантил-1-карбокси)силан и тетра(адамантил-1-ацетокси)силан также изучены в различных химических превращениях, приводящих к соответствующим производным адамантана: (XXIII) ^{38, 50, 51, 72}, (XXIV) ^{70, 71}, (XXV) ^{70, 73}, (XXVI) ⁷³ (схема 8):

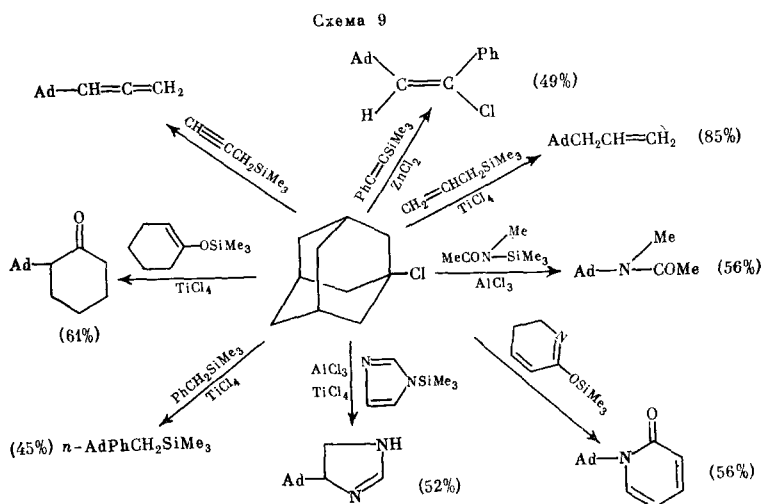
Схема 8



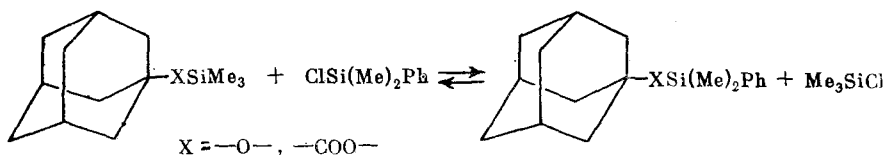
Установлено ⁴², что тетра(адамантил-1-ацетокси)силан менее активен в реакции со спиртами, 1-адамантанолом и фенолом, чем тетра(адамантил-1-карбоксы)силан, но более активен в реакции с ароматическими аминами. *тетра*(Адамантил-1-ацетокси)силан вступает в реакцию Фриделя — Крафта с бензолом и алкилированными ароматическими соединениями, образуя соответствующие адамантил-1-метилкетоны ^{42, 50}:



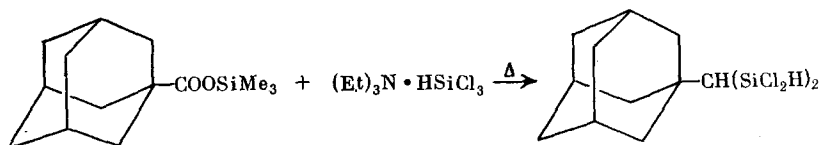
Авторы работы⁷⁴ осуществили взаимодействие различных органических соединений, содержащих триметилсилильные группы, с хлорадамантаном в присутствии катализаторов типа кислот Льюиса. Таким путем они получили ряд органических производных адамантана, и лишь в одном случае — кремнийсодержащее соединение адамантана — *n*-адамантилбензилтриметилсилан (схема 9).



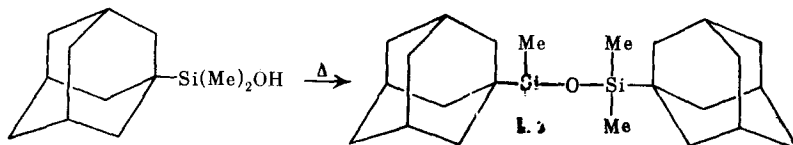
Найдено³⁹, что подобно триметилсилиловым эфирам спиртов и кислот⁷⁵, триметилсилиловые эфиры 1-оксидамантана и адамантанкарбоновой кислоты способны вступать в равновесную реакцию пересилилирования:



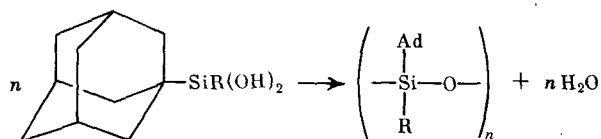
а триметилсилиловый эфир адамантанкарбоновой кислоты вступает в реакцию Бенкесера^{24, 29}:



Изучение свойств 1-адамантилалкил(арил)силанолов, полученных при гидролизе соответствующих хлор-, алкокси- и ацетоксипроизводных, показало¹⁴, что они не претерпевают заметной дегидратации до 80—100° С и полностью дегидратируются лишь при 150—200° С за 10—15 час. Так, при термической дегидратации 1-адамантилдиметилсилола получается соответствующий дисилоксан:



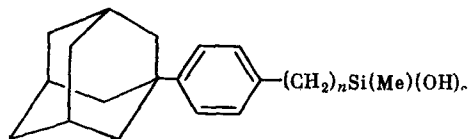
а из 1-адамантилалкил(арил)силандиолов — полимеры с адамантильным радикалом у атома кремния, величины молекулярных весов которых лежат в пределах 5500—9000:



R — алкил, арил

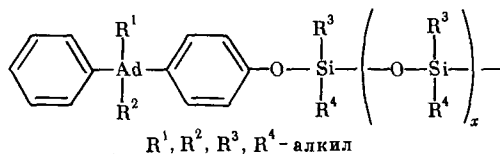
Эти полисилоксановые полимеры устойчивы к действию разбавленных кислот и концентрированных щелочей при 80—90° С в течение 15—20 час.

Новиков, Но и др.⁷⁶ получили мономеры вида



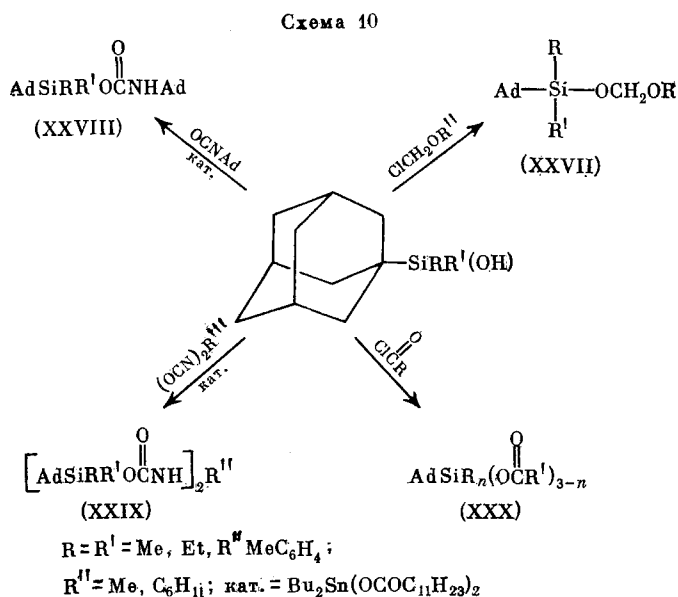
где $n=1,2$, которые были использованы для синтеза полимеров с повышенной термостойкостью.

Недавно получены⁷⁷ полисилоксаны, содержащие адамантильные радикалы другого типа:

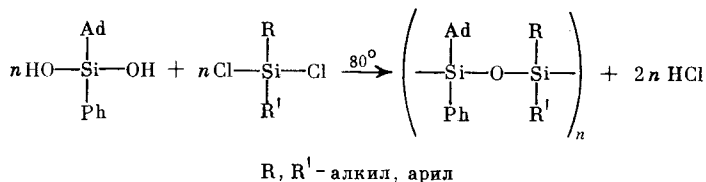


Адамантилсиланолы являются довольно реакционноспособными соединениями и вступают в реакцию с различными реагентами, образуя

соответствующие производные: (XXVII) ^{14, 78, 79}, (XXVIII) ^{80, 81}, (XXIX) ⁸², (XXX) ⁸³ (схема 10):

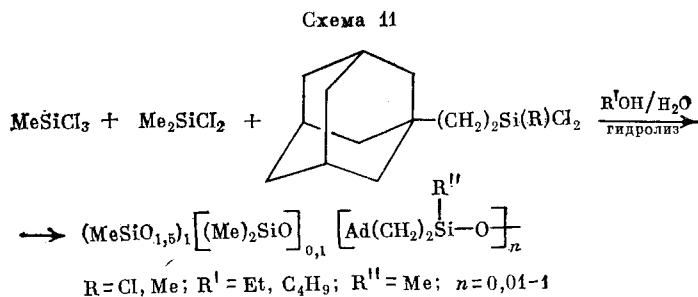


1-Адамантил(алкил)арилсиланола способны вступать также в реакцию поликонденсации с различными алкил(арил)дихлорсиланами ^{14, 18}:



Молекулярные веса, полученных таким путем полимеров составляют 4500—5600, что соответствует 10—14 элементарным звеньям в цепи макромолекулы.

Согидролиз адамантиалкилгалоидсиланов с соответствующими алкил(арил)хлорсиланами позволил получать полисилоксановые жидкости, смолы с адамантил(алкильным)арильными радикалами у атомов кремния ^{84, 85} (см., например, схему 11):



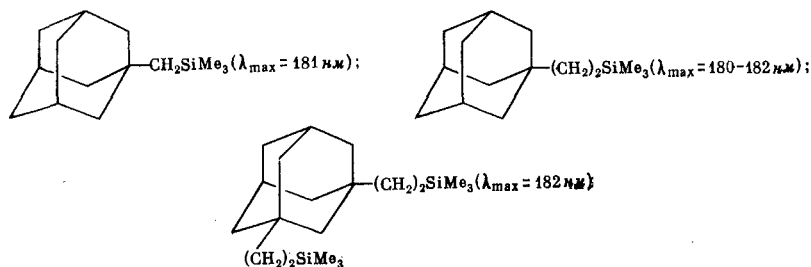
Если в адамантилсиланах в силильной группе имеются арильные заместители ²⁹ или водород ^{47, 60}, то возможно легкое их замещение на галоген.

3. Физические свойства

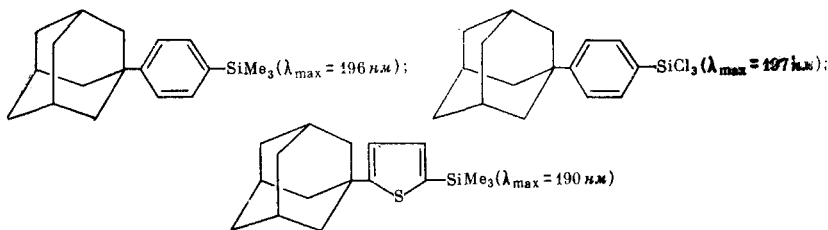
Силил- и силилалкил(арил)адамантаны представляют собой, как правило, кристаллические вещества или вязкие высококипящие жидкости, растворимые в большинстве органических растворителей. Частоты полос поглощения этих веществ в ИК-спектрах, характерны как для адамантановой структуры⁸⁶, так и для связанных с ней силильных или силоксановых группировок атомов. Например¹³, для β -(триметилсилил)этиладамантана имеется группа полос, характерная для адамантановой структуры (970 и 950 см^{-1}), а также полосы поглощения группы Si—H (2120 см^{-1}) и Si—Me (1800 см^{-1}).

В литературе отсутствуют данные о спектрах ЯМР силиладамантанов, однако ясно, что протонные спектры должны содержать сигналы от протонов как адамантанового ядра, так и кремнийорганических заместителей. Особенно большую информацию о структуре содержат спектры ЯМР ^{13}C , в которых должны наблюдаться отдельные сигналы от всех типов углеродных атомов в молекуле, как это показано на примере гермиладамантанов⁸⁷. С помощью спектров ЯМР ^{13}C можно установить положение в адамантановом скелете заместителя, содержащего кремний. Для замещенных адамантанов установлена удовлетворительная корреляция химических сдвигов сигнала ЯМР ^{13}C атомов углерода адамантановой системы с индуктивными константами заместителей⁸⁸. Изучение спектров ЯМР ^{29}Si и ^{13}C для моно- и бис(триметилсилил)замещенных адамантанолов⁴⁵ показало, что химические сдвиги сигнала ^{29}Si 1- и 2-адамантилпроизводных находятся в различных областях, причем положение химического сдвига чувствительно к стерическим взаимодействиям. Это позволяет использовать метод ЯМР ^{29}Si и ^{13}C для установления структуры любого адамантильного производного, предварительно превратив его в соответствующее триметилсилилпроизводное.

Интересные результаты получены⁸⁹ при изучении спектров поглощения как самого адамантана, так и силилалкил(арил)адамантанов в далекой УФ-области ($175\text{--}200\text{ нм}$). Установлено, что адамантан имеет интенсивную полосу поглощения при 180 нм . Заместители, содержащие кремний, оказывают определенное влияние на основную полосу поглощения: введение триметилсилилалкиленовых групп вызывает незначительный сдвиг полосы поглощения, как у моно-, так и у дизамещенных адамантанов:



Введение триметилсилилариленовых групп сопровождается появлением bathochromного сдвига:



Масс-спектрометрическое изучение³², проведенное с целью установления изомерного состава продуктов кремнеалкилирования адамантана алкенилхлорсиланами, показало, что в масс-спектрах всех изученных соединений пик иона $(M-HR)^+$ практически отсутствует, а пик иона $(M-R)^+$ имеет высокую интенсивность. Известно, что для 1-замещенных адамантанов ($Ad-R$) характерна потеря заместителя R в виде свободного радикала^{90, 91}, тогда как 2-замещенные адамантаны элиминируют молекулу MR из молекулярного иона⁹². Таким образом, во всех изученных соединениях заместители находились в положении 1 или 3. В спектрах всех монозамещенных адамантанов наблюдается пик молекулярного иона, относительная интенсивность которого возрастает с увеличением числа метильных групп при атоме кремния. Для всех ди-замещенных адамантанов характерна потеря второго заместителя из иона $(M-R)^+$ с миграцией атома водорода к заряженному фрагменту, в результате чего образуется адамантил-катион с m/e 135³².

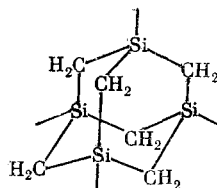
4. Применение силил- и силилалкил(арил)адамантанов

Силил- и силилалкил(арил)адамантаны синтезированы совсем недавно. Положено начало изучению их свойств, а также свойств полимеров, полученных на их основе. Тем не менее благодаря специфике свойств, которые полисилоксановые полимеры приобретают от введения в них адамантильного или адамантилалкильного (арильного) радикалов, уже сейчас они представляют определенный интерес как материалы, обладающие хорошей термо-, свето- и радиационной стойкостью^{84, 93}.

III. СИЛААДАМАНТАНЫ

1. Карборунданы

Карборунданы или 1,3,5,7-тетрасилаадамантаны — новый малоизученный класс кремнийорганических соединений, обладающий весьма необычными физическими и химическими свойствами. Остов молекулы тетрасилаадамантана можно рассматривать как элементарную ячейку карбида кремния — карборунда (отсюда название карборундан), жесткая кристаллическая решетка которого свободна от угловых и конформационных напряжений, подобно решетке алмаза:

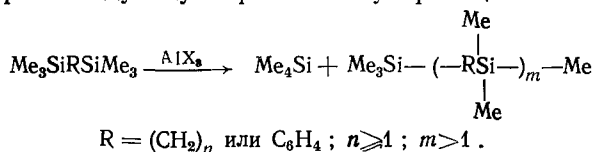


Как известно, карборунд, так же как и алмаз, обладает исключительной химической, термической и механической устойчивостью. Поэто-

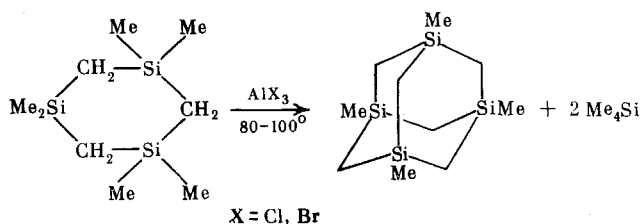
му новый класс соединений — карборунданы не мог не заинтересовать химиков, работающих в области химии элементов IV группы. Можно было, в частности, ожидать, что тетрасилаадамантаны окажутся весьма перспективными для модификации силоксановых полимеров и для создания новых термо- и химически стойких материалов. К началу 1970 г. в литературе имелось лишь шесть статей по синтезу и свойствам карборунданов, а к началу 1980 г. насчитывалось уже около 70 оригинальных публикаций и шесть обзоров^{11, 12, 94–97}. Однако следует отметить, что обзор Фрая⁹⁶ очень краток и неполон (библиография содержит всего 11 ссылок), а другие обзоры посвящены более широким темам — гетероадамантанам^{11, 12, 97} и карбосилам^{94, 95}, сведения же о карборунданах скудны и отрывочны.

а) Методы синтеза карборунданов

Существует два способа получения карборунданов. Оба они заключаются в глубокой деструкции разнообразных метилсиланов и силкарбанов (т. е. соединений, имеющих фрагмент $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—SiCH}_2\text{Si—} \\ \diagdown \end{array}$) под действием галогенидов алюминия или при термоллизе. Первый из методов фактически является развитием реакции Вдовина^{98–100}, который, изучая действие галогенидов алюминия на разнообразные мостиковые соединения, открыл следующую оригинальную реакцию*:



Однако в реакцию были взяты настолько малые количества галогенидов алюминия, что она останавливалась на стадии образования силметиленового олигомера¹⁰⁰. Позднее Фрай и сотр.¹⁰³ осуществили более глубокое превращение разнообразных силметиленовых соединений в силаадамантаны под действием повышенных количеств галогенидов алюминия (20–200% от веса исходного соединения), например:



В условиях реакции часть метильных групп у кремния под действием AlX_3 заменяется на галоген X, так что наряду с Me_4Si образуются Me_3SiX и Me_2SiX_2 . Суммарный выход силаадамантанов для $\text{X}=\text{Br}$ составил 27%¹⁰³. Кроме шестичленного цикла, для синтеза карборунданов предложены $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_n$, где n изменяется от 2 до 50, $(\text{Me}_2\text{XSi})_2\text{CH}_2$ ($\text{X}=\text{Cl, Br}$) и $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_3$ ¹⁰⁴. В качестве конкретных примеров при-

* Эта реакция, как оказалось впоследствии, носит довольно общий характер и протекает даже тогда, когда R является кислородом или азотом¹⁰¹. Более того, эта реакция полностью повторяется и в ряду аналогичных германийорганических соединений¹⁰².

ведено¹⁰⁴ получение силаадамантанов из $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_3$ и AlBr_3 (выход 27%), $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_2$ и AlCl_3 , $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_3$ и AlCl_3 , $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_n$ и AlBr_3 ($n=4\div 50$). Кроме того, из $(\text{Me}_2\text{ClSi})_2\text{CH}_2$ и AlCl_3 получена смесь $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_4$ и $\text{MeC}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$. В работах^{103, 104} отсутствуют данные о свойствах получаемых индивидуальных силаадамантанов (выходы, температуры плавления и др.). Фрай и сотр., по-видимому, не проводили выделения и очистки синтезированных веществ. Указано лишь, что для разделения смесей силаадамантанов можно использовать дробную сублимацию или адсорбционную хроматографию¹⁰⁴.

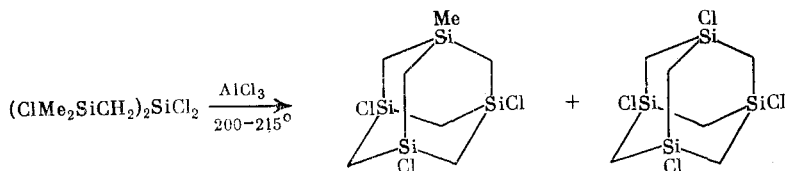
Метод Фрая получил развитие в работах других авторов. Так, Фриц¹⁰⁵ показал, что при нагревании гетероцикла $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_3$ с AlBr_3 при 80° в течение 24 час образуется 18% Me_4C_6 и 1,5% $\text{Me}_3\text{C}_6\text{Br}$; однако при увеличении времени реакции до 72 час и температуры до 100° суммарный выход целевых продуктов падает до 9,5%. Вдовин и сотр.¹⁰⁶ более детально, чем Фрай, изучили перегруппировки тетраметилдисициклобутана под действием галогенидов алюминия. Авторы¹⁰⁶ отмечают, что Me_4C_6 не образуется при действии эквимольного количества AlCl_3 при 20°; для этого требуются более жесткие условия (AlBr_3 , 70°).



Выход Me_4C_6 на основании приведенных в¹⁰⁶ данных составляет ~5%.

Каталитические перегруппировки дисилилметиленовых соединений $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_n$ ($n=2\div 11$) исследовали также Миронов и сотр.¹⁰⁷. Установлено, что из смеси олигомеров ($n \approx 11$) можно получить тетрасилаадамантаны с выходом не более 4%. Указанная смесь олигомеров легко образуется при обработке $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ натрием¹⁰⁸ или магнием¹⁰⁹.

Если для синтеза силаадамантанов использовать силметиленовые соединения с Si—Cl-связями, реакцию с хлористым алюминием приходится проводить в более жестких условиях. Например, взаимодействие $(\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2)_2\text{SiCl}_2$ с хлористым алюминием начинается лишь при 200°. Легкокипящие продукты перегруппировки состоят из триметилхлорсилана и диметилдихлорсилана (1:2), однако выход выделенных в результате реакции тетрасилаадамантанов составляет всего ~0,3%



Аналогичные результаты получены и при проведении указанной реакции в проточной системе в газовой фазе. Исходный хлорид совместно с хлористым водородом пропускали над алюминиевой стружкой при 500—600°. Выход силаадамантанов составил ~1% на невозвращенный хлорметилсилан¹⁰⁷. Одной из причин низкого выхода продуктов, как было показано экспериментально, является разрушение молекулярного скелета метилхлорсилаадамантанов под действием хлористого алюминия в жестких условиях.

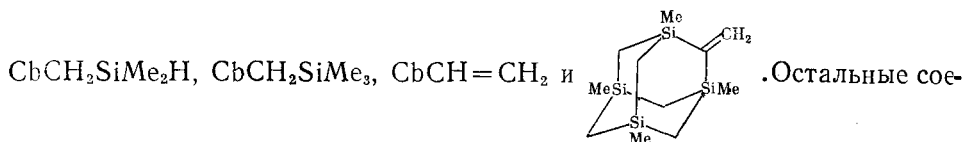
В качестве сырья для получения хлорзамещенных карборунданов можно использовать и низшие метилхлорсиланы. Известно, например, что первый представитель класса 1,3,5,7-тетрасилаадамантанов был получен Смитом и Кларком в 1961 г.¹¹⁰ в результате случайного перегрева до 500° автоклава со смесью триметилхлорсилана, четыреххлористого кремния и хлористого алюминия. Наряду с шести- и восьмичленными

силметиленовыми циклами был выделен и тетрачлоркарборундан (CбCl_4) с выходом 0,1%. Вещество не было получено в аналитически чистом виде, однако четко охарактеризовано с помощью ИК- и ПМР-спектров и путем определения молекулярного веса.

Значительно позднее Клосовски и Барри¹¹¹ получили патент на метод синтеза силаадамантанов, весьма сходный с методом Смита и Кларка. Эти соединения получают на основе метилгалогенсиланов $\text{Me}_n\text{SiX}_{4-n}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; n=1-4$) при $350-450^\circ$ и давлении 70—176 ат. В качестве катализатора используется смесь галогенида алюминия (2,5—15%), кремния и (или) алюминия (2,5—50% от веса реагентов) для связывания кислоты (вероятно, HCl). В приведенных примерах из Me_3SiCl получена смесь $\text{Me}_2\text{CбCl}_2$ и MeCбCl_3 , а Me_2SiCl_2 дал в основном CбCl_4 . Суммарные выходы (по нашим расчетам на основании данных патента) составляют ~13—18%.

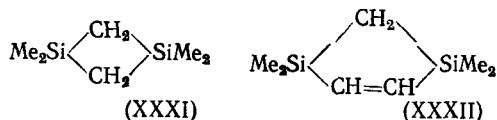
Таким образом, метод Фрая дает наилучшие результаты с низкомолекулярными, полностью метилированными силметиленовыми соединениями, являющимися как раз наименее доступными из всех силкарбанов. Силметиленовые соединения с SiCl_2 - или SiCl_3 -группами, легко получаемые прямым синтезом на основе хлорметилсиланов $\text{ClCH}_2\text{SiRR}'$, по-видимому малоприспособны для синтеза силаадамантанов. Низшие же метилхлорсиланы превращаются в карборунданы лишь в очень жестких условиях и с низкими выходами.

Существует и другой метод синтеза тетрасилаадамантанов — пиролитический. Так, тетраметильное производное $\text{Me}_4\text{Cб}$ впервые обнаружено¹¹² в продуктах пиролиза тетраметилсилана, проведенного при 700° . В последующие годы Фриц и сотр. проводили трудоемкую и кропотливую работу по разделению очень сложных смесей, образующихся при пиролизе Me_4Si ¹¹³⁻¹¹⁵, MeSiCl_3 ¹¹⁶, Me_2SiCl_2 ¹¹⁷. Авторы опубликовали несколько больших итоговых статей и три обзора, подробно описывающих использованные методы разделения и идентификации продуктов пиролиза^{64, 95, 118-121}. Указывается, что наиболее приемлемым способом фракционирования силаадамантановых смесей является адсорбционная хроматография^{104, 118}. Изучение пиролиза тетраметилсилана привело к следующим результатам: низкомолекулярная фракция реакционной смеси состояла из 39 веществ, содержащих от одного до трех атомов кремния в молекуле, а также и $\text{Me}_4\text{Cб}$ в количестве 12% от пиролизата, что соответствует выходу 3%¹¹⁵. В высокомолекулярной фракции (Si_4-Si_8) удалось идентифицировать¹¹⁸ ~60% соединений, среди которых снова имеется $\text{Me}_4\text{Cб}$ и несколько его аналогов ($\text{Me}_3\text{CбH}$, $\text{Me}_2\text{CбH}_2$,



динения—сложные полициклические системы силаадамантанового типа, описанные ниже (см. стр. 509).

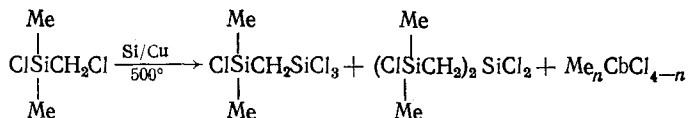
Фриц установил¹¹⁵, что $\text{Me}_4\text{Cб}$ образуется при пиролизе не только тетраметилсилана, но и других соединений, например гетероциклов (XXXI) при 480° и (XXXII) при $500-520^\circ$:



По мнению авторов, образование $\text{Me}_4\text{C}_6\text{b}$ протекает по многоступенчатому радикальному механизму¹¹⁵.

Пиролиз триметилхлорсилана приводит к смеси всех четырех возможных хлорпроизводных силаадамантиана: C_6bCl_4 , MeC_6bCl_3 , $\text{Me}_2\text{C}_6\text{bCl}_2$ и $\text{Me}_3\text{C}_6\text{bCl}$ в отношении 170:16:3:1¹¹⁷. Вещества были охарактеризованы с помощью спектров ПМР и масс-спектрометрии.

Наконец, недавно обнаружен еще один путь получения силаадамантианов. В процессе изучения реакций прямого синтеза силкарбанов на основе α -хлорметилсиланов, например (хлорметил)диметилхлорсилана¹²²



было установлено, что наряду с указанными продуктами всегда образуются более высококипящие соединения, а также неперегоняемый полимерный остаток. Если исходный силан пропускают над смесью порошков кремния и меди при 500°, из кубовых остатков синтеза выпадает кристаллический осадок, состоящий из $\text{Me}_3\text{C}_6\text{bCl}$, $\text{Me}_2\text{C}_6\text{bCl}$ и MeC_6bCl_3 с преобладанием дихлорида. Суммарный выход силаадамантианов ~0,3% на пропущенный хлорметилсилан¹⁰⁷.

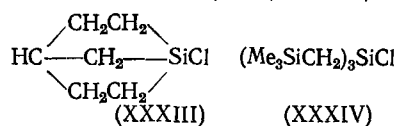
б) Химические свойства карборунданов

1,3,5,7-Тетрасилаадамантианы привлекли пристальное внимание исследователей, которые занимаются проблемами стереохимии и механизмов реакций, протекающих у атома кремния как реакционного центра. Молекулы карборунданов включают четыре атома кремния, расположенных «во главе моста». Система является жесткой, свободной от угловых и конформационных напряжений. Такие структуры, по Соммеру¹²³, должны быть весьма инертны в реакциях нуклеофильного замещения, так как механизм с обращением конфигурации не может иметь места, а с сохранением конфигурации должен затрудняться жестким характером циклической системы.

Первые результаты изучения реакционной способности карборунданов, казалось бы, подтвердили это предположение, Смит и Кларк¹¹⁰ отметили необычайную стойкость C_6bCl_4 к действию воды и метилмагнийхлорида. Моногалогениды $\text{Me}_3\text{C}_6\text{bX}$ также оказались устойчивы к гидролизу¹²⁴. Реакция $\text{Me}_3\text{C}_6\text{bBr}$ с водным ацетоном проходит в течение 9 дней, монохлорид $\text{Me}_3\text{C}_6\text{bCl}$ гидролизует лишь щелочью. Бромид с трудом восстанавливается литийалюминийгидридом, аналогичная реакция с хлоридом проходит лишь на 10%¹²⁴. Оказалось, что MeC_6bCl_3 и C_6bCl_4 восстанавливаются смесью $\text{LiH}-\text{LiAlH}_4$ лишь частично¹¹⁷, а моно- и дихлорид не реагируют вообще. Установлено, однако, что $\text{Me}_3\text{C}_6\text{bCl}$ вступает в реакцию с литиевыми производными диалкиламинов и диметиламиноэтанола. Следует особо отметить тот факт, что полученные производные, имеющие в молекуле связи $\text{Si}-\text{N}$ или $\text{Si}-\text{O}$, обычно гидролитически неустойчивые, в данном случае не гидролизировались даже соляной кислотой¹²⁴.

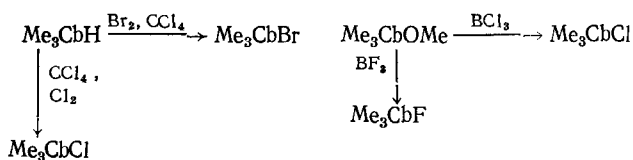
Вскоре после опубликования указанных работ появилась статья Хомера и Соммера¹²⁵, авторы которой утверждали, что полученные ими результаты резко противоречат сложившемуся уже мнению о пониженной активности силаадамантиановой системы по отношению к нуклеофильным агентам. Действительно, с высокими выходами (86—90%)

были получены Me_3CbOMe и Me_3CbF (см. схему 12). Оказалось возможным и алкилирование Me_3CbX фенил- и метиллитием (правда, в последнем случае необходимо присутствие активирующего метиллитий тетраметилэтилендиамина). Кроме того, Me_3CbOMe легко восстанавливался диизобутиллалюминийгидридом в эфире, в то время как его ациклический аналог $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{SiOMe}$ реагировал в 100 раз медленнее¹²⁵. Следует отметить, что все эти реакции с нуклеофильными агентами ранее были изучены Соммером и сотр. на примере ациклических, оптически активных соединений кремния. Результаты изучения стереохимии и механизма этих реакций обобщены в книге¹²³ и обзоре¹²⁶. Использование накопленного в этой области материала позволило авторам работы¹²⁵ сделать некоторые предположения о механизме взаимодействия силаадамантанов с нуклеофильными агентами. Впоследствии эти реакции были изучены авторами более тщательно; реакционная способность силаадамантановой системы сравнивалась с таковой для двух модельных соединений (XXXIII) и (XXXIV)¹²⁷.



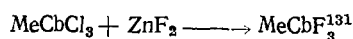
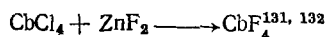
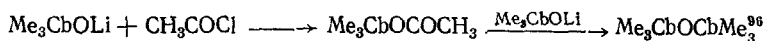
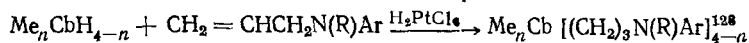
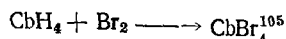
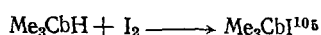
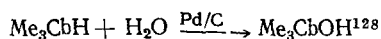
Авторы пришли к выводу, что полученные ими результаты лучше всего объясняются взаимодействием Me_3CbX с изученными нуклеофилами по $\text{S}_\text{N}2$ —Si-механизму, предполагающему значительное участие d -орбиталей кремния и протекающему с сохранением конфигурации. Реакция же восстановления $\text{Me}_3\text{CbOCH}_3$ диизобутиллалюминийгидридом протекает, вероятно, по механизму $\text{S}_\text{N}1$ —Si через четырехцентровое переходное состояние¹²⁷. Все известные в настоящее время реакции нуклеофильного замещения тетрасилаадамантанов обобщены на схеме 12: (XXXVI), (XXXVII)¹²⁴, (XXXVIII)^{124, 128}, (XXXV)^{125, 127}, (XXXIX)^{105, 125, 127}, (XL)^{124, 127}, (XLI)—(XLII)^{125, 127}.

Хомер и Соммер установили¹²⁹, что и с некоторыми электрофильными реагентами тетрасилаадамантаны так же реагируют достаточно активно. Например, галогенирование Me_3CbH быстро протекает на холоду при рассеянном свете, взаимодействие метоксипроизводного с BCl_3 проходит мгновенно:



Ранее было показано¹²³, что с ациклическими кремнийорганическими соединениями аналогичные реакции протекают с сохранением конфигурации. Очевидно, что подобному процессу не будет мешать специфическая геометрия силаадамантановой системы. Резкий контраст галогенированию Me_3CbOMe треххлористым бором представляет собой взаимодействие этого силаадамантана с BF_3 , протекающее полностью лишь за 6 дней¹²⁹. Аналогичная реакция ациклических алкоксисиланов сопровождается, по данным Соммера¹²³, обращением конфигурации. Такой механизм невозможен для силаадамантановой системы, поэтому реакция с BF_3 протекает, по предположению авторов¹²⁹, по какому-то иному пути, наименее благоприятному для природы реагента.

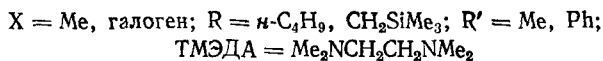
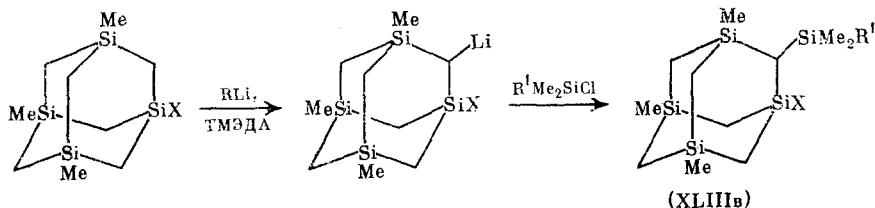
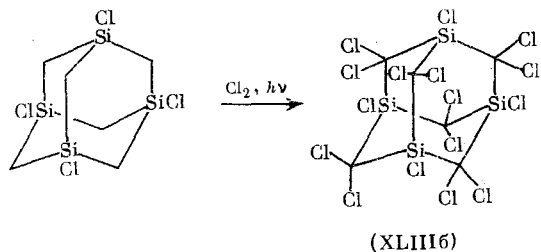
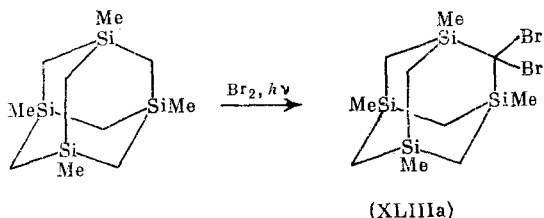
Хомер и Соммер установили¹³⁰, что жесткая геометрия силаадамантанов не затрудняет образования и реакций радикалов, образующихся



Реакции с ZnF_2 , в отличие от фторирования Me_3CbX с помощью четвертичных аммониевых солей (схема 12), проведены в более жестких условиях (отсутствие растворителя, 100—160°).

Недавно Фриц и сотр.^{105, 131} обнаружили новое свойство карборундов — способность к галогенированию и металлизации по углеродному атому ядра (схема 13; XLIIIa)¹⁰⁵, (XLIIIб)¹³¹, (XLIIIв)¹⁰⁵

Схема 13



В последнее соединение (XLIIIв), $\text{R}' = \text{Me}$) с помощью бутиллития были последовательно введены еще две триметилсилильные группы¹⁰⁵.

Таким образом, геометрия относительно жесткого основного состояния тетрасилаадамантовой системы не препятствует реакциям с ра-

дикальными и большинством нуклеофильных и электрофильных реагентов и позволяет синтезировать различные производные тетрасилаадамантанов. Химические свойства силаадамантанов обсуждаются в обзоре Фрая⁹⁶, суммирующем в основном результаты собственных работ автора и соотр. Однако основное внимание в обзоре⁹⁶ уделено механизму перегруппировки силметиленовых соединений в тетрасилаадамантаны под действием AlX_3 , а также проблеме «оксасилаадамантана» (см. стр. 510).

в) Физические свойства карборунданов

1,3,5,7-Тетраметил-1,3,5,7-тетрасилаадамантан и его галогенпроизводных $Me_nC_bX_{4-n}$ — бесцветные кристаллические, легко сублимирующие соединения с острым запахом. Несмотря на большой молекулярный вес и нередко очень высокие температуры плавления, большинство силаадамантановых соединений можно анализировать методом газожидкостной хроматографии. Фриц¹²¹ отмечает и высокую термостабильность Me_4C_b : при 520—540° это вещество остается неизменным в течение 37 час.

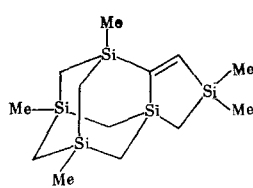
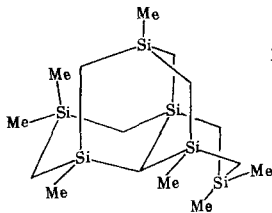
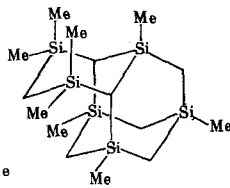
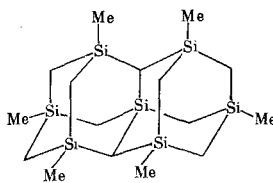
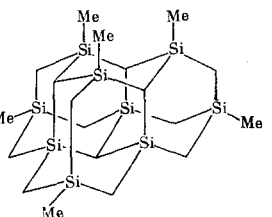
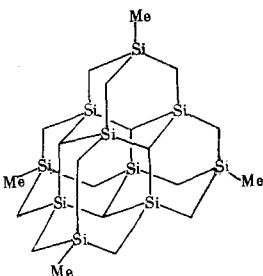
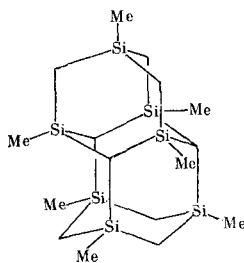
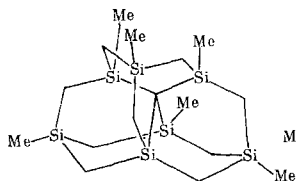
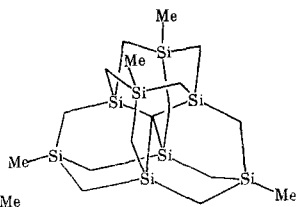
Для изучения особенностей строения силаадамантанов применялись различные физико-химические методы. Рентгеноструктурным анализом Me_4C_b ¹³³ показано, что средняя длина связи Si—C в группировках Si—CH₃ и Si—CH₂ составляет соответственно 1,889 и 1,866 Å, что лежит в обычных пределах для связи кремний—углерод в органических соединениях кремния. Аналогичное исследование Me_3C_bBr ^{134, 135} привело к следующим результатам: длины связей Si—C равны $(1,84—1,90) \pm \pm 0,02$ Å, длина связи Si—Br равна $2,15 \pm 0,01$ Å. Квантовохимический расчет геометрических параметров молекулы Me_4C_b проведен в работе¹³⁶.

Фотоэлектронные спектры соединений C_bX_4 ($X=Me, H, F, Cl$) изучены в работах^{137, 138}. Найдено, что молекулы силаадамантанов, как и молекулы адамантана и уротропина, не вполне свободны от напряжения, что связано с трансаннулярным SiC—SiC— и CH₂—CH₂-взаимодействием. Однако оно в 2—3 раза слабее, чем в адамантане, из-за большей длины связи Si—C по сравнению с C—C. Изменения в спектрах в ряду кремнийорганических соединений вызваны влиянием индуктивного эффекта заместителя. Не обнаружено какого-либо влияния $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействия на фотоэлектронные спектры силаадамантанов.

Исследование ИК-^{119, 124, 127}, ПМР-^{103, 105, 110, 115, 118, 124, 127, 131, 132, 139} и масс-спектров^{103, 105, 117, 124, 127, 131} проводились в основном с целью идентификации полученных соединений. Однако имеется работа, специально посвященная колебательным спектрам 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрасилаадамантана¹⁴⁰, автор которой провел отнесение наблюдающихся полос по типам колебаний и выполнил ряд расчетов. Полученные значения силовых постоянных сопоставлены с данными для других кремнийорганических соединений.

Наиболее подробно изучался масс-спектр C_bCl_4 ¹⁴¹, показавший наличие интенсивного пика $(M-15)^+$. Появление этого иона, как отмечают авторы, связано вероятно с какими-то сложными перегруппировками скелета, требующими разрыва не менее трех связей.

Интересные результаты получены при определении основности $Me_3C_bNET_2$ в водной среде и сравнении ее величины с основностью других органических аминов¹⁴². Это удалось сделать впервые благодаря гидролитической устойчивости связи Si—N в изученном силилаmine. Оказалось, что основность силиламина $Me_3C_bNET_2$ сильно понижена по


 $\text{Si}_5\text{C}_{13}\text{H}_{28}$
(XLIV)

 $\text{Si}_6\text{C}_{15}\text{H}_{36}$
(XLV)

 $\text{Si}_6\text{C}_{15}\text{H}_{36}$
(XLVI)

 $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$
(XLVII)

 $\text{Si}_9\text{C}_{19}\text{H}_{40}$
(XLVIII)

 $\text{Si}_{10}\text{C}_{20}\text{H}_{40}$
(XLIX)

 $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$
(L)

 $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$
(LI)

 $\text{Si}_8\text{C}_{17}\text{H}_{36}$
(LII)

Соединения (XLIV)–(XLVII), (L)–(LII) — по данным работы ¹¹⁸, (XLVIII), (XLIX) — по ¹¹³

сравнению с триэтиламином и 1-аминоадамантаном. Авторы ¹⁴² отмечают, что подобное понижение основности силиламинов по сравнению с органическими аналогами обычно объясняют наличием в первых d_π – p_π -связывания в основном состоянии, однако нельзя исключить и явление, сформулированное Полингом как правило соседнего заряда. В этой же работе показано, что в молекулах силаадамантанов не существует заметного 1,3-(d – d)-взаимодействия в возбужденном состоянии, возможность которого для соединений с группировкой $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ предполагалась ранее. Подтверждением этому служат результаты изучения УФ-спектров $\text{PhC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ и $\text{Ph}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2$; обе фенильные группы в последнем соединении оказались электронно-изолированными, что говорит об отсутствии 1,3 (d – d)-взаимодействия в силаадамантановом ядре ¹⁴².

г) Применение карборунданов

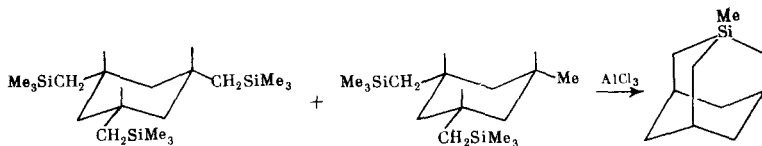
В патентах ¹⁰⁴, ¹¹¹ рекомендуется применять смеси $\text{Me}_n\text{C}_b\text{X}_{4-n}$ в качестве отпугивающих средств (репеллентов) против москитов. Азотсодержащие тетрасилаадамантаны предложено использовать как эмульгирующие добавки ¹²⁸.

2. Высшие гомологи карборундана

Ряд высших гомологов Me_4C_b впервые получен Фрицем из продуктов пиролиза тетраметилсилана^{113, 114, 118}. В зависимости от деталей пространственного строения автор разделил эти вещества на два класса — «карборунданы» и «силаскафаны». Последнее название применяется Фрицем для обозначения полициклических соединений неизвестного ранее класса, содержащего наряду с шестичленными кольцами в форме «кресла» одно или более колец в форме «ванны», или «лодки»¹⁴³. Из группы соединений (XLIV) — (XLIX) первого типа (см. рисунок) наиболее полно охарактеризовано вещество (XLVII), для которого приводятся температура плавления и данные масс-спектра^{113, 114}, а также подробно изучены ПМР-¹¹⁴ и фотоэлектронный спектры¹³⁸. Силаскафаны (L) — (LII) охарактеризованы температурами плавления, данными ПМР- и масс-спектров¹⁴³. Проведен рентгеноструктурный анализ соединения (LII)¹⁴⁴.

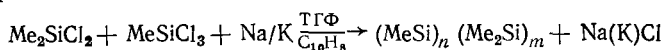
3. Другие классы силаадамантанов

Недавно синтезировано соединение с одним атомом кремния в адамантановом ядре¹⁴⁵:

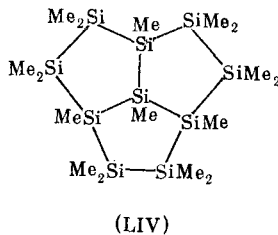
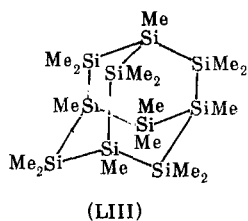


Структура 1-метил-1-силаадамантана установлена методом дифракции электронов в газовой фазе¹⁴⁶.

К классу силаадамантанов относится и группа адамантаноподобных соединений, скелет которых состоит либо только из атомов кремния, либо из атомов кремния и других атомов (например, кислорода, серы, селена или фосфора). Соединение состава $\text{Si}_{10}\text{Me}_{16}$ представляет интерес, как возможный структурный аналог адамантана, у которого весь скелет состоит из атомов кремния. Это соединение синтезировано в работах^{147, 148} наряду с другими бициклическими и клеточными соединениями по реакции:



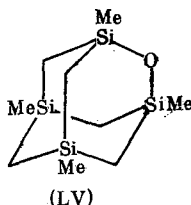
На основании данных масс-, ЯМР- и ИК-спектров было установлено, что соединение состоит из смеси двух предполагаемых структурных форм (LIII) и (LIV) в соотношении 3 : 1; температура плавления смеси выше 360°C .



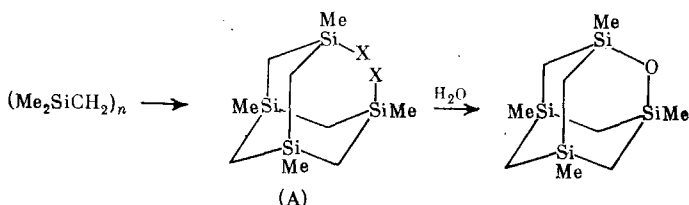
Однако сделать окончательно вывод о структуре $\text{Si}_{10}\text{Me}_{16}$ можно будет

только после более тщательных исследований и проведения рентгено-структурного анализа.

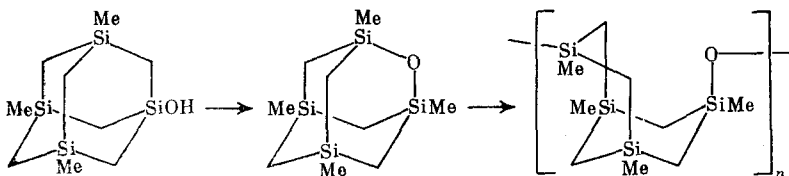
В настоящее время получены силаладамантаны, в которых один или несколько атомов углерода замещены на атомы кислорода, серы, селена и фосфора. Одно из таких соединений, 1,3,5,7-тетрасила-8-оксаадамантан (LV), выделено Фрицем^{112, 118} из продуктов пиролиза тетраметилсилана и охарактеризовано масс- и ПМР-спектрами.



Это же соединение, а также его хлор- и бромпроизводные синтезировал Клосовски¹⁴⁹, использовавший для их получения метод Фрая¹⁰⁴ — каталитическую перегруппировку кремнийметиленовых производных типа $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_n$ ($n \geq 2$) и $(\text{Me}_2\text{XSi})_2\text{CH}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Me}$) в присутствии галогенида алюминия. В работе¹⁴⁹, а также в обзоре Фрая⁹⁶ указывается, что в некоторых случаях (не уточняется, в каких именно) реакционная смесь после перегруппировки содержит побочный продукт предпологаемого строения А, который после гидролиза приводит к оксасилаладамантанам:



По мнению Фрая⁹⁶, в некоторых случаях оксасилаладамантаны могут возникать и в результате перегруппировки $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$:

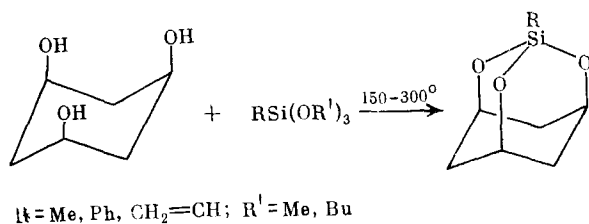


Попытки автора⁹⁶ получить силанол $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ нагреванием $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2\text{HCl}$ в сильноокислой среде привели к полимерному продукту, образовавшемуся, возможно, в результате приведенных выше реакций⁹⁶.

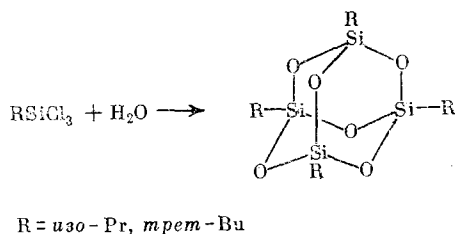
Клосовски¹⁴⁹ утверждает, что содержание тетрасилаоксаадамантанов в смеси можно повысить, если реакцию проводить в присутствии галогенирующих агентов типа MeCOX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $\text{Me}_n\text{SiX}_{4-n}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, n = 1-3$). Предполагается, что эти добавки увеличивают выход продуктов (А) и приводят к оксасилаладамантанам, в которых один

из заместителей у атома кремния — хлор или бром. Авторы отмечают, что в отличие от строения обычных тетрасилаадамантанов структура силоксоадамантанов, по-видимому, не свободна от напряжения, так как частота колебания связи Si—O—Si заметно понижена. Весьма вероятно, что такая структура будет легко полимеризоваться с раскрытием цикла^{98, 149}.

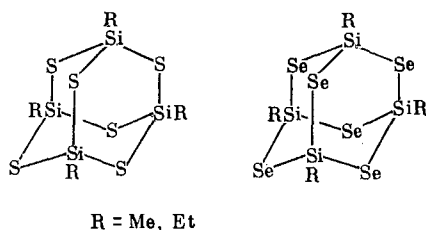
Описан способ получения 3-замещенных 2,4,10-триокса-3-силаадамантанов^{150, 151}, заключающийся во взаимодействии *цис*-флюороглицита с триалкоксисиланами в присутствии триэтиламина при нагревании.



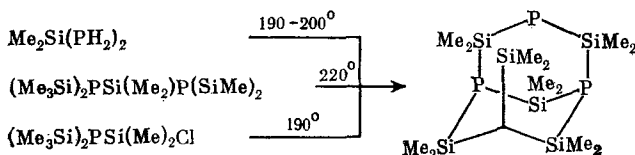
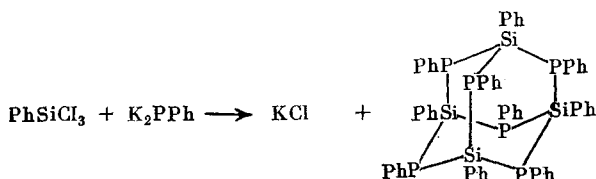
Адамантаны чисто силоксанового типа получены гидролизом *трет*-бутил- и изопропилтрихлорсиланов¹⁵²; благодаря повышенной летучести эти соединения были выделены возгонкой из твердых полимерных продуктов гидролиза. Состав и строение установлены по данным элементного анализа и определению молекулярного веса (криоскопически).



Аналогичные тетрасилатио- и тетрасиласеленоадамантаны получены в жестких условиях исходя из алкилсиланов или алкилтрихлорсиланов и соответственно сероводорода или селеноводорода¹⁵³, а также из фенилсилана и серы¹⁵⁴.

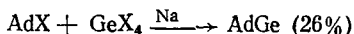


Изучена кристаллическая и молекулярная структура метильного производного $(\text{MeSi})_4\text{S}_6$ ^{155, 156}. Соединения с кремнефосфорным адамантановым ядром получены^{157, 158} по реакциям:



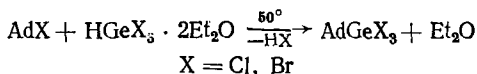
IV. ГЕРМИЛ- И ГЕРМААДАМАНТАНЫ

Первый представитель гермиладамантанов был получен в 1973 г.¹⁹



Однако реакция Вюрца, успешно использованная в этом случае, оказалась малоприменимой для получения других гермиладамантанов.

В 1974 г. была обнаружена^{87, 159} неожиданно легко протекающая реакция конденсации 1-галогенадамантанов с эфирами тригалогенгерманий:

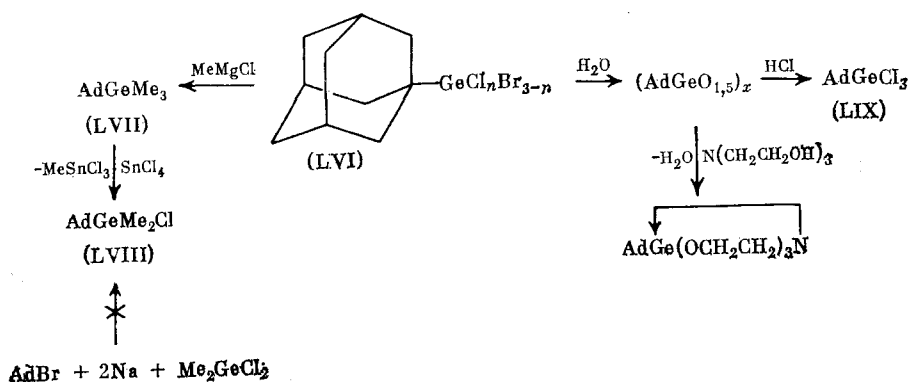


В отличие от реакции конденсации с ациклическими третичными галогенидами взаимодействие эфиров с 1-галогенадамантанами протекает медленно, при длительном кипячении реакционной смеси. Это обстоятельство — причина низкого выхода 1-трибромгермиладамантана, так как эфир HGeBr_3 при длительном нагревании разлагается на этанол и $\text{C}_2\text{H}_5\text{GeBr}_3$. Использование более устойчивого эфира HGeCl_3 приводит к высокому выходу продукта (75%). При взаимодействии эфира HGeCl_3 с 1-бромадамантаном с выходом ~70% образуется смесь хлор(бром)гермиладамантанов $\text{AdGeCl}_n\text{Br}_{3-n}$ ($n=0-3$). При замене в этой реакции эфира трихлоргермания на его аминат $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HGeCl}_3$ наблюдается резкое падение выхода (до 10%) при той же длительности и температуре реакции^{87, 159}.

Осуществлены некоторые превращения тригалогенгермиладамантанов (схема 14).

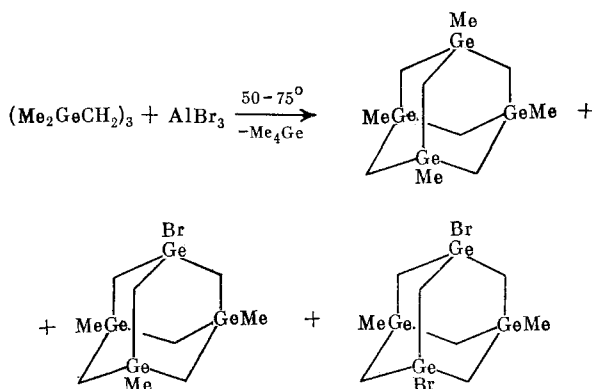
Оказалось⁸⁷, что присутствие адамантильного радикала не вносит существенных изменений в химическое поведение функциональных групп, связанных с атомом германия. Следует лишь отметить необычно медленное и неполное протекание реакции образования 1-адамантилгерматрана по сравнению с получением аналогичным методом алкил- и фенилгерматранов¹⁶⁰. Реакция между (LVII) и SnCl_4 проходит весьма селективно, в относительно мягких условиях, и приводит к отщеплению не адамантильного, а метильного радикала. Таким образом, соединения со связью Ad-Sn получить не удалось. При получении соединения (LVIII) независимым синтезом по реакции Вюрца в основном наблюдалось восстановление бромадамантана в адамантан. Следы (LVIII) обнаружены лишь хроматографически.

Схема 14



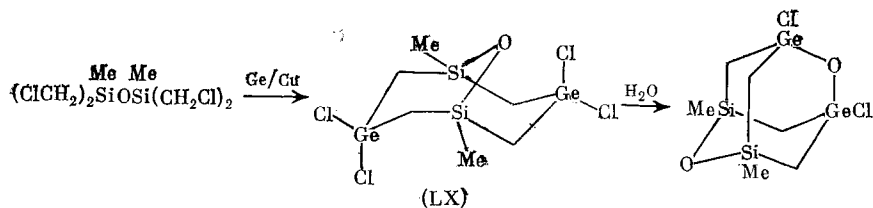
Строение полученных гермиладамантанов изучено методом ЯМР⁸⁷. Поскольку протонный спектр адамантановой группы крайне сложен и не поддается расшифровке, для исследования соединений (LVI)—(LIX) была использована спектроскопия ЯМР ¹³C.

Первые представители 1,3,5,7-тетрагермаадамантанов получены методом, аналогичным методу синтеза карборунданов^{161, 162}:



Установлено, что при увеличении температуры и длительности реакции образуется почти исключительно монобромид с небольшой примесью дибрида. При использовании в качестве исходного соединения бис(триметилгермил)метана продуктом реакции оказалась смесь всех трех гермаадамантанов.

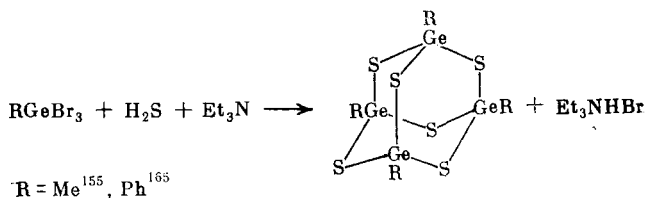
Имеются сообщения¹⁶²⁻¹⁶⁴ о попытках синтеза смешанного силагермаоксаадамантана:



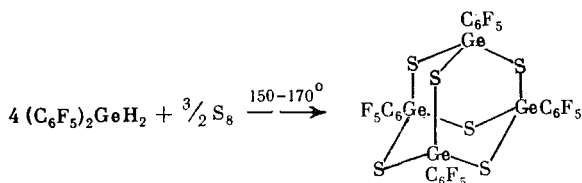
Однако продукты, полученные на последней стадии реакции, содержали лишь следы искомого соединения, обнаруженные масс-спектропически. Это вероятно связано с неблагоприятной для замыкания про-

пространственной структурой промежуточного бициклического соединения (LX), имеющего в кристаллическом состоянии конформацию «кресло-ванна»¹⁶⁴.

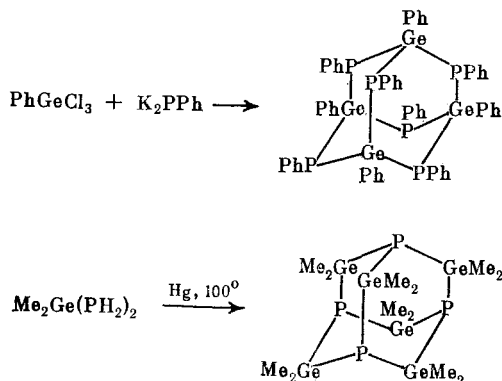
Серусодержащие гермаадаманты получены по реакции:



Адамантаноподобное строение выделенных высокоплавких кристаллических продуктов доказано данными масс-, ИК- и ПМР-спектров, а также рентгеноструктурного анализа^{155, 165}. Аналогичное производное синтезировано в работе¹⁶⁶:

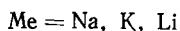
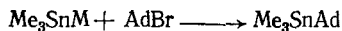


Получено два различных фосфорсодержащих гермаадамантана^{157, 167}:



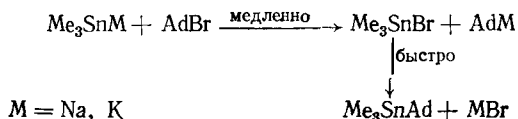
V. СТАННИЛ- И СТАННААДАМАНТАНЫ

Впервые адамантильное производное олова было получено одновременно двумя группами исследователей^{168, 169}, изучавших стереохимию взаимодействия Me_3Sn^- -анионов с различными органогалогенидами:



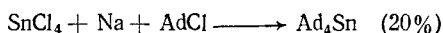
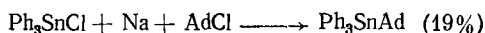
В работе¹⁶⁹, кроме того, утверждалось, что не только 1-, но и 2-бромадамantan легко образует в аналогичных условиях соответствующий адамантилтриметилстаннан. Очевидно, что в случае пространственно жесткого 1-адамантильного радикала указанная реакция протекает с сохранением конфигурации. Для объяснения этого факта предложен

двухстадийный механизм реакции ^{168, 169}:



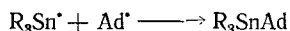
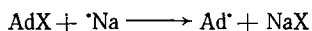
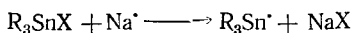
$\text{M} = \text{Na}, \text{K}$

По мнению авторов работы ¹⁶⁸, в данном случае происходит нуклеофильное $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещение у галогена. Позднее с помощью аналогичной реакции Робертс ¹⁹ повторил синтез Me_3SnAd . Других производных (Me_2SnAd_2 , Ph_2SnAd_2) этим методом получить не удалось, но успешно была использована реакция Вюрца ¹⁹:



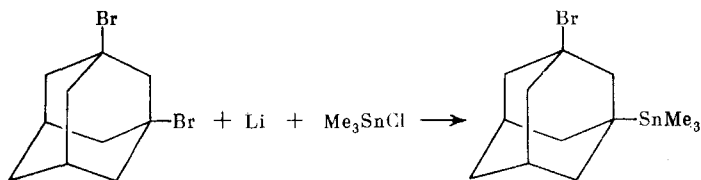
Полученные соединения подробно охарактеризованы с помощью элементного анализа, температур плавления, спектров ИК- и ЯМР.

По предположению автора ¹⁹, реакция Вюрца протекает в данном случае радикальным путем, включающим перенос электрона от натрия к R_3SnX и AdX :

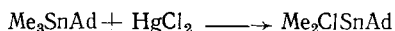


В ¹⁹ указано, что процесс сопровождается побочными реакциями сдвигания радикалов с образованием Ad_2 и R_3SnSnR_3 . Попытки синтеза 1-адамантилтрихлорстаннана при кипячении в диглиме 1-хлорадамантиана и SnCl_4 (как с добавлением, так и без добавления катализаторов — солей аминов) не увенчались успехом: наблюдалось преимущественно восстановление хлорадамантиана в адамантан ⁸⁷.

Синтезирован и 1-триметилстаннил-3-бромадамантиан ¹⁷⁰:



В работах ^{19, 171} изучены некоторые химические свойства адамантилпроизводных олова, в основном в реакциях с электрофильными реагентами. Тетраадамантановое соединение оказалось чрезвычайно инертным в отношении действия брома и HgCl_2 . Однако эти же реагенты активно взаимодействуют с моноадамантилпроизводными:

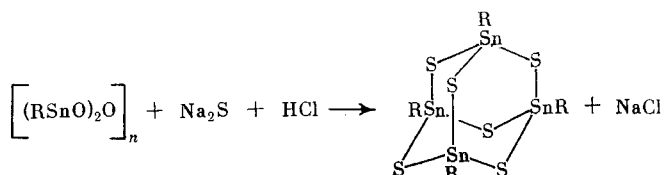


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

Трифениладамантилово реагирует с бромом исключительно в направлении разрыва связи олово — фенил.

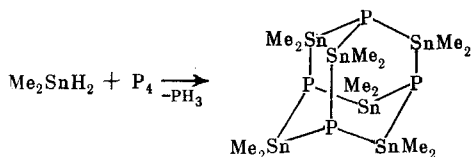
Физические свойства адамантилзамещенных станнанов изучены пока недостаточно. В работе Робертса ¹⁹ приведены длины волн полос погло-

щения в ИК-спектрах для Me_3SnAd и Ph_3SnAd , а также данные по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C полученных соединений (там же обсуждены некоторые особенности протонных спектров). Получено и несколько адамантоподобных серусодержащих соединений олова. Комура и Окава¹⁷² исследовали реакции между метил-, *n*-пропил-, *n*-бутилоловооксидами и сульфидами натрия в соляной кислоте. В случае *n*-бутилового соединения получен продукт, растворимый в бензоле, что позволило определить его молекулярный вес и изучить некоторые химические свойства.

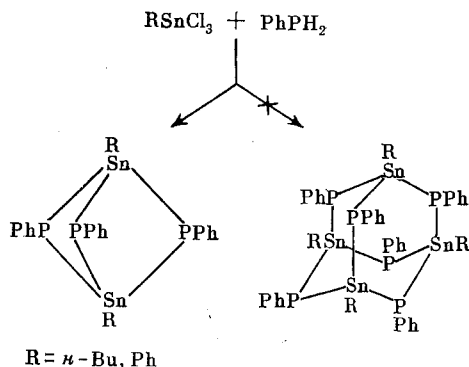


Позднее это соединение было предложено для стабилизации ПХВ¹⁷³. Аналогично построенное метильное производное ($\text{R}=\text{Me}$) получено из MeSnCl_2 и Na_2S ¹⁷⁴. Однако адамантоподобное строение полученного соединения установлено методом рентгеноструктурного анализа значительно позднее¹⁷⁵.

Селен- и теллурсодержащие станнаадамантаны $\text{Me}_4\text{Sn}_4\text{X}_8$ ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$), структура которых подтверждена данными ИК-, ЯМР-спектров и рентгеноструктурного анализа, синтезированы из MeSnBr_3 и NaHX ¹⁷⁶. Недавно получен оригинальный гекса(диметилолово)тетрафосфид¹⁷⁷:



Следует отметить, что попытка получения другого фосфорсодержащего станнаадамантана оказалась неудачной¹⁵⁵, хотя аналогичные реакции с кремний- и германийорганическими соединениями привели к продуктам адамантового строения:



* *
*

За время подготовки рукописи к печати появились новые сообщения по химии кремнийадамантанов. Из новых синтезов силилаадамантанов следует отметить вовлечение в реакцию Фриделя — Крафтса дигалогенадамантанов и арилсиланов^{178, 179}, а также взаимодействие адамантана с метилхлорсиланом под действием лития¹⁸⁰. Получены полимеры с использованием силilizамещенных адамантанов, которые обладают повышенной термо- и радиационной стойкостью¹⁸¹. Методом газовой электронографии установлена структура 1-метил-1-силаадамантана^{182, 183}. Продолжаются исследования оловозамещенных адамантанов: совершенствуются методы синтеза, изучаются физико-химические свойства (спектры ЯМР ¹³C) и химическое поведение этих соединений¹⁸⁴.

Недавно в литературе стали появляться сообщения о создании нового неорганического высокопрочного волокна из карбида кремния, пригодного для создания разнообразных композиционных материалов^{185, 186}. Технология получения этого волокна заключается в прядении нитей из полимерного кремнийорганического продукта, не содержащего кислорода, и последующем его термическом карборундировании

187—189

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Stetter, *Angew. Chem.*, **66**, 217 (1954).
2. H. Stetter, *Angew. Chem.*, **74**, 361 (1962).
3. R. Fort, P. Schleyer, *Chem. Rev.*, **64**, 277 (1964).
4. С. Ланда, *Нефтехимия*, **7**, 476 (1967).
5. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **1967**, № 12, 77.
6. R. Fort, P. Schleyer, *Advances in Alicyclic Chemistry*, Acad. Press, N. Y.—London, 1966.
7. G. Gelbard, *Ann. Chim.*, **4**, 331 (1969).
8. В. В. Севостьянова, М. М. Краюшкин, А. Г. Юрченко, *Успехи химии*, **39**, 1721 (1970).
9. R. C. Bingham, P. Schleyer, *18 Fortschritte der chemischen Forschung Topics in Current Chemistry*, Berlin — Heidelberg — N. Y., 1971.
10. Т. Сасаки, Кагаку но рёнки, **25**, № 9, 27 (1971) (пер. с японск. № Ц-36134, Всесоюзный центр переводов).
11. Н. В. Аверина, Н. С. Зефиров, *Успехи химии*, **45**, 1077 (1976).
12. Z. Kačka, V. Galik, *Chem. listy*, **1978**, 509.
13. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Н. С. Федотов, Г. Е. Эверт, Адамантановые структуры в химии кремния, германия и олова, НИИТЭХИМ, М., 1976.
14. В. П. Ущенко, Автореф. канд. дис., Волгоград, 1973.
15. Б. И. Но, С. С. Новиков, Ю. В. Попов, В. П. Ущенко, Функциональные органические соединения и полимеры, Тр. Волгоградского политехн. ин-та, 1973, стр. 63; 1978, стр. 29, 34, 37.
16. Б. И. Но, В. П. Ущенко, А. Л. Шейгеревич, Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Межвузовский сборник, вып. 1—2, Казань, 1972, стр. 37.
17. Б. И. Но, В. П. Ущенко, Ю. В. Попов, С. С. Новиков, Авт. свид. СССР № 405901 (1971); Бюлл. изобр., **1973**, № 45.
18. С. С. Новиков, Б. И. Но, В. П. Ущенко, Тезисы докл. на Украинской респ. конф. «Химия и перспективы применения углеводородов ряда адамантана и родственных соединений», Киев, 1974, стр. 10.
19. R. M. G. Roberts, *J. Organometal. Chem.*, **63**, 159 (1973).
20. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, Г. Е. Голер, см. ¹⁸, стр. 8.
21. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, Н. С. Федотов, Г. Е. Эверт, В. Ф. Миронов, *Ж. общей химии*, **48**, 633 (1978).
22. J. E. Dubois, P. Bauer, G. Molle, J. Daza, *Compt. rend.*, **284C**, 145 (1977).
23. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, Г. Е. Эверт, М. Г. Кузнецова, А. В. Кисин, *Ж. общей химии*, **49**, 361 (1979).
24. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, Г. Е. Эверт, Т. Е. Латышева, Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, Тез. докл. на IV Международ. симп. по химии кремнийорганических соединений, М., 1975, т. 1, ч. 2, стр. 68.

25. Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, Г. М. Кузьмина, Н. С. Федотов, В. Ф. Миронов, Авт. свид. СССР № 518498 (1976); Бюлл. изобр., 1976, № 23.
26. Н. С. Федотов, Г. Е. Эверт, Т. Е. Латышева, В. Ф. Миронов, Тезисы докл. на Всесоюзн. конф. «Химии полиэдранов», Волгоград, 1976, стр. 97.
27. О. Ж. Жебаров, Автореф. канд. дисс. ИОрХ Башк. отд. АН СССР, Уфа, 1978.
28. В. В. Каверин, Автореф. канд. дисс., ИОрХ Башк. отд. АН СССР, Уфа, 1978.
29. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, Т. Е. Латышева, Ж. общей химии, 45, 2109 (1975).
30. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, Г. Е. Голер, Авт. свид. СССР № 386950 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 27.
31. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, Г. Е. Голер, Ж. общ. химии, 42, 1173 (1972).
32. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, Г. Е. Эверт, Т. Е. Латышева, В. Н. Бочкарев, Там же, 44, 561 (1973).
33. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, Г. Е. Эверт, Авт. свид. СССР № 536679 (1966); цит. по¹³.
34. С. С. Новиков, Б. И. Но, Ю. В. Попов, В. В. Сон, С. М. Дедов, см.²⁶, стр. 90.
35. С. С. Новиков, Б. И. Но, Ю. В. Попов, Н. М. Хвоцева, И. С. Григорьева, В. В. Сон, Ж. общ. химии, 17, 1668 (1977).
36. В. В. Сон, Автореф. канд. дисс. Волгоградск. политехн. ин-т, Волгоград, 1978.
37. С. С. Новиков, Б. И. Но, Ю. В. Попов, В. И. Емельянов, В. В. Сон, П. А. Морозов, Ж. общ. химии, 47, 724 (1977).
38. Б. И. Но, Ю. В. Попов, С. С. Новиков, Авт. свид. СССР № 448172, 1974; Бюлл. изобр., 1974, № 40.
39. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, Ж. общ. химии, 42, 166 (1972).
40. К. Ф. Красильникова, Б. И. Но, С. С. Новиков, Ю. В. Попов, В. П. Ущенко, см.¹⁵, 1973, стр. 71.
41. К. Ф. Красильникова, Б. И. Но, С. С. Новиков, Там же, стр. 63.
42. С. С. Новиков, Б. И. Но, Ю. В. Попов, К. Ф. Красильникова, см.¹⁸, стр. 12.
43. Б. И. Но, К. Ф. Красильникова, И. Р. Баранова, С. С. Новиков, см.¹⁵, стр. 94.
44. Б. И. Но, Ю. В. Попов, Л. А. Круглова, С. С. Новиков, Ж. общ. химии, 46, 928 (1976).
45. M. P. Doyle, C. C. McOske, C. T. West, J. Org. Chem., 41, 1393 (1976).
46. W. Adam, J. del Fierro, J. Org. Chem., 43, 1158 (1978).
47. С. С. Новиков, Б. И. Но, Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, см.²⁶, стр. 96.
48. J. Schraml, J. Vcelak, V. Chvalovski, G. Engelhardt, H. Jancke, L. Vodicka, J. Hlavaty, Coll. Czech. Chem. Commun., 43, 3179 (1978).
49. A. H. Alberts, H. Wynberg, J. Strating, Tetrahedron Letters, 1973, 543.
50. Б. И. Но, Ю. В. Попов, С. С. Новиков, Ж. общ. химии, 44, 2359 (1974).
51. Ю. В. Попов, Автореф. канд. дисс., Волгоград, 1975. Волгоград. политехн. ин-т.
52. Б. И. Но, Л. А. Круглова, Ю. В. Попов, С. С. Новиков, Ж. общ. химии, 46, 929 (1976).
53. Б. И. Но, М. Д. Сандигурский, Е. В. Андрианова, см.²⁶, стр. 94.
54. W. Ando, M. Ikeo, A. Sekiguchi, I. Am. Chem. Soc., 100, 3613 (1978).
55. С. С. Новиков, Б. И. Но, Ю. В. Попов, В. В. Сон, см.²⁶, стр. 88.
56. С. С. Новиков, Б. И. Но, В. П. Ущенко, Ж. общ. химии, 45, 2029 (1975).
57. С. С. Новиков, Б. И. Но, В. П. Ущенко, В. С. Николенко, см.²⁶, стр. 92.
58. С. С. Новиков, Б. И. Но, Ю. В. Попов, В. В. Сон, Ж. общ. химии, 46, 2753 (1976).
59. Б. И. Но, В. П. Ущенко, В. С. Николенко, С. С. Новиков, Там же, 47, 2633 (1977).
60. С. С. Новиков, Б. И. Но, Ю. В. Попов, Н. М. Хвоцева, В. В. Сон, Там же, 48, 234 (1978).
61. Б. И. Но, Т. К. Корчагина, А. М. Бескопильный, Ю. В. Попов, С. С. Новиков, Там же, 1669 (1977).
62. С. С. Новиков, Б. И. Но, В. П. Ущенко, Там же, 45, 2029 (1975).
63. Б. И. Но, Ю. В. Попов, С. С. Новиков, К. Ф. Красильникова, Там же, 44, 2358 (1974).
64. С. С. Новиков, Б. И. Но, Ю. В. Попов, К. Ф. Красильникова, см.¹⁸, стр. 12.
65. Б. И. Но, К. Ф. Красильникова, С. С. Новиков, см.¹⁵, стр. 51.
66. С. С. Новиков, Б. И. Но, К. Ф. Красильникова, Г. Н. Зипунникова, см.²⁶, стр. 86.
67. С. С. Новиков, Б. И. Но, К. Ф. Красильникова, В. И. Платонова, см.²⁶, стр. 87.
68. Б. И. Но, К. Ф. Красильникова, см.¹⁵, стр. 43.
69. Б. И. Но, Ю. В. Попов, К. Ф. Красильникова, С. С. Новиков, Авт. свид. СССР № 413134 (1973); Бюлл. изобр., 1974, № 4.
70. Б. И. Но, Ю. В. Попов, Л. Г. Шмелева, Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров (межвузовский сборник), вып. 1—2, Казань, 1972, стр. 71.
71. С. С. Новиков, Б. И. Но, Ю. В. Попов, см.¹⁸, стр. 11.
72. Б. И. Но, Ю. В. Попов, С. С. Новиков, Авт. свид. СССР № 467896; (1973), Бюлл. изобр., 1975, № 15.
73. Б. И. Но, Ю. В. Попов, Л. Г. Косенкова, см.¹⁵, стр. 16.
74. T. Sasaki, A. Usuki, M. Ohno, Tetrahedron Letters, 49, 4925 (1978).

75. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, В. Л. Козликов, Химия гетероцикл. соед., 1968, 354.
76. С. С. Новиков, Б. И. Но, Ю. В. Попов, Н. М. Хвощева, В. В. Сон, Авт. свид. СССР № 652182 (1977); Бюл. изобр., 1979, № 10.
77. А. М. Groult, G. G. Bellman, заявка ФРГ № 2424765 (1974), С. А., 82, 171878 (1975).
78. С. С. Новиков, А. П. Хардин, В. П. Ущенко, А. Д. Ким, см.²⁶, стр. 93.
79. С. С. Новиков, Б. И. Но, В. П. Ущенко, Н. С. Николенко, см.²⁶, стр. 91.
80. С. С. Новиков, А. П. Хардин, В. П. Ущенко, А. Д. Ким, В. К. Брель, см.²⁶, стр. 89.
81. В. П. Ущенко, А. Д. Ким, А. П. Хардин, В. К. Брель, Ж. общ. химии, 46, 2157 (1976).
82. В. П. Ущенко, А. Д. Ким, А. П. Хардин, В. К. Брель, Там же, 47, 1371 (1977).
83. С. С. Новиков, Б. И. Но, В. П. Ущенко, В. С. Николенко, Там же, 47, 231 (1977).
84. В. В. Северный, Н. В. Варламова, Т. Н. Сунеканц, Н. А. Суворовская, Ю. Д. Зюзина, Н. С. Федотов, Г. Е. Эверт, В. Ф. Миронов, Авт. свид. СССР № 535322 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 42.
85. Ю. А. Южелевский, Н. Н. Федосеева, В. П. Милешкевич, В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, Е. А. Галбовский, Г. Е. Эверт, Высокомол. соед., 19, 476 (1977).
86. Г. И. Оленева, М. М. Краюшкин, Б. В. Севостьянова, А. Г. Юрченко, Г. И. Даниленко, Н. О. Черская, С. С. Новиков, Деп. ВИНТИ № 1023—69 (1969).
87. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, А. В. Кисин, в сб. Химия элементоорганических соединений, «Наука», Л., 1976, стр. 33.
88. T. Pehk, E. Lippina, V. V. Sevostjanova, M. M. Krajuschkin, A. J. Tarasova, Org. Magn. Res., 3, 783 (1971).
89. В. М. Кузнецова, А. А. Соколова, Н. С. Федотов, В. Д. Петухов, Г. Е. Эверт, Е. А. Бондаревская, В. Ф. Миронов, см.²⁶, стр. 83.
90. Z. Dolejssek, S. Hala, V. Hanus, S. Landa, Coll. Czech. Chem. Commun., 31, 435 (1966).
91. С. С. Новиков, Б. И. Но, И. А. Новаков, Ю. В. Попов, С. С. Радченко, А. П. Хардин, О. А. Зауэр, В. В. Тахистов, см.²⁶, стр. 76.
92. Н. Ф. Карпенко, О. С. Чижов, С. С. Новиков, А. Н. Юрченко, Г. И. Даниленко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 337.
93. В. Е. Дербишер, Химия и жизнь, 1976, № 4, 15.
94. G. Fritz, Chem. Z., 97, 111 (1973).
95. G. Fritz, Rheinisch — Westfälische Academia der Wissenschaften Vortrage, Westdeutscher Verlag Opladen, 1971, S. 45.
96. C. L. Frye, J. M. Klosowski, Intra — Sci. Chem. Repts., 7, 147 (1973).
97. E. Osawa, P. v. Schleyer, Kagaku no reiku, 27, 365 (1973).
98. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, К. С. Пущевая, ДАН СССР, 150, 562 (1963).
99. Ю. П. Егоров, К. С. Пущевая, Е. Д. Лубуж, В. М. Вдовин, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 822.
100. К. С. Пущевая, Канд. дис. ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, М., 1965.
101. В. Ф. Миронов, Е. С. Соболев, Л. М. Антипин, Ж. общ. химии, 37, 2573 (1967).
102. В. Ф. Миронов, А. Л. Кравченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 763.
103. C. L. Frye, D. R. Weyenberg, J. Am. Chem. Soc., 92, 6379 (1970).
104. C. L. Frye, D. R. Weyenberg, Пат. США № 3631195 (1971); РЖХим., 1972, 20Н560.
105. G. Fritz, K. Kreilein, Z. anorg. allgem. Chem., 433, 61 (1977).
106. Э. Д. Бабич, В. Н. Карельский, В. М. Вдовин, Н. С. Наметкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 953.
107. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Е. М. Берлинер, В. М. Носова, см.²⁶, стр. 98.
108. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, В. Ф. Миронов, Е. А. Чернышев, Высокомол. соед., 2, 1370 (1960).
109. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, С. И. Завьялов, П. Н. Гринберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 929.
110. A. Smith, H. A. Clark, J. Am. Chem. Soc., 83, 3345 (1961).
111. J. M. Klosowski, A. J. Barry, Пат. США № 3631197 (1971); РЖХим., 1972, 20Н561.
112. G. Fritz, J. Grobe, Z. anorg. allgem. Chem., 315, 157 (1962).
113. G. Fritz, F. Diem, H. Köhler, D. Kummer, H. Scheer, Angew. Chem., 82, 445 (1970).
114. G. Fritz, H. Köhler, D. Kummer, Z. anorg. allgem. Chem., 374, 54 (1970).
115. G. Fritz, N. Götz, Там же, 375, 171 (1970).
116. G. Fritz, R. Haase, D. Kummer, Там же, 365, 1 (1969).
117. G. Fritz, W. König, H. Scheer, Там же, 377, 240 (1970).
118. G. Fritz, G. Marquardt, Там же, 404, 1 (1974).
119. G. Fritz, Fortschr. Chem. Forsch., 4, 459 (1964).
120. G. Fritz, J. Grobe, D. Kummer, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 7, 349 (1965).
121. G. Fritz, Angew. Chem., 79, 657 (1967).
122. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, А. А. Буяков, Ж. общ. химии, 42, 1361 (1972).

123. Л. Соммер, Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, «Мир», М., 1966.
124. C. L. Frye, J. M. Klosowski, J. Am. Chem. Soc., 94, 7186 (1972).
125. G. D. Homer, L. H. Sommer, J. Organometal. Chem., 49, C13 (1973).
126. L. H. Sommer, Intra — Sci. Chem. Rept., 7, 1 (1973).
127. G. D. Homer, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc., 95, 7700 (1973).
128. C. L. Frye, J. M. Klosowski, Пат. США № 3890334 (1975); РЖХим., 1976, 7Р475.
129. G. D. Homer, L. H. Sommer, J. Organometal. Chem., 46, C7 (1972).
130. G. D. Homer, L. H. Sommer, Chem. Commun., 1972, 1249.
131. G. Fritz, M. Berndt, R. Huber, Z. anorg. allgem. Chem., 391, 219 (1972).
132. G. Fritz, M. Berndt, Angew. Chem., Int. Ed., 10, 510 (1971).
133. E. W. Krahé, R. Mattes, K.-F. Tebbe, H. G. Schnering, G. Fritz, Z. anorg. allgem. Chem., 393, 74 (1972).
134. С. Н. Гуркова, А. И. Гусев, В. А. Шарапов, Т. К. Гар, см.²⁶, стр. 82.
135. С. Н. Гуркова, А. И. Гусев, В. А. Шарапов, Т. К. Гар, Н. В. Алексеев, Ж. структ. химии, 20, 356 (1979).
136. M. Eckert-Maksić, K. Kovacević, Z. B. Maksić, J. Organometal. Chem., 168, 295 (1979).
137. W. Schmidt, Tetrahedron., 29, 2129 (1973).
138. W. Schmidt, B. T. Wilkins, G. Fritz, R. Huber, J. Organometal. Chem., 59, 109 (1973).
139. А. В. Кисин, В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Е. М. Берлинер, В. М. Носова, см.²⁶, стр. 78.
140. R. Mattes, J. Mol. Struct., 16, 53 (1973).
141. R. S. Gohlke, R. J. Robinson, Org. Mass. Spectrom., 3, 967 (1970).
142. G. D. Homer, L. H. Sommer, J. Organomet. Chem., 67, C10 (1974).
143. G. Fritz, G. Marquardt, H. Scheer, Angew. Chem., 85, 587 (1973).
144. H. G. von Schnering, G. Sawitzki, K. Peters, K.-F. Tebbe, Z. anorg. allgem. Chem., 404, 38 (1974).
145. C. A. Kapfer, P. Boudjouk, J. Organometal. Chem., 144, C6 (1978).
146. Q. Shen, C. A. Kapfer, Ph. Bondjouk, R. L. Hilderbrandt, Там же, 169, 147 (1979).
147. R. West, A. Indriksons, J. Am. Chem. Soc., 94, 6110, (1972).
148. R. West, A. Indriksons, V Intern. Congr. on Organometallic Chemistry, Moscow, 1971, в. 2, р. 189.
149. J. M. Klosowski, Пат. США № 3631196 (1971); РЖХим., 1972, 19Н471.
150. А. И. Кузнецов, Б. А. Камарицкий, В. Я. Вайнштейн, В. М. Михайлов, Б. В. Унковский, Авт. свид. СССР № 447395 (1974); Бюлл. изобр., 1974, № 39.
151. А. И. Кузнецов, Б. А. Камарицкий, В. Я. Вайнштейн, Б. В. Унковский, Ж. орг. химии, 12, 227 (1976).
152. E. Wiberg, W. Simmler, Z. anorg. allgem. Chem., 282, 330 (1955).
153. J. A. Forstner, E. L. Muetterties, Inorg. Chem., 5, 552 (1966).
154. F. Feher, R. Luepschen, Z. Naturforsch., (B) 26, 1191 (1971).
155. K. Moedritzer, Inorg. Chem., 6, 1248 (1967).
156. J. C. Bart, J. J. Daly, J. Chem. Soc., 1975, 2063.
157. H. Schumann, H. Benda, Angew. Chem., 81, 1049 (1969).
158. V. G. Fritz, R. Uhlmann, W. Hölderich, Z. anorg. allgem. chem., 442, 86 (1978).
159. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Ж. общ. химии, 44, 464 (1974).
160. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, В. Ф. Миронов, Я. Я. Блейделис, А. А. Кемме, Химия гетероцикл. соед., 1968, 227.
161. Т. К. Гар, А. А. Буяков, В. Ф. Миронов, Ж. общ. химии, 42, 1521 (1972).
162. А. А. Буяков, Канд. дисс., М., 1973.
163. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, см.¹⁸, стр. 9.
164. Т. К. Гар, А. А. Буяков, А. И. Гусев, М. Г. Лось, А. В. Кисин, В. Ф. Миронов, Ж. общ. химии, 46, 837 (1976).
165. A. Müller, P. Christophliemk, H. P. Ritter, Z. Naturforsch., 28b, 519 (1973).
166. M. N. Bochkarev, L. P. Maiorova, N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, J. Organometal. Chem., 82, 65 (1974).
167. A. R. Dahl, A. D. Norman, J. Am. Chem. Soc., 92, 5525 (1970).
168. G. S. Koerner, M. L. Hall, T. G. Traylor, Там же, 94, 7205 (1972).
169. H. G. Kuivila, J. L. Considine, J. D. Kennedy, Там же, 94, 7206 (1972).
170. W. Fischer, C. Grob, Helv. Chim. Acta, 61, 1588 (1978).
171. R. J. Ranson, R. M. G. Roberts, J. Organometal. Chem., 107, 295 (1976).
172. M. Komura, R. Okawara, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2, 93 (1966).
173. Франц. пат. 1537462 (1968); С. А., 71, 13830 (1969).
174. P. Pfeiffer, R. Lehnardt, Ber., 36, 3027 (1903).
175. C. Dörfelt, A. Janek, D. Kobelt, E. F. Paulus, A. Scherer, J. Organometal. Chem., 14, P22 (1968).

176. A. Blecher, M. Dräger, IX Internat. Conf. on Organometallic Chemistry, Dijon 1979, A42.
 177. B. Mathiasch, Там же, A48.
 178. Н. С. Федотов, Г. Е. Эверт, Тезисы докл. V Всесоюзн. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений, М., 1980, стр. 43.
 179. С. С. Новиков, Б. И. Но, Ю. В. Попов, Н. Н. Мамутова, М. В. Троицкая, Ж. общ. химии, 50, 638 (1980).
 180. A. Ecouya, J. Dupogues, R. Calas, J. Chem. Res. Synop., 1978, № 8, 296.
 181. Л. Н. Панкратова, М. В. Железникова, А. Н. Горячев, В. В. Северный, Н. В. Варламова, Е. А. Рогаль, Химия высок. энергий, 1979, 501.
 182. Q. Shen, C. A. Kapfer, P. Boudjouk, R. L. Hilderbrandt, J. Mol. Struct., 54, 295 (1979).
 183. Q. Shen, C. A. Kapfer, P. Boudjouk, R. L. Hilderbrandt, J. Organometal. Chem., 169, 147 (1979).
 184. H. G. Kuivila, J. L. Considine, R. H. Sarma, R. J. Mynott, Там же, 111, 179 (1976).
 185. W. C. Still, J. Am. Chem. Soc., 99, 4836 (1977).
 186. S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, M. Omori, Там же, 59, 324 (1976).
 187. S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, K. Okamura, Nature, 261, 683 (1976).
 188. S. Yajima, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 15, 219 (1976).
 189. S. Yajima, H. Kayano, K. Okamura, M. Omori, J. Hayashi, T. Matsuzawa, K. Akutsu, Bull. Am. Ceramic Soc., 55, 1065 (1976).
-