

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

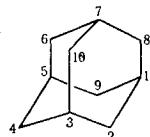
I. Введение . . . . .	485
II. Силиладаманты . . . . .	486
III. Силаадаманты . . . . .	499
IV. Гермил- и гермаадаманты. . . . .	512
V. Станил- и станнаадаманты . . . . .	514

### I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что адамантан, его аналоги и их производные обладают уникальными физико-химическими свойствами<sup>1-13</sup>. 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.

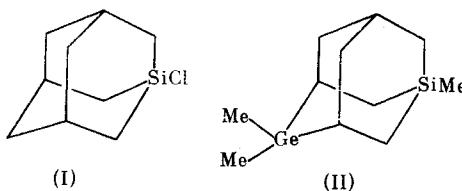
Соединения элементов IV б группы, которые имеют пространственный скелет из каких-либо атомов, совпадающий по конфигурации со скелетом из углеродных атомов в адамантане, который можно рассматривать как элементарную ячейку пространственной углеродной сетки алмаза, можно разбить на два больших класса. К первому классу относятся соединения, в которых атом элемента IV группы не входит в скелет адамантана. Такие соединения можно назвать соответственно силил-, гермил-, станил- и плюмбиладамантанами. 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- trimetil-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 карборуна без учета заместителей обозначается символом Cb.

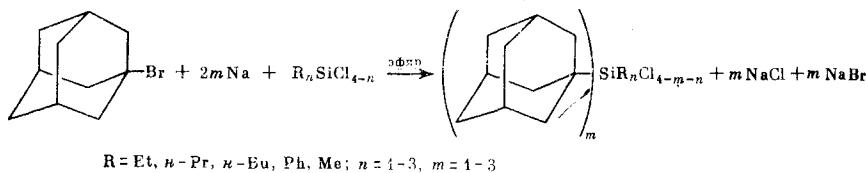
## II. СИЛИЛАДАМАНТАНЫ

К этому классу соединений относятся соединения строения AdSi

или AdRSi, где R может быть любой группировкой атомов или любым элементом.

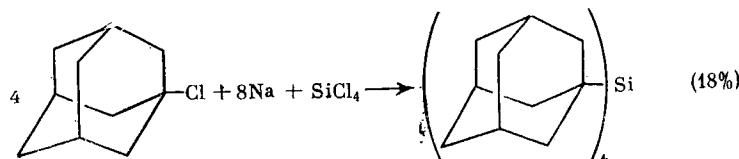
### 1. Методы синтеза

Силиладаманты 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.<sup>14-18</sup>:



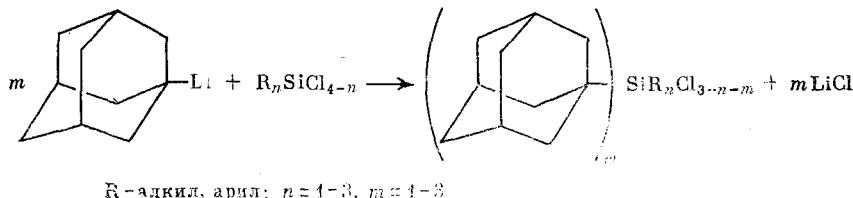
По данным авторов, реакция проходит с высокими (50—80%) выходами целевых продуктов, хотя и сопровождается образованием диадамантана. Авторы отмечают, что в хлорсилане возможна замена лишь одного атома хлора на адамантильный радикал.

Однако Робертсу<sup>19</sup> удалось получить по реакции Вюрца тетраадамантилсилан (с небольшим выходом):



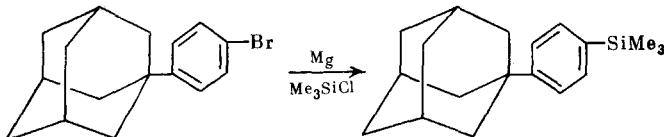
Миронов с сотр.<sup>20</sup> также изучали синтез силиладамантанов с использованием натрия и лития, но 1-триметилсилиладамантан им удалось получить лишь с незначительным выходом. Робертс<sup>19</sup> также отмечает невозможность получения триметилсилиладамантана по реакции Вюрца. Имеющиеся сообщения<sup>14</sup> 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 триметилсilyладамантана оказалась ~35° С<sup>21</sup>.

1-Адамантилалкил(арил)хлорсиланы можно получить также исходя из литийадамантана<sup>14</sup>.

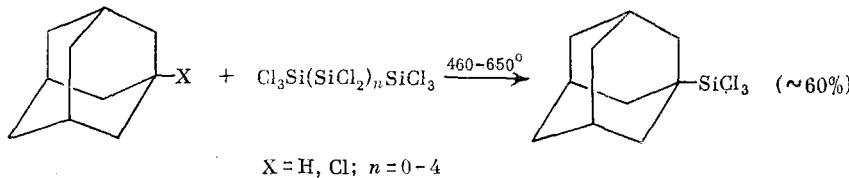


Реакция проходит легко; основная трудность метода состоит в многостадийном приготовлении исходного литийадамантана, что определяет в итоге незначительные выходы целевых адамантилалкил(арил)хлорсиланов.

Аналогичный путь синтеза через магнийорганические соединения пока не используется, хотя имеется сообщение<sup>22</sup> о возможности приготовления реагента Гриньяра из 1-бромадамантана (с 60%-ным выходом). Однако для соединения типа AdRHal синтез через магнийорганические соединения оказался возможным<sup>23</sup>.



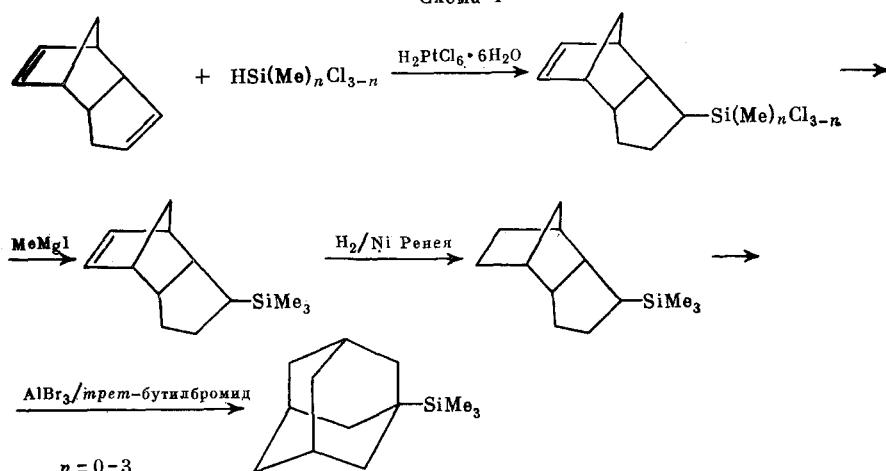
Использование натрийорганического синтеза пока еще не дало возможности получить трихлорсilyладамантан. Это соединение было получено<sup>21, 24, 25</sup> при пропускании адамантана или хлорадамантана в смеси с гексахлордисиланом или перхлорполисиланами через нагретую до 450—650° С кварцевую трубку:



Реакция проводится при атмосферном давлении и вероятно протекает по карбеноидному механизму, который обусловливает внедрение группы  $\text{SiCl}_2$  по связи  $\text{C}-\text{Cl}$  хлорадамантана.

В последнее время<sup>26</sup> намечен еще один интересный путь синтеза триметилсilyладамантана, в котором в качестве исходных соединений используется димер цикlopентадиена и гидрохлорсиланы (схема 1).

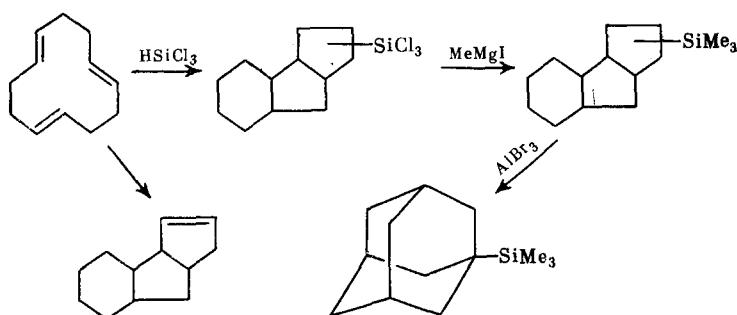
Схема 1



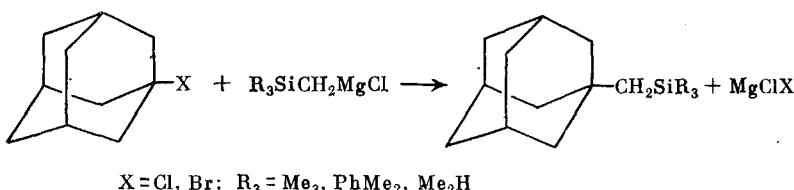
Этот синтез недавно был повторен<sup>27</sup>, однако полученный триметилсилиладамантан имел т. пл. 236° С вместо 35° С.

При изомеризации трехчленного цикла, содержащего силильный заместитель, также получен триметилсиладамантан<sup>28</sup> (схема 2).

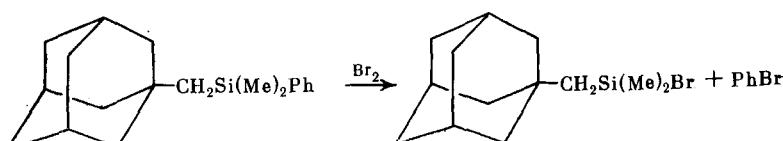
Схема 2



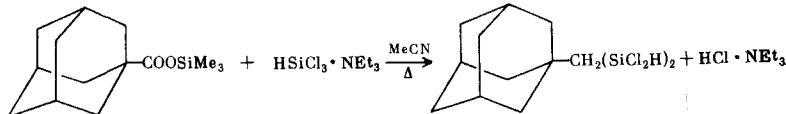
При обработке хлор- или бромадамантана реактивами Гриньяра, полученными из соответствующих  $\alpha$ -хлорметилсиланов, с хорошими выходами (70—80%) образуются  $\alpha$ -(силил)метиладаманты<sup>29</sup>.



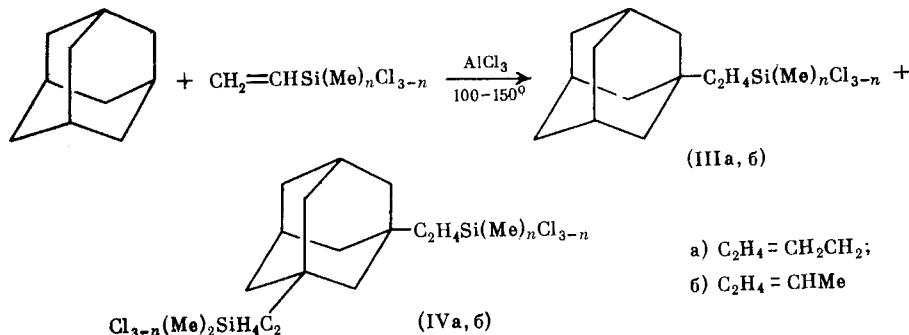
При наличии фенильного радикала у атома кремния имеется возможность получать соединения с галогенсилильными радикалами:



Для синтеза  $\alpha$ - (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:



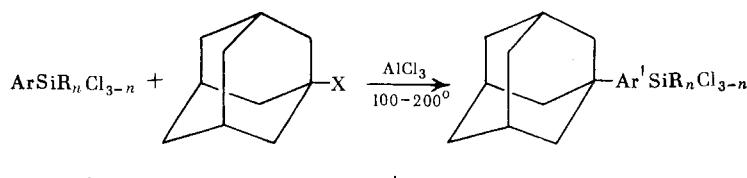
Первые представители  $\alpha$ - и  $\beta$ - (силил) этиладамантанов получены по реакции Фриделя — Крафтса<sup>20, 30–32</sup>:



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 (IIIb) вымораживанием.

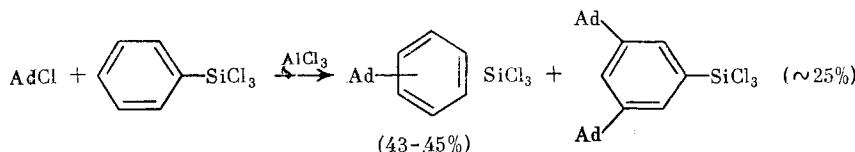
Аналогично кремнеалкилирование адамантана и 1-хлорадамантана протекает и в условиях  $\gamma$ -облучения<sup>13</sup>. При алкилировании адамантана триметилвинил- и диметилвинилхлорсиланами этот способ более приемлем, поскольку в присутствии хлористого алюминия наблюдается сильное осмоление реакционной смеси и выделить продукты алкилирования адамантана практически не удается.

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<sup>23, 26, 33–35</sup>.



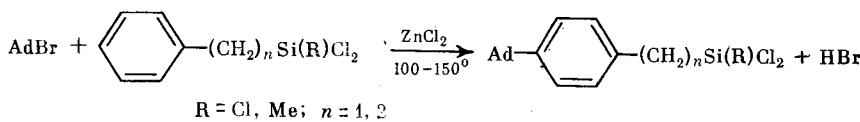
Лучшим катализатором алкилирования в реакции получения адамантенилтиенилхлорсиланов оказалось четыреххлористое олово.

Самые высокие выходы адамантил(фенил)трихлорсиланов<sup>23, 33</sup> получены при нагревании смеси 1-хлорадаманта и фенилтрихлорсилана в присутствии  $\text{AlCl}_3$  (соотношение 4 : 13 : 1) в течение 3 час при 145—180°С; при этих условиях образуется до 25% *m,m*-диадамантилфенилтрихлорсилана.



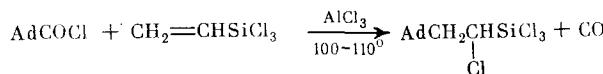
В этой реакции 1-бромадамантан активнее 1-хлорадаманта; в присутствии  $\text{AlBr}_3$  он взаимодействует с фенилтрихлорсиланом уже при 30°С, образуя с выходом 60% *n,m*-(адамантил)фенилтрихлорсиланы<sup>23, 35, 36</sup>. Использование других катализаторов ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) не привело к желаемым результатам; исходные продукты не вступали в реакцию или осмолялись.

Фенилалкилхлорсиланы типа  $\text{ArR}'\text{Si}(\text{R})_n\text{Cl}_{3-n}$  ( $\text{R}'$ —алкилен) более склонны к этой реакции, чем фенилтрихлорсилан<sup>36</sup>.

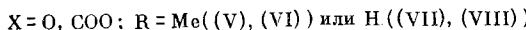
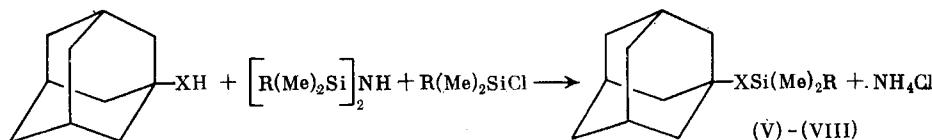


При адамантилировании бензилтрихлорсилана лучшим катализатором является  $\text{ZnCl}_2$ , в то время как использование других катализаторов ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) приводит к получению продуктов дальнейшего адамантилирования<sup>37</sup>.

Но с сотр.<sup>38</sup> сообщили о необычном протекании кремнеалкилирования хлорангидрида адамантанкарбоновой кислоты:



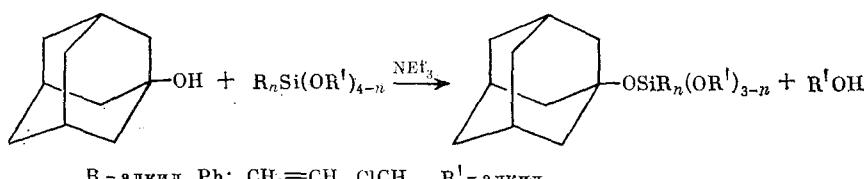
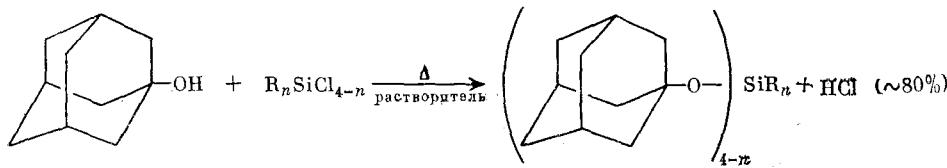
Кислород- и азотсодержащие силиладаманты  $\text{AdXSiR}_3$  (где  $\text{X}=\text{O}$  или  $\text{N}$ ) были получены впервые Мироновым и Федотовым<sup>39</sup> путем силилирования 1-оксиадаманта и адамантанкарбоновой кислоты нагреванием их со смесью гексаметилдисилазана и триметилхлорсилана:



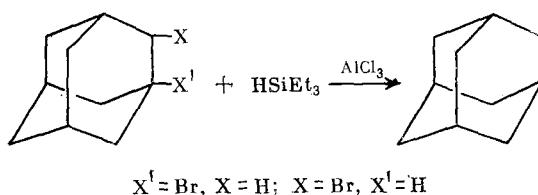
Авторы отмечают, что один гексаметилдисилазан не силилирует 1-оксиадамантан даже при продолжительном нагревании. Позднее было най-

дено<sup>40-44</sup>, что 1-оксиадамантан легко силируются различными хлор- и алcoxисилианами (схема 3).

Схема 3

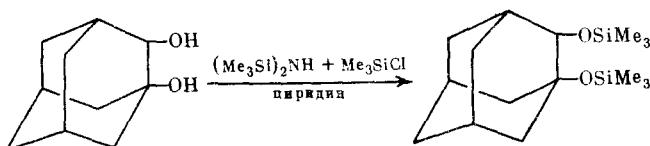


Интересно, что триэтилсилан в присутствии кислот Льюиса восстанавливает 1-бромадамантан и 2-адамантанол до адамантана<sup>45</sup>.

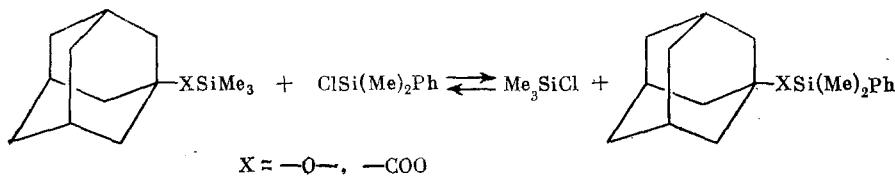


Описаны также фотоинициированное окисление триметилсилилкетен-ацетала, содержащего адамантильный радикал, в соответствующую перекись ацетата<sup>46</sup> и использование окислительного действия  $\text{SnCl}_4$  на адамантилфенилгидридисилианы<sup>47</sup>.

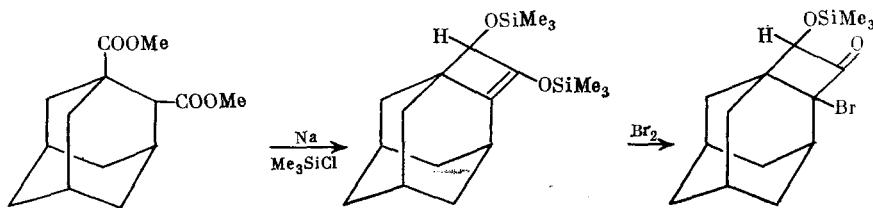
Исчерпывающее силирирование разнообразных дигидроадамантанов протекает исключительно в среде пиридиния:



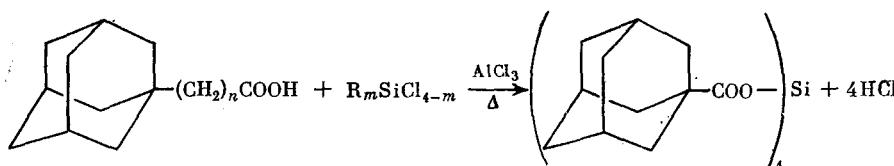
Таким образом, были получены все возможные изомеры и конформеры бис(триметилсилокси)адамантана<sup>48</sup> и изучены их спектры ЯМР. Кроме того, было установлено, что разнообразные силиловые эфиры 1-оксиадамантана и адамантанкарбоновой кислоты легко могут быть получены в результате реакции пересилирирования<sup>20, 39</sup>:



Силиловые эфиры сложных спиртов адамантана получены по модифицированной схеме Рульмана<sup>49</sup>:



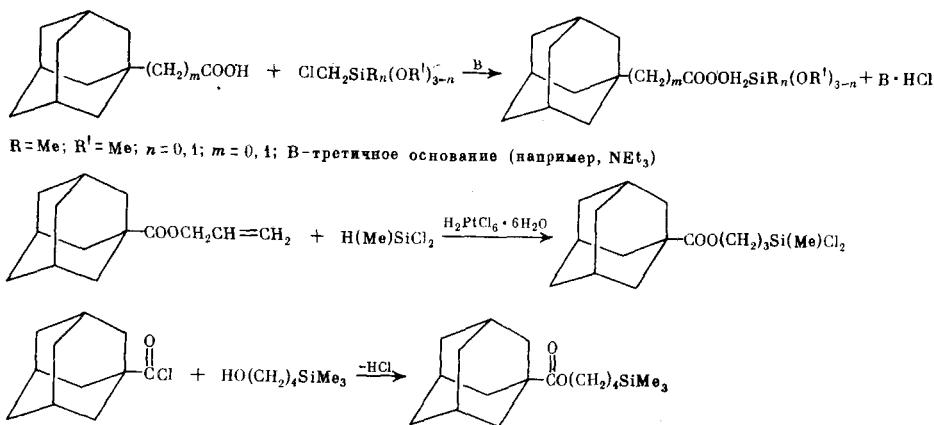
Силиловые эфиры адамантанкарбоновых кислот легко образуются при их взаимодействии с хлорсиланами<sup>50, 51</sup>.



$R = ClCH_2, CH_2=CH; Ph; n = 0, 1; m = 0, 1$

Способы получения эфиров адамантанкарбоновых кислот и кремнийорганических спиртов показаны на схеме 4<sup>50, 50-53</sup>.

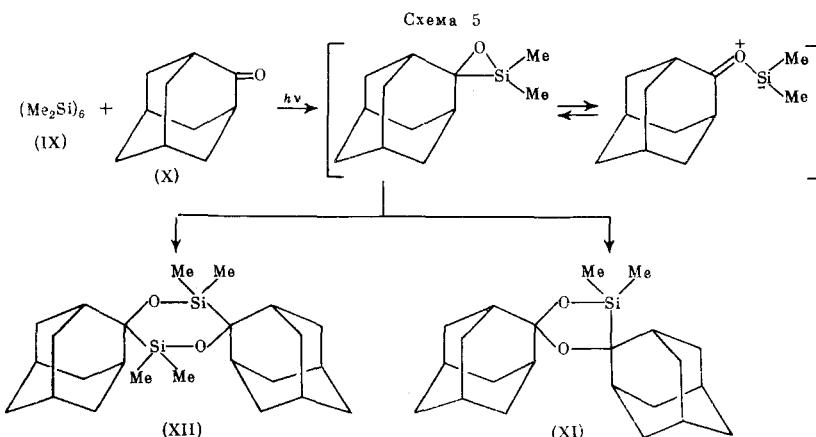
Схема 4



Подобно обычным первичным аминам 1-аминоадамантан также легко силируется триметилхлорсиланом<sup>50</sup>:



Японские исследователи<sup>54</sup> получили диоксасилациклогептанды с адамантильными радикалами взаимодействием додекаметилциклогексасилана и адамантанона в эфирной среде при облучении (схема 5).

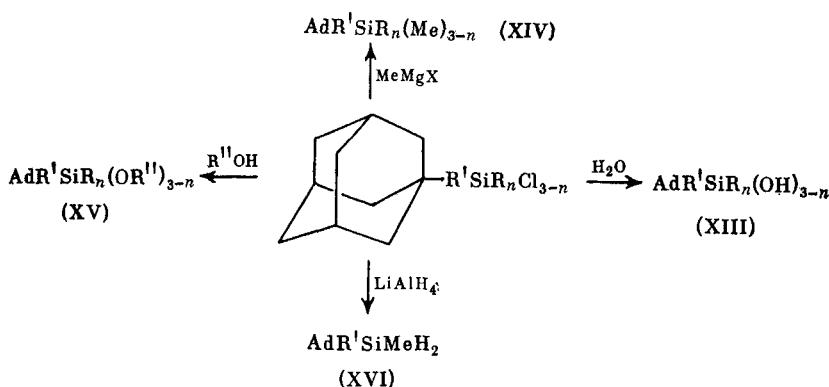


Авторы<sup>54</sup> нашли, что взаимодействие (IX) и (X) в присутствии спирта приводит к образованию  $\text{EtOSiMe}_2\text{H}$ , (XI) и 2-этоксидиметилсилил-2-адамантанола.

## 2. Химические свойства

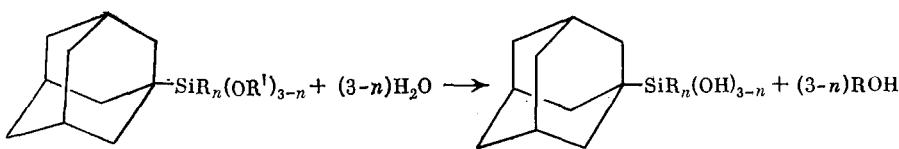
1-Адамантилалкил(арил)галогенсиланы медленнее, чем обычные алкил(арил)хлорсиланы, гидролизуются водой, реагируют со спиртами, фенолами и другими реагентами, образуя следующие соединения (XIII)<sup>14, 15, 41, 55, 56, 58</sup>, (XIV)<sup>21, 23, 32, 38, 58</sup>, (XV)<sup>14–16, 18, 36, 37, 55–59, 61</sup>, (XVI)<sup>29, 32, 36, 58</sup> (схема 6).

Схема 6

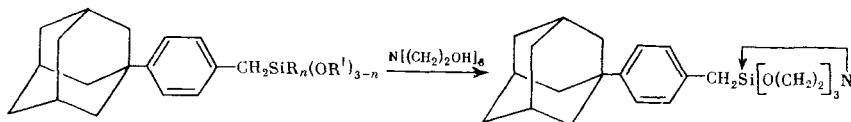


$\text{R}$ -алкил, арил;  $\text{R}'$ -алкен, арилен;  $n = 0, 1, 2$

1-Адамантил(арил)алкоксисиланы сравнительно устойчивы к гидролизу влагой воздуха; они легко гидролизуются при нагревании с разбавленным раствором щелочи в среде диэтилового эфира<sup>62</sup>.



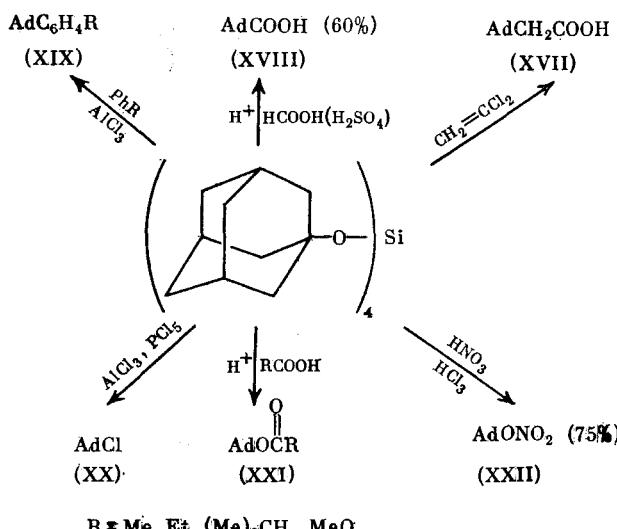
Показано<sup>37</sup>, что они легко превращаются в соответствующие силатраны:



Триметилсилилоксиадамантан устойчив к гидролизу холодной водой, но легко гидролизуется горячей водой<sup>39</sup>.

Реакции соединений, содержащих связь Ad—O—Si≡, в частности тетраадамантилоксисилана, показаны на схеме 7. В результате получен ряд производных адамантана: (XVII)<sup>67</sup>, (XVIII)<sup>66-68</sup>, (XIX)<sup>40, 41, 69</sup>, (XX)<sup>40, 63-65</sup>, (XXI)<sup>67</sup>, (XXII)<sup>66</sup>.

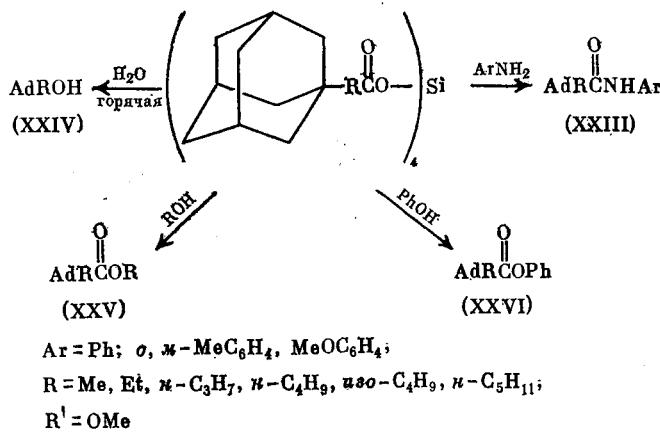
Схема 7



$R = Me, Et, (Me)_2CH, MeO$

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

Схема 8

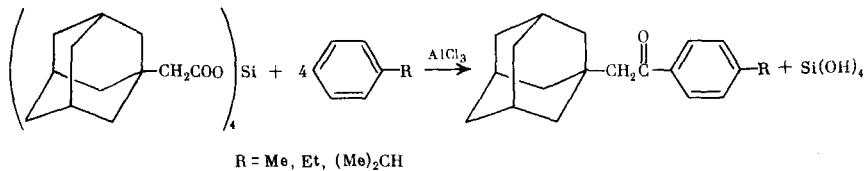


$Ar = Ph; \sigma - MeC_6H_4, MeOC_6H_4;$

$R = Me, Et, \pi - C_3H_7, \pi - C_4H_9, \pi\pi o - C_4H_9, \pi - C_5H_{11};$

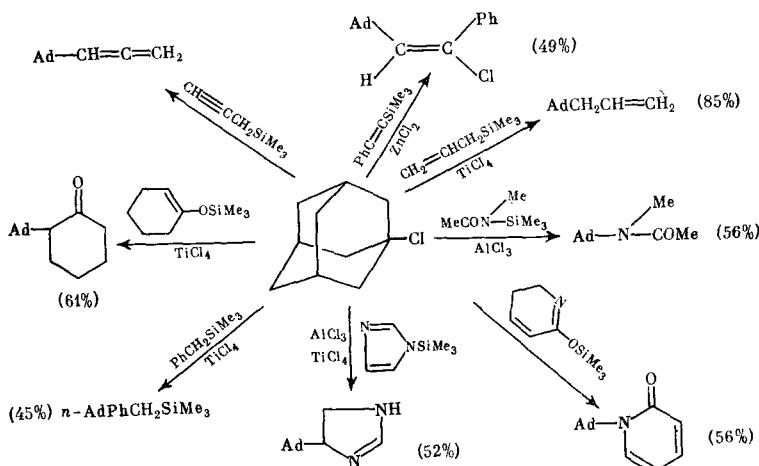
$R' = OMe$

Установлено<sup>42</sup>, что тетра(адамантил-1-ацетокси)силан менее активен в реакции со спиртами, 1-адамантанолом и фенолом, чем тетра(адамантил-1-карбокси)силан, но более активен в реакции с ароматическими аминами. Тетра(Адамантил-1-ацетокси)силан вступает в реакцию Фриделя — Крафтса с бензолом и алкилированными ароматическими соединениями, образуя соответствующие адамантил-1-метилкетоны<sup>42, 50</sup>:

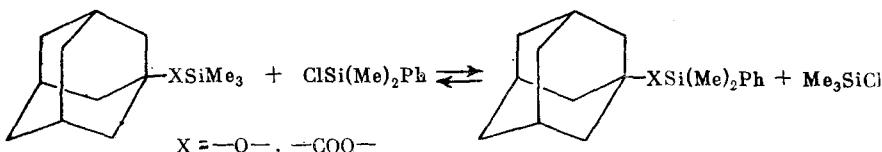


Авторы работы<sup>74</sup> осуществили взаимодействие различных органических соединений, содержащих триметилсилильные группы, с хлорадамантаном в присутствии катализаторов типа кислот Льюиса. Таким путем они получили ряд органических производных адамантана, и лишь в одном случае — кремнийсодержащее соединение адамантана — *n*-адамантилбензилтриметилсилан (схема 9).

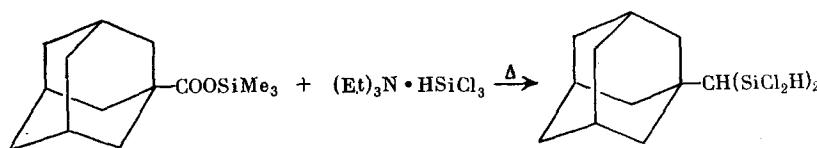
Схема 9



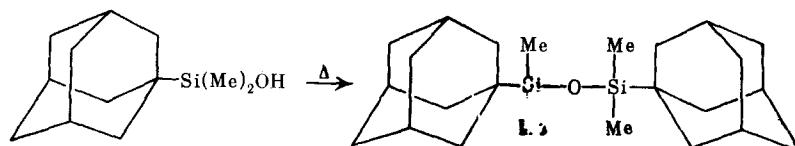
Найдено<sup>39</sup>, что подобно триметилсилиловым эфирам спиртов и кислот<sup>75</sup>, триметилсилиловые эфиры 1-оксиадамантана и адамантанкарбоновой кислоты способны вступать в равновесную реакцию пересилилирования:



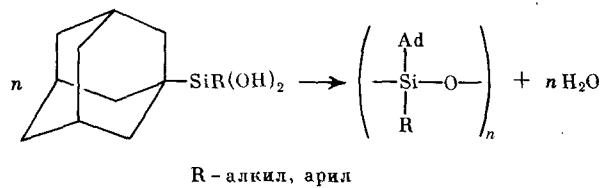
а триметилсилиловый эфир адамантанкарбоновой кислоты вступает в реакцию Бенкесера<sup>24, 29</sup>:



Изучение свойств 1-адамантилалкил(арил) силанолов, полученных при гидролизе соответствующих хлор-, алcoxи- и ацетоксипроизводных, показало<sup>14</sup>, 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-адамантилдиметилсиланола получается соответствующий дисилоксан:

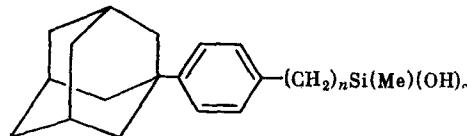


из 1-адамантилалкил(арил) силандиолов — полимеры с адамантильным радикалом у атома кремния, величины молекулярных весов которых лежат в пределах 5500—9000:



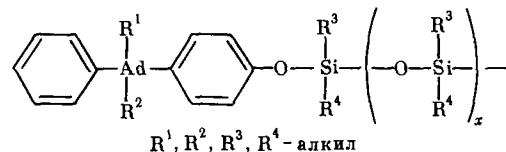
Эти полисилоксановые полимеры устойчивы к действию разбавленных кислот и концентрированных щелочей при 80—90° С в течение 15—20 час.

Новиков, Но и др.<sup>76</sup> получили мономеры вида



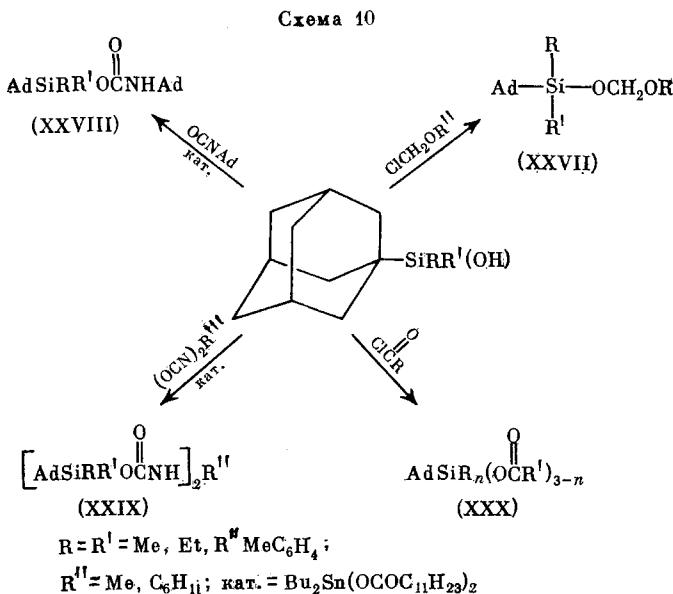
где  $n=1,2$ , которые были использованы для синтеза полимеров с повышенной термостойкостью.

Недавно получены<sup>77</sup> полисилоксаны, содержащие адамантильные радикалы другого типа:

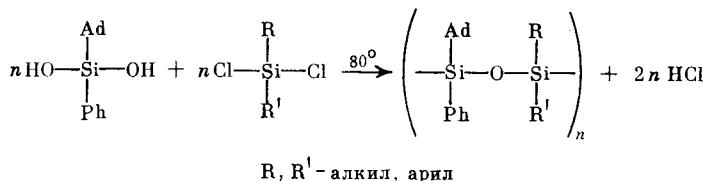


Адамантилсиланолы являются довольно реакционноспособными соединениями и вступают в реакцию с различными реагентами, образуя

соответствующие производные: (XXVII)<sup>14, 78, 79</sup>, (XXVIII)<sup>80, 81</sup>, (XXIX)<sup>82</sup>, (XXX)<sup>83</sup> (схема 10):

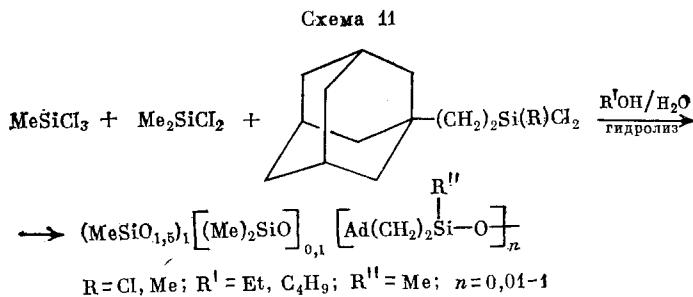


1-Адамантил(алкил)арилсиланолы способны вступать также в реакцию поликонденсации с различными алкил(арил)дихлорсиланами<sup>14, 18</sup>:



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

Согидролиз адамантилалкилгалоидсиланов с соответствующими алкил(арил)хлорсиланами позволил получать полисилоксановые жидкости, смолы с адамантил(алкильным)арильными радикалами у атомов кремния<sup>84, 85</sup> (см., например, схему 11):



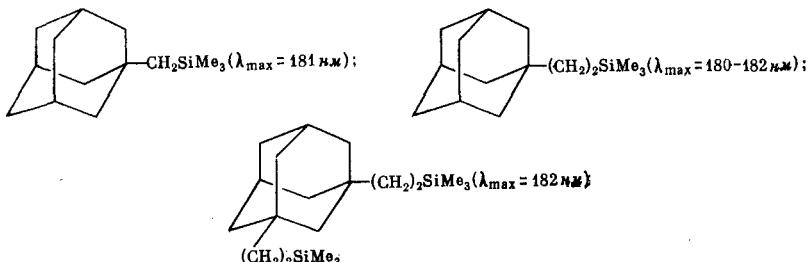
Если в адамантисилинах в силильной группе имеются арильные заместители<sup>29</sup> или водород<sup>47, 60</sup>, то возможно легкое их замещение на галоген.

### 3. Физические свойства

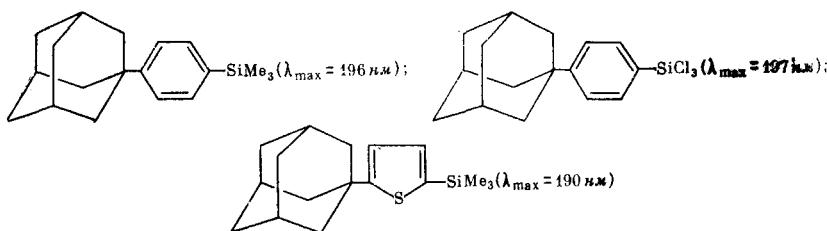
Силил- и силилалкил(арил)адамантаны представляют собой, как правило, кристаллические вещества или вязкие высококипящие жидкости, растворимые в большинстве органических растворителей. Частоты полос поглощения этих веществ в ИК-спектрах, характерны как для адамантановой структуры<sup>86</sup>, так и для связанных с ней сильных или силоксановых группировок атомов. Например<sup>13</sup>, для  $\beta$ -(триметилсил)этиладаманта имеется группа полос, характерная для адамантановой структуры ( $970$  и  $950\text{ см}^{-1}$ ), а также полосы поглощения группы Si—H ( $2120\text{ см}^{-1}$ ) и Si—Me ( $1800\text{ см}^{-1}$ ).

В литературе отсутствуют данные о спектрах ЯМР силиладамантов, 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  $^{13}\text{C}$ , в которых должны наблюдаться отдельные сигналы от всех типов углеродных атомов в молекуле, как это показано на примере гермиладамантов<sup>87</sup>. С помощью спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  можно установить положение в адамантановом скелете заместителя, содержащего кремний. Для замещенных адамантанов установлена удовлетворительная корреляция химических сдвигов сигнала ЯМР  $^{13}\text{C}$  атомов углерода адамантановой системы с индуктивными константами заместителей<sup>88</sup>. Изучение спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и  $^{13}\text{C}$  для моно- и бис(триметилсил)замещенных адамантанолов<sup>45</sup> показало, что химические сдвиги сигнала  $^{29}\text{Si}$  1- и 2-адамантилпроизводных находятся в различных областях, причем положение химического сдвига чувствительно к стерическим взаимодействиям. Это позволяет использовать метод ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и  $^{13}\text{C}$  для установления структуры любого адамантильного производного, предварительно превратив его в соответствующее триметилсиллилпроизводное.

Интересные результаты получены<sup>89</sup> при изучении спектров поглощения как самого адамантана, так и силилалкил(арил)адамантанов в далекой УФ-области ( $175$ — $200\text{ нм}$ ). Установлено, что адамантан имеет интенсивную полосу поглощения при  $180\text{ нм}$ . Заместители, содержащие кремний, оказывают определенное влияние на основную полосу поглощения: введение триметилсилалкиленовых групп вызывает незначительный сдвиг полосы поглощения, как у моно-, так и у дизамещенных адамантанов:



Введение триметилсилалиленовых групп сопровождается появлением батохромного сдвига:



Масс-спектрометрическое изучение<sup>32</sup>, проведенное с целью установления изомерного состава продуктов кремнеалкилирования адамантана алкенилхлорсиланами, показало, что в масс-спектрах всех изученных соединений пик иона ( $M-HR$ )<sup>+</sup> практически отсутствует, а пик иона ( $M-R$ )<sup>+</sup> имеет высокую интенсивность. Известно, что для 1-замещенных адамантанов (Ad—R) характерна потеря заместителя R в виде свободного радикала<sup>90, 91</sup>, тогда как 2-замещенные адамантаны элиминируют молекулу MR из молекулярного иона<sup>92</sup>. Таким образом, во всех изученных соединениях заместители находились в положении 1 или 1, 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 ( $M-R$ )<sup>+</sup> с миграцией атома водорода к заряженному фрагменту, в результате чего образуется адамантил-катион с  $m/e$  135<sup>32</sup>.

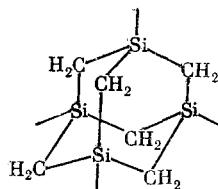
#### 4. Применение силил- и силилалкил(арил)адамантанов

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<sup>84, 93</sup>.

### 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:

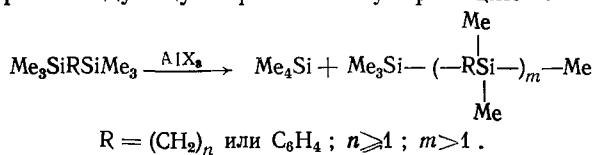


Как известно, карборунд, так же как и алмаз, обладает исключительной химической, термической и механической устойчивостью. Поэтому

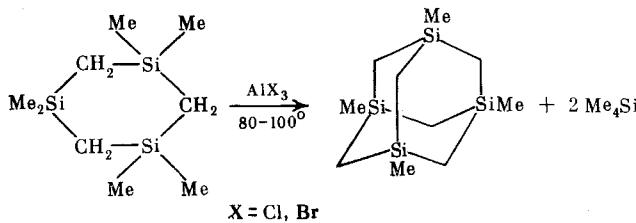
му новый класс соединений — карборунданы не мог не заинтересовать химиков, работающих в области химии элементов IV группы. Можно было, в частности, ожидать, что тетрасилаадаманты окажутся весьма перспективными для модификации силоксановых полимеров и для создания новых термо- и химически стойких материалов. 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<sup>11, 12, 94–97</sup>. Однако следует отметить, что обзор Фрай<sup>96</sup> очень краток и неполон (библиография содержит всего 11 ссылок), а другие обзоры посвящены более широким темам — гетероадамантанам<sup>11, 12, 97</sup> и карбосиленам<sup>94, 95</sup>, сведения же о карборунданах скучны и отрывочны.

### а) Методы синтеза карборунданов

Существует два способа получения карборунданов. Оба они заключаются в глубокой деструкции разнообразных метилсиленов и силкарбанов (т. е. соединений, имеющих фрагмент  $\text{—SiCH}_2\text{Si—}$ ) под действием галогенидов алюминия или при термолизе. Первый из методов фактически является развитием реакции Вдовина<sup>98–100</sup>, 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 олигомера<sup>100</sup>. Позднее Фрай и сотр.<sup>103</sup> осуществили более глубокое превращение разнообразных силметиленовых соединений в силаадаманты под действием повышенных количеств галогенидов алюминия (20–200% от веса исходного соединения), например:



В условиях реакции часть метильных групп у кремния под действием  $\text{AlX}_3$  заменяется на галоген X, так что наряду с  $\text{Me}_4\text{Cb}$  образуются  $\text{Me}_3\text{CbX}$  и  $\text{Me}_2\text{CbX}_2$ . Суммарный выход силаадамантов для  $X = \text{Br}$  составил 27%<sup>103</sup>. Кроме шестичленного цикла, для синтеза карборунданов предложены  $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_n$ , где n изменяется от 2 до 50,  $(\text{Me}_2\text{XSi})_2\text{CH}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) и  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_3$ <sup>104</sup>. В качестве конкретных примеров при-

\* Эта реакция, как оказалось впоследствии, носит довольно общий характер и протекает даже тогда, когда R является кислородом или азотом<sup>101</sup>. Более того, эта реакция полностью повторяется и в ряду аналогичных германийорганических соединений<sup>102</sup>.

ведено<sup>104</sup> получение силаадамантов из  $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_3$  и  $\text{AlBr}_3$  (выход 27%),  $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_2$  и  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ ,  $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_n$  и  $\text{AlBr}_3$  ( $n=4 \div 50$ ). Кроме того, из  $(\text{Me}_2\text{ClSi})_2\text{CH}_2$  и  $\text{AlCl}_3$  получена смесь  $\text{CbCl}_4$  и  $\text{MeCbCl}_3$ . В работах<sup>103, 104</sup> отсутствуют данные о свойствах получаемых индивидуальных силаадамантов (выходы, температуры плавления и др.). Фрай и сотр., по-видимому, не проводили выделения и очистки синтезированных веществ. Указано лишь, что для разделения смесей силаадамантов можно использовать дробную сублимацию или адсорбционную хроматографию<sup>104</sup>.

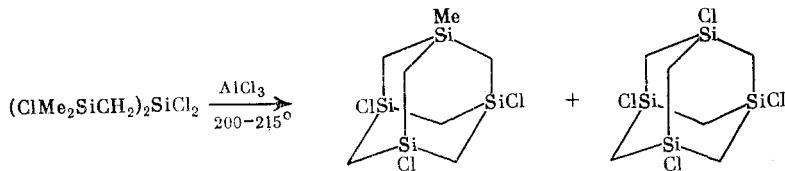
Метод Фрая получил развитие в работах других авторов. Так, Фриц<sup>105</sup> показал, что при нагревании гетероцикла  $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_3$  с  $\text{AlBr}_3$  при  $80^\circ$  в течение 24 час образуется 18%  $\text{Me}_4\text{Cb}$  и 1,5%  $\text{Me}_3\text{CbBr}$ ; однако при увеличении времени реакции до 72 час и температуры до  $100^\circ$  суммарный выход целевых продуктов падает до 9,5%. Вдовин и сотр.<sup>106</sup> более детально, чем Фрай, изучили перегруппировки тетраметилдисиликлобутана под действием галогенидов алюминия. Авторы<sup>106</sup> отмечают, что  $\text{Me}_4\text{Cb}$  не образуется при действии эквимолярного количества  $\text{AlCl}_3$  при  $20^\circ$ ; для этого требуются более жесткие условия ( $\text{AlBr}_3$ ,  $70^\circ$ ).



Выход  $\text{Me}_4\text{Cb}$  на основании приведенных в<sup>106</sup> данных составляет  $\sim 5\%$ .

Катализитические перегруппировки дисилилметиленовых соединений  $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_n$  ( $n=2 \div 11$ ) исследовали также Миронов и сотр.<sup>107</sup>. Установлено, что из смеси олигомеров ( $n \approx 11$ ) можно получить тетрасилаадаманты с выходом не более 4%. Указанная смесь олигомеров легко образуется при обработке  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$  натрием<sup>108</sup> или магнием<sup>109</sup>.

Если для синтеза силаадамантов 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  $200^\circ$ . Легкокипящие продукты перегруппировок состоят из триметилхлорсилана и диметилдихлорсилана (1:2), однако выход выделенных в результате реакции тетрасилаадамантов составляет всего  $\sim 0,3\%$ .



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  $500 \div 600^\circ$ . Выход силаадамантов составил  $\sim 1\%$  на невозвратенный хлорметилсилан<sup>107</sup>. Одной из причин низкого выхода продуктов, как было показано экспериментально, является разрушение молекулярного скелета метилхлорсилаадамантов под действием хлористого алюминия в жестких условиях.

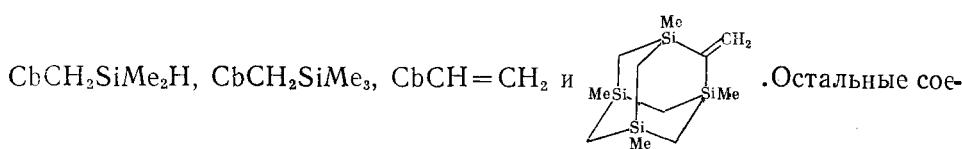
В качестве сырья для получения хлорзамещенных карборунданов можно использовать и низшие метилхлорсиланы. Известно, например, что первый представитель класса 1,3,5,7-тетрасиалаадамантов был получен Смитом и Кларком в 1961 г.<sup>110</sup> в результате случайного перегрева до  $500^\circ$  автоклава со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

силметиленовыми циклами был выделен и тетрахлоркарборундан ( $CbCl_4$ ) 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 Барри<sup>11</sup> 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,  $\text{HCl}$ ). В приведенных примерах из  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  получена смесь  $\text{Me}_2\text{CbCl}_2$  и  $\text{MeCbCl}_3$ , а  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  дал в основном  $\text{CbCl}_4$ . Суммарные выходы (по нашим расчетам на основании данных патента) составляют ~13—18%.

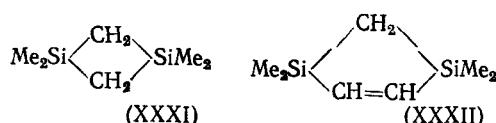
Таким образом, метод Фрая дает наилучшие результаты с низкомолекулярными, полностью метилированными силметиленовыми соединениями, являющимися как раз наименее доступными из всех силкарбонов. Силметиленовые соединения с  $\text{SiCl}_2$ - или  $\text{SiCl}_3$ -группами, легко получаемые прямым синтезом на основе хлорметилсиланов  $\text{ClCH}_2\text{SiRR}'\text{R}''$ , по-видимому малопригодны для синтеза силаадамантов. 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  $\text{Me}_4\text{Cb}$  впервые обнаружено<sup>112</sup> 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  $\text{Me}_4\text{Si}$ <sup>113—115</sup>,  $\text{MeSiCl}_3$ <sup>116</sup>,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ <sup>117</sup>. Авторы опубликовали несколько больших итоговых статей и три обзора, подробно описывающих использованные методы разделения и идентификации продуктов пиролиза<sup>94, 95, 118—121</sup>. Указывается, что наиболее приемлемым способом фракционирования силаадамантановых смесей является адсорбционная хроматография<sup>104, 118</sup>. 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  $\text{Me}_4\text{Cb}$  в количестве 12% от пиролизата, что соответствует выходу 3%<sup>115</sup>. В высокомолекулярной фракции ( $\text{Si}_4\text{—Si}_8$ ) удалось идентифицировать<sup>118</sup> ~60% соединений, среди которых снова имеется  $\text{Me}_4\text{Cb}$  и несколько его аналогов ( $\text{Me}_3\text{CbH}$ ,  $\text{Me}_2\text{CbH}_2$ ,



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

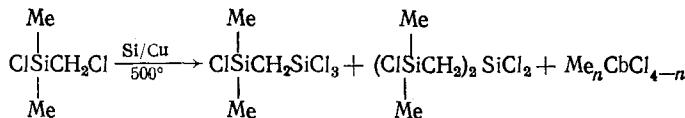
Фриц установил<sup>115</sup>, что  $\text{Me}_4\text{Sc}$  образуется при пиролизе не только тетраметилсилана, но и других соединений, например гетероциклов (XXXI) при  $480^\circ$  и (XXXII) при  $500$ — $520^\circ$ :



По мнению авторов, образование  $\text{Me}_4\text{Cb}$  протекает по многоступенчатому радикальному механизму<sup>115</sup>.

Пиролиз триметилхлорсилана приводит к смеси всех четырех возможных хлорпроизводных силаадаманта:  $\text{CbCl}_4$ ,  $\text{MeCbCl}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{CbCl}_2$  и  $\text{Me}_3\text{CbCl}$  в отношении 170 : 16 : 3 : 1<sup>117</sup>. Вещества были охарактеризованы с помощью спектров ПМР и масс-спектрометрии.

Наконец, недавно обнаружен еще один путь получения силаадамантов. В процессе изучения реакций прямого синтеза силкарбанов на основе  $\alpha$ -хлорметилсиланов, например (хлорметил)диметилхлорсилана<sup>122</sup>



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  $\text{Me}_3\text{CbCl}$ ,  $\text{Me}_2\text{CbCl}$  и  $\text{MeCbCl}_3$  с преобладанием дихлорида. Суммарный выход силаадамантов ~0,3% на пропущенный хлорметилсилан<sup>107</sup>.

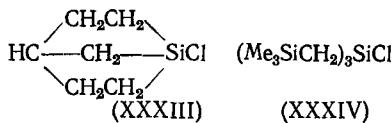
### б) Химические свойства карборунданов

1,3,5,7-Тетрасилаадаманты 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 Соммеру<sup>123</sup>, 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 Кларк<sup>110</sup> отметили необычайную стойкость  $\text{CbCl}_4$  к действию воды и метилмагнийхлорида. Моногалогениды  $\text{Me}_3\text{CbX}$  также оказались устойчивы к гидролизу<sup>124</sup>. Реакция  $\text{Me}_3\text{CbBr}$  с водным ацетоном проходит в течение 9 дней,monoхлорид  $\text{Me}_3\text{CbCl}$  гидролизуется лишь щелочью. Бромид с трудом восстанавливается литийалюминийгидридом, аналогичная реакция с хлоридом проходит лишь на 10%<sup>124</sup>. Оказалось, что  $\text{MeCbCl}_3$  и  $\text{CbCl}_4$  восстанавливаются смесью  $\text{LiH}-\text{LiAlH}_4$  лишь частично<sup>117</sup>, а mono- и дихлорид не реагируют вообще. Установлено, однако, что  $\text{Me}_3\text{CbCl}$  вступает в реакцию с литиевыми производными диалкиламинов и диметиламиноэтанола. Следует особо отметить тот факт, что полученные производные, имеющие в молекуле связи Si—N или Si—O, обычно гидролитически неустойчивые, в данном случае не гидролизовались даже соляной кислотой<sup>124</sup>.

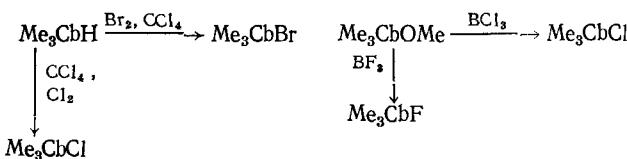
Вскоре после опубликования указанных работ появилась статья Хомера и Соммера<sup>125</sup>, авторы которой утверждали, что полученные ими результаты резко противоречат сложившемуся уже мнению о пониженной активности силаадамантовой системы по отношению к нуклеофильным агентам. Действительно, с высокими выходами (86—90%)

были получены  $\text{Me}_3\text{SbOMe}$  и  $\text{Me}_3\text{SbF}$  (см. схему 12). Оказалось возможным и алкилирование  $\text{Me}_3\text{SbX}$  фенил- и метиллитием (правда, в последнем случае необходимо присутствие активирующего метиллития тетраметилэтилендиамина). Кроме того,  $\text{Me}_3\text{SbOMe}$  легко восстановлялся диизобутиалюминийгидридом в эфире, в то время как его ациклический аналог ( $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ )<sub>3</sub> —  $\text{SiOMe}$  реагировал в 100 раз медленнее<sup>125</sup>. 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 книге<sup>123</sup> и обзоре<sup>126</sup>. Использование накопленного в этой области материала позволило авторам работы<sup>125</sup> 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)<sup>127</sup>.



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

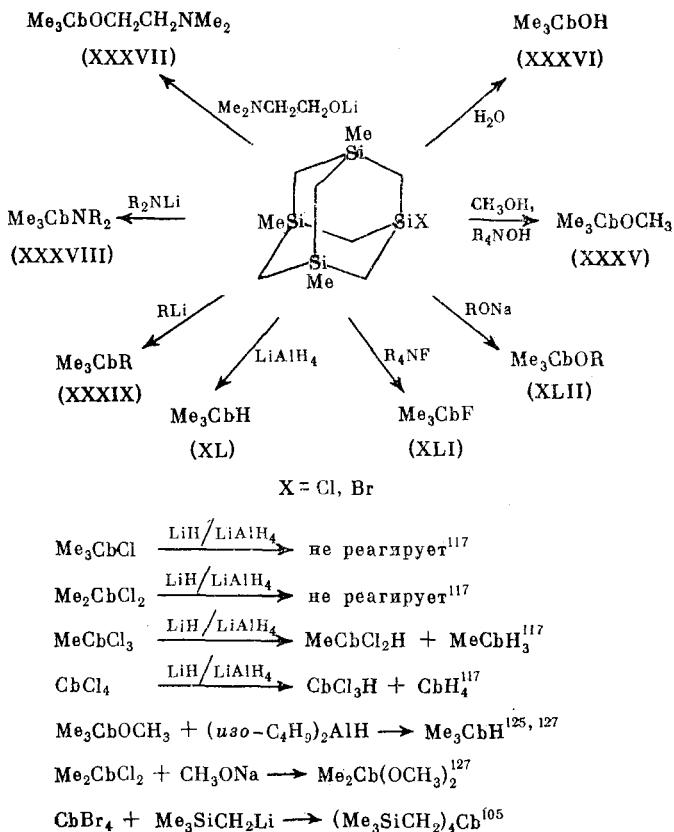
Хомер и Соммер установили<sup>129</sup>, что и с некоторыми электрофильными реагентами тетрасилаадамантыны так же реагируют достаточно активно. Например, галогенирование  $\text{Me}_3\text{SiH}$  быстро протекает на ходу при рассеянном свете, взаимодействие метоксипроизводного с  $\text{BCl}_3$  проходит мгновенно:



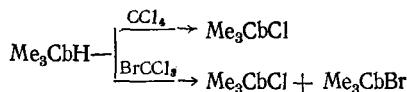
Ранее было показано<sup>123</sup>, что с ациклическими кремнийорганическими соединениями аналогичные реакции протекают с сохранением конфигурации. Очевидно, что подобному процессу не будет мешать специфическая геометрия силаадамантановой системы. Резкий контраст галогенированию  $\text{Me}_3\text{CbOMe}$  треххлористым бором представляет собой взаимодействие этого силаадамантана с  $\text{BF}_3$ , протекающее полностью лишь за 6 дней<sup>129</sup>. Аналогичная реакция ациклических алcoxисилианов сопровождается, по данным Соммера<sup>123</sup>, обращением конфигурации. Такой механизм невозможен для силаадамантановой системы, поэтому реакция с  $\text{BF}_3$  протекает, по предположению авторов<sup>129</sup>, по какому-то иному пути, наименее благоприятному для природы реагента.

Хомер и Соммер установили<sup>130</sup>, что жесткая геометрия силаадамантов не затрудняет образования и реакций радикалов, образующихся

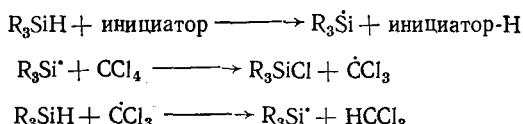
Схема 12



из  $\text{Me}_3\text{CbH}$  под действием перекиси бензоила.

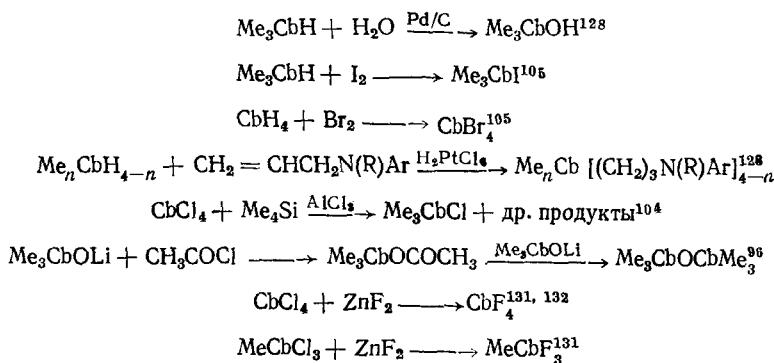


Известно, что подобные превращения являются свободно-радикальными цепными реакциями:



Найдено<sup>130</sup>, что ациклический аналог  $\text{Me}_3\text{CbH}$ , соединение  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\cdot\text{SiH}$  реагирует с  $\text{CCl}_4$  намного медленнее; следовательно, радикал  $\text{Me}_3\text{Cb}^\cdot$  образуется быстрее, чем  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{Si}^\cdot$ . Селективность радикала  $\text{Me}_3\text{Cb}^\cdot$  в процессе отщепления атома галогена от  $\text{BrCCl}_3$  оказалась примерно такой же, как и других силильных радикалов (об этом судят по соотношению образующихся  $\text{Me}_3\text{CbCl}$  и  $\text{Me}_3\text{CbBr}$ )<sup>130</sup>.

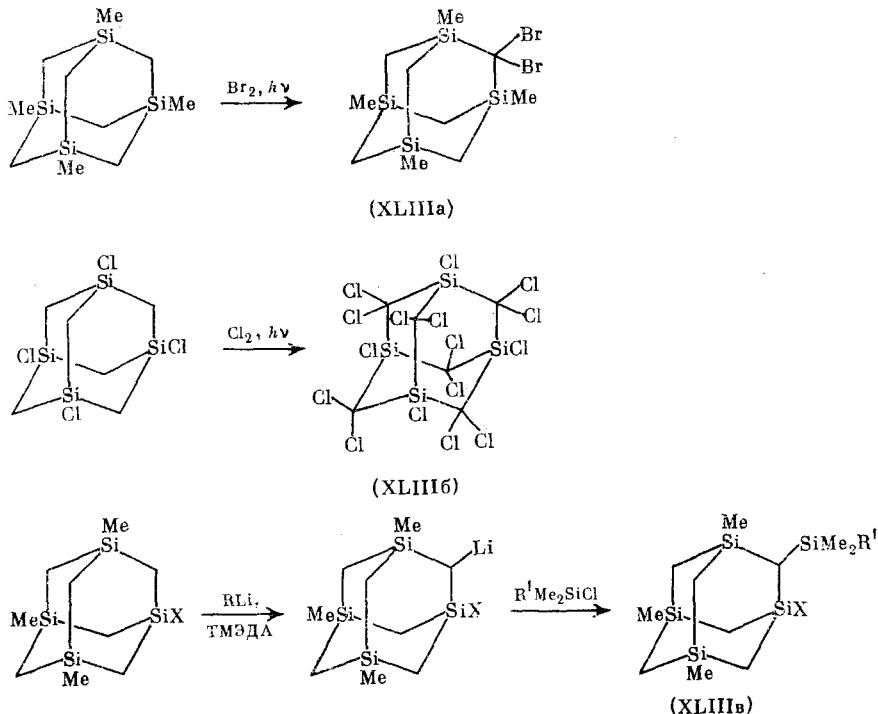
В заключение следует упомянуть о некоторых других реакциях карборунданов:



Реакции с  $\text{ZnF}_2$ , в отличие от фторирования  $\text{Me}_3\text{CbX}$  с помощью четвертичных аммониевых солей (схема 12), проведены в более жестких условиях (отсутствие растворителя, 100–160°).

Недавно Фриц и сотр.<sup>105, 131</sup> обнаружили новое свойство карборунданов — способность к галогенированию и металлизации по углеродному атому ядра (схема 13; (XLIIIa)<sup>105</sup>, (XLIIIб)<sup>131</sup>, (XLIIIв)<sup>105</sup>)

Схема 13



$X = \text{Me, галоген; } R = \mu\text{-C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2\text{SiMe}_3; R' = \text{Me, Ph;}$   
ТМЭДА =  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$

В последнее соединение (XLIIIв),  $R' = \text{Me}$ ) с помощью бутиллития были последовательно введены еще две триметилсилильные группы<sup>105</sup>.

Таким образом, геометрия относительно жесткого основного состояния тетрасилаадамантановой 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 Фрая<sup>96</sup>, суммирующем в основном результаты собственных работ автора и сотр. Однако основное внимание в обзоре<sup>96</sup> уделено механизму перегруппировки силметиленовых соединений в тетрасилаадамантаны под действием  $\text{AlX}_3$ , а также проблеме «оксасилаадаманта» (см. стр. 510).

### в) Физические свойства карборунданов

1,3,5,7-Тетраметил-1,3,5,7-тетрасилаадамантан и его галогенпроизводных  $\text{Me}_n\text{CbX}_{4-n}$  — бесцветные кристаллические, легко сублимирующиеся соединения с острым запахом. Несмотря на большой молекулярный вес и нередко очень высокие температуры плавления, большинство силаадамантановых соединений можно анализировать методом газожидкостной хроматографии. Фриц<sup>121</sup> отмечает и высокую термостабильность  $\text{Me}_4\text{Cb}$ : при 520—540° это вещество остается неизменным в течение 37 час.

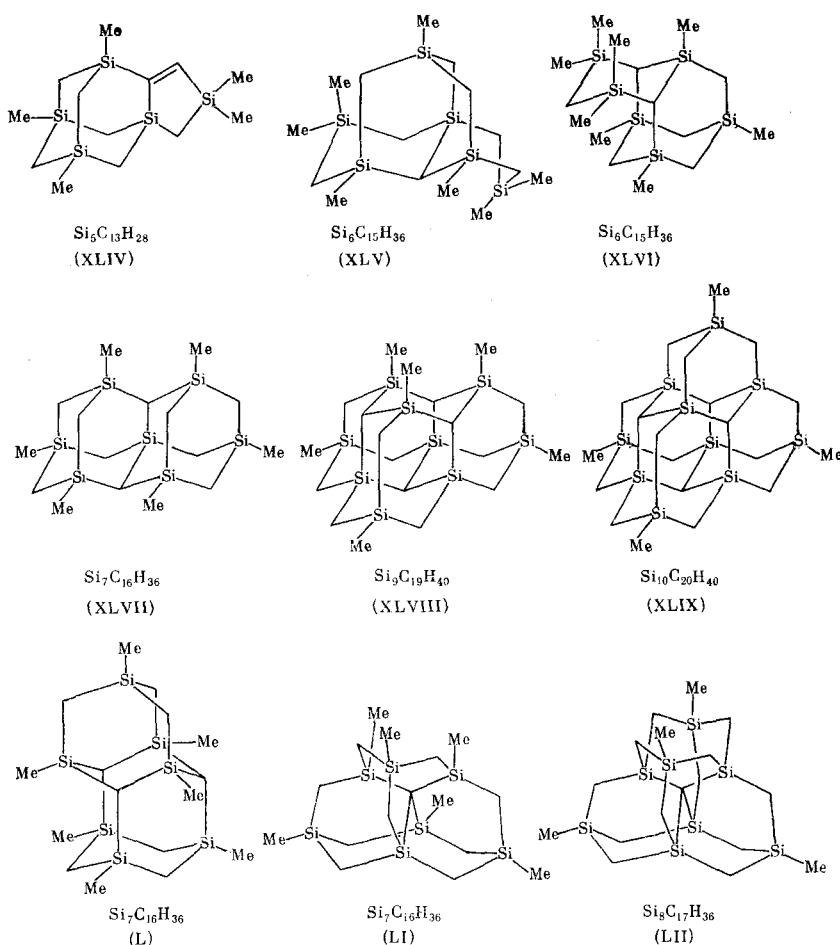
Для изучения особенностей строения силаадамантанов применялись различные физико-химические методы. Рентгеноструктурным анализом  $\text{Me}_4\text{Cb}$ <sup>133</sup> показано, что средняя длина связи Si—C в группировках Si—CH<sub>3</sub> и Si—CH<sub>2</sub> составляет соответственно 1,889 и 1,866 Å, что лежит в обычных пределах для связи кремний—углерод в органических соединениях кремния. Аналогичное исследование  $\text{Me}_3\text{CbBr}$ <sup>134, 135</sup> 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  $\text{Me}_4\text{Cb}$  проведен в работе<sup>136</sup>.

Фотоэлектронные спектры соединений  $\text{CbX}_4$  (X=Me, H, F, Cl) изучены в работах<sup>137, 138</sup>. Найдено, что молекулы силаадамантанов, как и молекулы адамантана и уротропина, не вполне свободны от напряжения, что связано с трансаннулярным SiC—SiC— и CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>-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-<sup>113, 124, 127</sup>, ПМР-<sup>103, 105, 110, 115, 118, 124, 127, 131, 132, 139</sup> и масс-спектров<sup>103, 105, 117, 124, 127, 131</sup> проводились в основном с целью идентификации полученных соединений. Однако имеется работа, специально посвященная колебательным спектрам 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрасилаадамантана<sup>140</sup>, 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  $\text{CbCl}_4$ <sup>141</sup>, показавший наличие интенсивного пика ( $\text{M}-15$ )<sup>+</sup>. 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  $\text{Me}_3\text{CbNEt}_2$  в водной среде и сравнении ее величины с основностью других органических аминов<sup>142</sup>. Это удалось сделать впервые благодаря гидролитической устойчивости связи Si—N в изученном силиламине. Оказалось, что основность силиламина  $\text{Me}_3\text{CbNEt}_2$  сильно понижена по



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

сравнению с триэтиламином и 1-аминоадамантаном. Авторы <sup>142</sup> отмечают, что подобное понижение основности силиламинов по сравнению с органическими аналогами обычно объясняют наличием в первых  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -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 Si—CH<sub>2</sub>—Si предполагалась ранее. Подтверждением этому служат результаты изучения УФ-спектров PhC<sub>6</sub>Me<sub>3</sub> и Ph<sub>2</sub>C<sub>6</sub>Me; обе фенильные группы в последнем соединении оказались электронно-изолированными, что говорит об отсутствии 1,3 (d—d)-взаимодействия в силаадамантановом ядре <sup>142</sup>.

#### г) Применение карборунданов

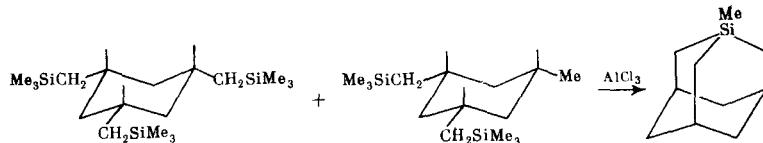
В патентах <sup>104, 111</sup> рекомендуется применять смеси Me<sub>n</sub>C<sub>b</sub>X<sub>4-n</sub> в качестве отпугивающих средств (репеллентов) против москитов. Азотсодержащие тетрасилаадаманты предложено использовать как эмульгирующие добавки <sup>128</sup>.

## 2. Высшие гомологи карборундана

Ряд высших гомологов  $\text{Me}_4\text{C}\text{Sb}$  впервые получен Фрицем из продуктов пиролиза тетраметилсилана<sup>113, 114, 118</sup>. 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»<sup>143</sup>. Из группы соединений (XLIV) — (XLIX) первого типа (см. рисунок) наиболее полно охарактеризовано вещество (XLVII), для которого приводятся температура плавления и данные масс-спектра<sup>113, 114</sup>, а также подробно изучены ПМР-<sup>114</sup> и фотоэлектронный спектры<sup>138</sup>. Силяскафаны (L) — (LII) охарактеризованы температурами плавления, данными ПМР- и масс-спектров<sup>143</sup>. Проведен рентгеноструктурный анализ соединения (LII)<sup>144</sup>.

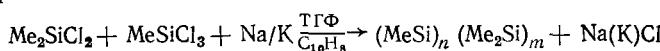
## 3. Другие классы силаадамантанов

Недавно синтезировано соединение с одним атомом кремния в адамантановом ядре<sup>145</sup>:

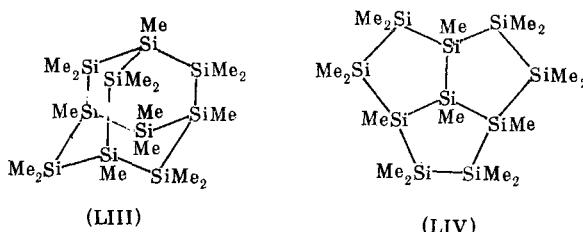


Структура 1-метил-1-силаадамантана установлена методом дифракции электронов в газовой фазе<sup>146</sup>.

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<sup>147, 148</sup> наряду с другими бициклическими и клеточными соединениями по реакции:



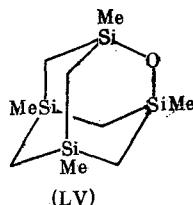
На основании данных масс-, ЯМР- и ИК-спектров было установлено, что соединение состоит из смеси двух предполагаемых структурных форм (LIII) и (LIV) в соотношении 3 : 1; температура плавления смеси выше 360° С.



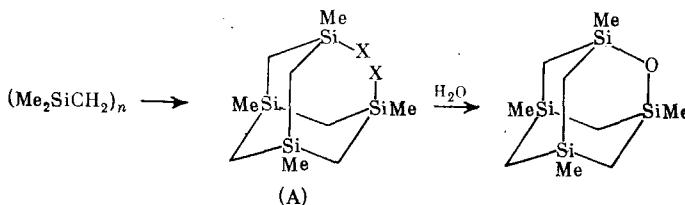
Однако сделать окончательно вывод о структуре  $\text{Si}_{10}\text{Me}_{16}$  можно будет

только после более тщательных исследований и проведения рентгеноструктурного анализа.

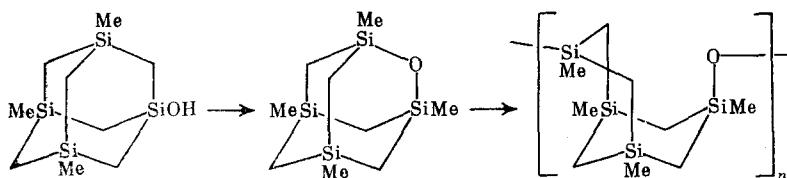
В настоящее время получены силаадаманты, в которых один или несколько атомов углерода замещены на атомы кислорода, серы, селена и фосфора. Одно из таких соединений, 1,3,5,7-тетрасила-8-оксаадамантан (LV), выделено Фрицем<sup>112, 118</sup> из продуктов пиролиза тетраметилсилана и охарактеризовано масс-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



Это же соединение, а также его хлор- и бромпроизводные синтезировал Клосовски<sup>149</sup>, использовавший для их получения метод Фрая<sup>104</sup> — катализическую 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 работе<sup>149</sup>, а также в обзоре Фрая<sup>98</sup> указывается, что в некоторых случаях (не уточняется, в каких именно) реакционная смесь после перегруппировки содержит побочный продукт предполагаемого строения А, который после гидролиза приводит к оксасилаадамантанам:



По мнению Фрая<sup>96</sup>, в некоторых случаях оксасилаадаманты могут возникать и в результате перегруппировки  $\text{Me}_3\text{CbOH}$ :

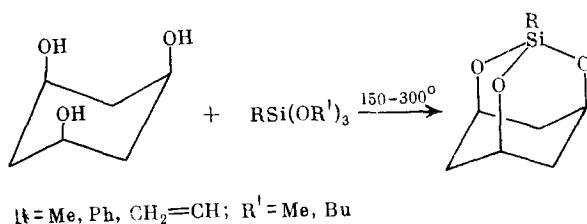


Попытки автора<sup>96</sup> получить силанол  $\text{Me}_3\text{CbOH}$  нагреванием  $\text{Me}_3\text{CbOCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2\text{HCl}$  в сильнокислой среде привели к полимерному продукту, образовавшемуся, возможно, в результате приведенных выше реакций<sup>96</sup>.

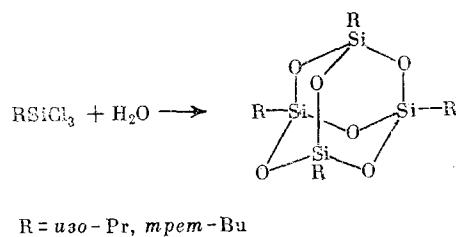
Клосовски<sup>149</sup> утверждает, что содержание тетрасилаоксаадамантанов в смеси можно повысить, если реакцию проводить в присутствии галогенирующих агентов типа  $\text{MeCOX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ),  $\text{Me}_n\text{SiX}_{4-n}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ,  $n = 1-3$ ). Предполагается, что эти добавки увеличивают выход продуктов (А) и приводят к оксасилаадамантанам, в которых один

из заместителей у атома кремния — хлор или бром. Авторы отмечают, что в отличие от строения обычных тетрасилаадамантанов структура силаоксаадамантанов, по-видимому, не свободна от напряжения, так как частота колебания связи Si—O—Si заметно понижена. Вероятно, что такая структура будет легко полимеризоваться с раскрытием цикла<sup>98, 149</sup>.

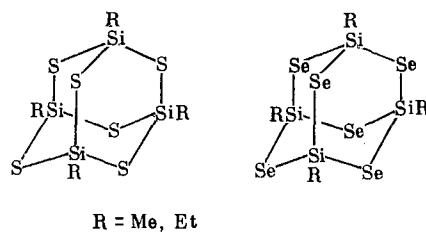
Описан способ получения 3-замещенных 2,4,10-триокса-3-силаадамантанов<sup>150, 151</sup>, заключающийся во взаимодействии *цис*-флюороглицида с триалкоксисиланами в присутствии триэтиламина при нагревании.



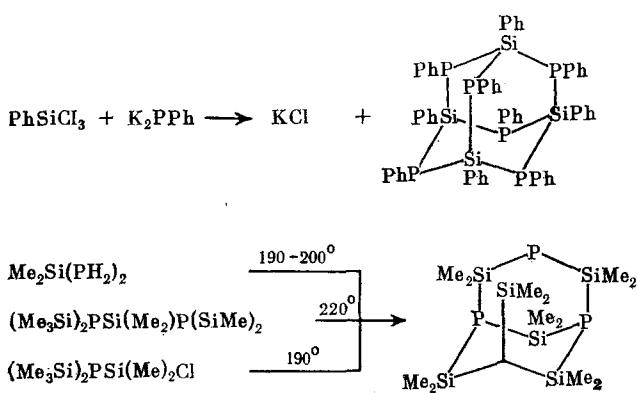
Адамантаны чисто силоксанового типа получены гидролизом *трет*-бутил- и изопропилтрихлорсиланов<sup>152</sup>; благодаря повышенной летучести эти соединения были выделены возгонкой из твердых полимерных продуктов гидролиза. Состав и строение установлены по данным элементного анализа и определению молекулярного веса (криоскопически).



Аналогичные тетрасилатио- и тетрасиласеленоадамантаны получены в жестких условиях исходя из алкилсиланов или алкилтрихлорсиланов и соответственно сероводорода или селеноводорода<sup>153</sup>, а также из фенилсилана и серы<sup>154</sup>.

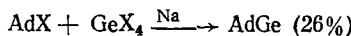


Изучена кристаллическая и молекулярная структура метильного производного  $(\text{MeSi})_4\text{S}_6$ <sup>155, 156</sup>. Соединения с кремнефосфорным адамантановым ядром получены<sup>157, 158</sup> по реакциям:



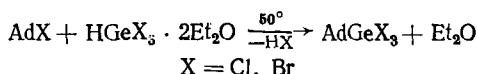
#### IV. ГЕРМИЛ- И ГЕРМААДАМАНТАНЫ

Первый представитель гермиладамантов был получен в 1973 г.<sup>19</sup>



Однако реакция Вюрца, успешно использованная в этом случае, оказалась малопригодной для получения других гермиладамантов.

В 1974 г. была обнаружена<sup>87, 159</sup> неожиданно легко протекающая реакция конденсации 1-галогенадамантов с эфиратами тригалогенгерманов:

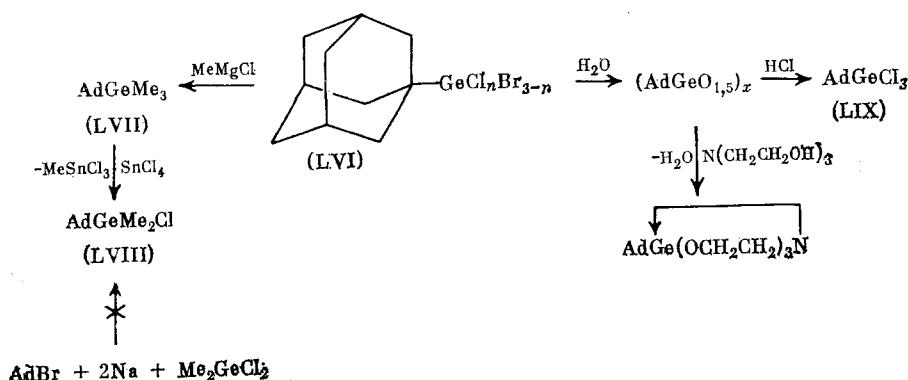


В отличие от реакции конденсации с ациклическими третичными галогенидами взаимодействие эфиратов с 1-галогенадамантанами протекает медленно, при длительном кипячении реакционной смеси. Это обстоятельство — причина низкого выхода 1-трибромгермиладаманта, так как эфират HGeBr<sub>3</sub> при длительном нагревании разлагается на этанол и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>GeBr<sub>3</sub>. Использование более устойчивого эфирата HGeCl<sub>3</sub> приводит к высокому выходу продукта (75%). При взаимодействии эфирата HGeCl<sub>3</sub> с 1-бромадамантом с выходом ~70% образуется смесь хлор(бром)гермиладамантов AdGeCl<sub>n</sub>Br<sub>3-n</sub> ( $n=0\text{--}3$ ). При замене в этой реакции эфирата трихлоргермана на его аминат Et<sub>3</sub>N·HGeCl<sub>3</sub> наблюдается резкое падение выхода (до 10%) при той же длительности и температуре реакции<sup>87, 159</sup>.

Осуществлены некоторые превращения тригалогенгермиладамантов (схема 14).

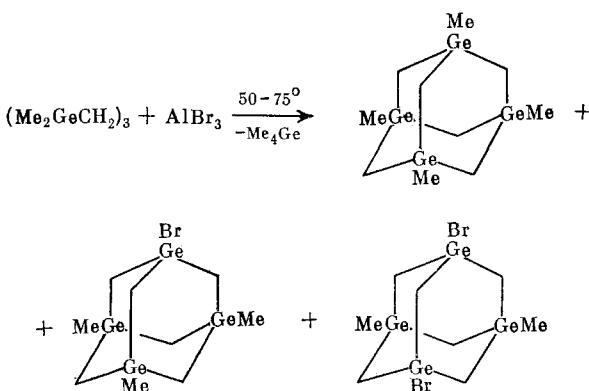
Оказалось<sup>87</sup>, что присутствие адамантильного радикала не вносит существенных изменений в химическое поведение функциональных групп, связанных с атомом германия. Следует лишь отметить необычно медленное и неполное протекание реакции образования 1-адамантилгерматрана по сравнению с получением аналогичным методом алкил- и фенилгерматранов<sup>160</sup>. Реакция между (LVII) и SnCl<sub>4</sub> 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 бромадаманта в адамантан. Следы (LVIII) обнаружены лишь хроматографически.

Схема 14



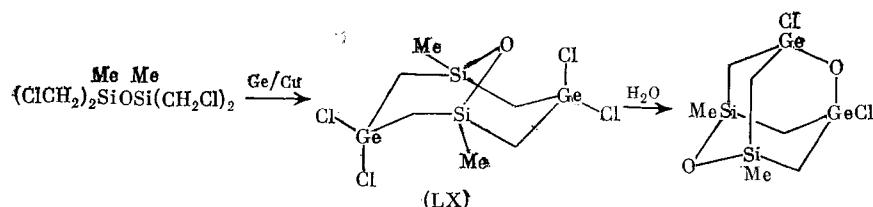
Строение полученных гермиладамантов изучено методом ЯМР<sup>87</sup>. Поскольку протонный спектр адамантановой группы крайне сложен и не поддается расшифровке, для исследования соединений (LVI)–(LIX) была использована спектроскопия ЯМР <sup>13</sup>C.

Первые представители 1,3,5,7-тетрагермаадамантов получены методом, аналогичным методу синтеза карборунданов<sup>161, 162</sup>:



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

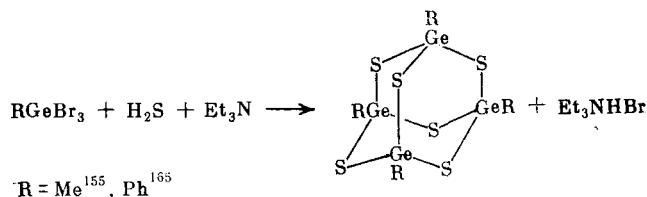
Имеются сообщения<sup>162–164</sup> о попытках синтеза смешанного силагер-маоксаадаманана:



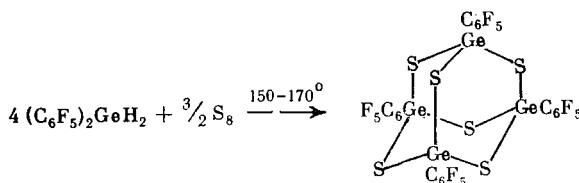
Однако продукты, полученные на последней стадии реакции, содержали лишь следы искомого соединения, обнаруженные масс-спектроскопически. Это вероятно связано с неблагоприятной для замыкания про-

странным структурой промежуточного бициклического соединения (LX), имеющего в кристаллическом состоянии конформацию «кресло-ванна»<sup>164</sup>.

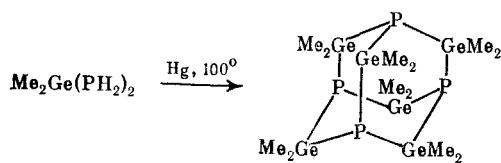
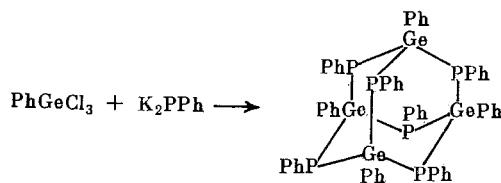
Серусодержащие гермаадаманты получены по реакции:



Адамантаноподобное строение выделенных высокоплавких кристаллических продуктов доказано данными масс-, ИК- и ПМР-спектров, а также рентгеноструктурного анализа<sup>155, 165</sup>. Аналогичное производное синтезировано в работе<sup>166</sup>:

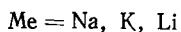
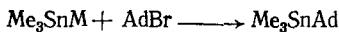


Получено два различных фосфорсодержащих гермаадаманта<sup>157, 167</sup>:



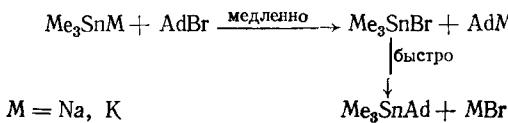
## V. СТАННИЛ- И СТАННААДАМАНТАНЫ

Впервые адамантильное производное олова было получено одновременно двумя группами исследователей<sup>168, 169</sup>, изучавших стереохимию взаимодействия  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -анионов с различными органогалогенидами:

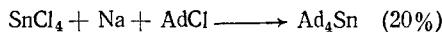
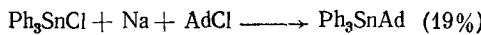


В работе<sup>169</sup>, кроме того, утверждалось, что не только 1-, но и 2-бромадамантан легко образует в аналогичных условиях соответствующий адамантилтриметилстанин. Очевидно, что в случае пространственно жесткого 1-адамантильного радикала указанная реакция протекает с сохранением конфигурации. Для объяснения этого факта предложен

двухстадийный механизм реакции<sup>168, 169</sup>:

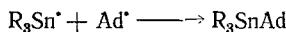


По мнению авторов работы<sup>168</sup>, в данном случае происходит нуклеофильное  $S_N2$ -замещение у галогена. Позднее с помощью аналогичной реакции Робертс<sup>19</sup> повторил синтез  $\text{Me}_3\text{SnAd}$ . Других производных ( $\text{Me}_2\text{SnAd}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{SnAd}_2$ ) этим методом получить не удалось, но успешно была использована реакция Вюрца<sup>19</sup>:



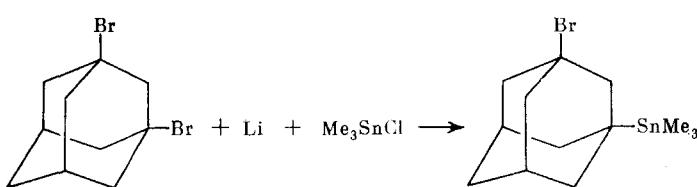
Полученные соединения подробно охарактеризованы с помощью элементного анализа, температур плавления, спектров ИК- и ЯМР.

По предположению автора<sup>19</sup>, реакция Вюрца протекает в данном случае радикальным путем, включающим перенос электрона от натрия к  $\text{R}_3\text{SnX}$  и  $\text{AdX}$ :

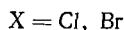
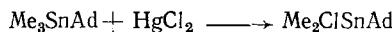


В<sup>19</sup> указано, что процесс сопровождается побочными реакциями сдвоивания радикалов с образованием  $\text{Ad}_2$  и  $\text{R}_3\text{SnSnR}_3$ . Попытки синтеза 1-адамантилтрихлорстаннана при кипячении в диглиме 1-хлорадаманта и  $\text{SnCl}_2$  (как с добавлением, так и без добавления катализаторов — солей аминов) не увенчались успехом: наблюдалось преимущественно восстановление хлорадаманта в адамантан<sup>87</sup>.

Синтезирован и 1-триметилстанил-3-бромадамантан<sup>170</sup>:



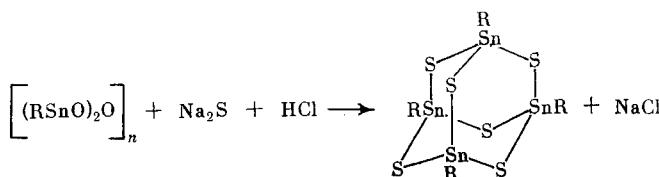
В работах<sup>19, 171</sup> изучены некоторые химические свойства адамантилпроизводных олова, в основном в реакциях с электрофильными реагентами. Тетраадамантановое соединение оказалось чрезвычайно инертным в отношении действия брома и  $\text{HgCl}_2$ . Однако эти же реагенты активно взаимодействуют сmonoадамантилпроизводными:



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

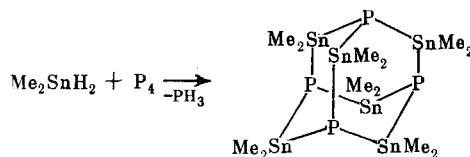
Физические свойства адамантилзамещенных станнанов изучены пока недостаточно. В работе Робертса<sup>19</sup> приведены длины волн полос погло-

щения в ИК-спектрах для  $\text{Me}_3\text{SnAd}$  и  $\text{Ph}_3\text{SnAd}$ , а также данные по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  полученных соединений (там же обсуждены некоторые особенности протонных спектров). Получено и несколько адамантоподобных серусодержащих соединений олова. Комура и Окавара <sup>172</sup> исследовали реакции между метил-,  $\alpha$ -пропил,  $\alpha$ -бутилоловооксидами и сульфидами натрия в соляной кислоте. В случае  $\alpha$ -бутильного соединения получен продукт, растворимый в бензоле, что позволило определить его молекулярный вес и изучить некоторые химические свойства.

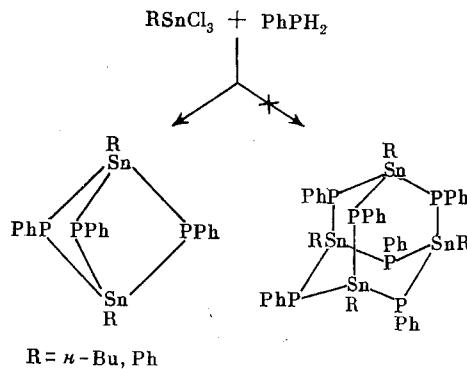


Позднее это соединение было предложено для стабилизации ПХВ <sup>173</sup>. Аналогично построенное метильное производное ( $\text{R}=\text{Me}$ ) получено из  $\text{MeSnCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$  <sup>174</sup>. Однако адамантоподобное строение полученного соединения установлено методом рентгеноструктурного анализа значительно позже <sup>175</sup>.

Селен- и теллурсодержащие станнаадаманты  $\text{Me}_4\text{Sn}_4\text{X}_6$  ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ), структура которых подтверждена данными ИК-, ЯМР-спектров и рентгеноструктурного анализа, синтезированы из  $\text{MeSnBr}_3$  и  $\text{NaHX}$  <sup>176</sup>. Недавно получен оригинальный гекса(диметилолово)тетрафосфид <sup>177</sup>:



Следует отметить, что попытка получения другого фосфорсодержащего станнаадаманта оказалась неудачной <sup>155</sup>, 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 силиладамантанов следует отметить вовлечение в реакцию Фриделя — Крафтса дигалогенадамантанов и арилсиланов<sup>178, 179</sup>, а также взаимодействие адамантана с метилхлорсиланом под действием лития<sup>180</sup>. Получены полимеры с использованием силизамещенных адамантанов, которые обладают повышенной термо- и радиационной стойкостью<sup>181</sup>. Методом газовой электронографии установлена структура 1-метил-1-силаадамантана<sup>182, 183</sup>. Продолжаются исследования оловозамещенных адамантанов: совершаются методы синтеза, изучаются физико-химические свойства (спектры ЯМР<sup>13</sup>C) и химическое поведение этих соединений<sup>184</sup>.

Недавно в литературе стали появляться сообщения о создании нового неорганического высокопрочного волокна из карбида кремния, пригодного для создания разнообразных композиционных материалов<sup>185, 186</sup>. Технология получения этого волокна заключается в прядении нитей из полимерного кремнийорганического продукта, не содержащего кислорода, и последующем его термическом карборундировании<sup>187—189</sup>.

#### 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. 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. T. Cacaci, Кагаку но рёйки, 25, № 9, 27 (1971) (пер. с японск. № Ц-36134, Все-союзный центр переводов).
11. Н. В. Аверина, Н. С. Зефиров, Успехи химии, 45, 1077 (1976).
12. Z. Kajka, 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. «Химия полизидранов», 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. общ. 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. по <sup>13</sup>.
34. С. С. Новиков, Б. И. Но, Ю. В. Попов, В. В. Сон, С. М. Дедов, см. <sup>26</sup>, стр. 90.
35. С. С. Новиков, Б. И. Но, Ю. В. Попов, Н. М. Хвощева, И. С. Григорьева, В. В. Сон, Ж. общ. химии, 17, 1668 (1977).
36. В. В. Сон, Автореф. канд. дис. 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. <sup>15</sup>, 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. <sup>18</sup>, стр. 12.
43. Б. И. Но, К. Ф. Красильникова, И. Р. Баранова, С. С. Новиков, см. <sup>15</sup>, 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. <sup>26</sup>, 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. Stratting, 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. Сандингурский, Е. В. Андрианова, см. <sup>26</sup>, стр. 94.
54. W. Ando, M. Ikeno, A. Sekiuchi, I. Am. Chem. Soc., 100, 3613 (1978).
55. С. С. Новиков, Б. И. Но, Ю. В. Попов, В. В. Сон, См. <sup>26</sup>, 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. <sup>26</sup>, 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. Хвощева, В. В. Сон, Там же, 48, 234 (1978).
61. Б. И. Но, Т. К. Корчагина, А. М. Бескопольный, 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. <sup>18</sup>, стр. 12.
65. Б. И. Но, К. Ф. Красильникова, С. С. Новиков, см. <sup>15</sup>, стр. 51.
66. С. С. Новиков, Б. И. Но, К. Ф. Красильникова, Г. Н. Зипунникова, см. <sup>26</sup>, стр. 86.
67. С. С. Новиков, Б. И. Но, К. Ф. Красильникова, В. И. Платонова, см. <sup>26</sup>, стр. 87.
68. Б. И. Но, К. Ф. Красильникова, см. <sup>15</sup>, 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. <sup>18</sup>, 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. <sup>15</sup>, 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. Хвоощева, В. В. Сон, Авт. свид. СССР № 652182 (1977); Бюл. изобр., 1979, № 10.
77. А. М. Грульт, Г. Г. Белтман, заявка ФРГ № 2424765 (1974), С. А., 82, 171878 (1975).
78. С. С. Новиков, А. П. Хардин, В. П. Ущенко, А. Д. Ким, см. <sup>26</sup>, стр. 93.
79. С. С. Новиков, Б. И. Но, В. П. Ущенко, Н. С. Николенко, см. <sup>26</sup>, стр. 91.
80. С. С. Новиков, А. П. Хардин, В. П. Ущенко, А. Д. Ким, В. К. Брель, см. <sup>26</sup>, 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. Севостянова, А. Г. Юрченко, Г. И. Даниленко, Н. О. Черская, С. С. Новиков, Деп. ВИНИТИ № 1023—69 (1969).
87. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, А. В. Кисин, в сб. Химия элементоорганических соединений, «Наука», Л., 1976, стр. 33.
88. Т. Pehk, E. Lippinaa, 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. <sup>26</sup>, стр. 83.
90. Z. Dolejsek, S. Hala, V. Hanus, S. Land, 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. Заэр, В. В. Тахистов, см. <sup>26</sup>, 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 Vorträge, Westdeutscher Verlag Opladen, 1971, S. 45.
96. C. L. Frye, J. M. Klosowski, Intra — Sci. Chem. Repts., 7, 147 (1973).
97. E. Osava, 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. Лубук, 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. <sup>26</sup>, 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. И. 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. *L. Sommer*, 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. Krahe, R. Mattes, K.-F. Tebbe, H. G. Schnering, G. Fritz*, Z. anorg. allgem. chem., 393, 74 (1972).
134. *C. Н. Гуркова, А. И. Гусев, В. А. Шарапов, Т. К. Гар*, см. <sup>26</sup>, стр. 82.
135. *C. 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. *A. В. Кисин, В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Е. М. Берлинер, В. М. Носова*, см. <sup>26</sup>, 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. Organometal. 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. Bondjouk*, 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, Moscou, 1971, v. 2, p. 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 гетероциклических соединений, 1968, 227.
161. *T. 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. <sup>18</sup>, 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. Pleiffer, R. Lehnhardt*, Ber., 36, 3027 (1903).
175. *C. Dörfelt, A. Janeck, 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, А48.
  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. Ekooua, J. Dunogues, 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).