

УДК УДК 547.245.01+ 547.128

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ КАРБОРАНИЛМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Б. А. Измайлов, В. А. Васнев, Г. Д. Маркова*

Представлено академиком РАН Ю.Н. Бубновым 22.10.2018 г.

Поступило 29.10.2018 г.

Разработан эффективный метод синтеза *o*(*m*)-карборанилметилсилоксанов по реакции Гриньяра из 1,2(7)-бис(броммагнийметил)-*o*(*m*)-карборанов и 1-хлор-1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксана. В результате были получены 1-(1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксанилметил)-2(7)-метил-*o*(*m*)-карбораны, 1,2(7)-бис(1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксанилметил)-*o*(*m*)-карбораны, экзоциклический 1,2-(*o*-карборано)-4,6-бис(диметилсиллил)-5-окса-циклогептан, 1,7-бис(хлор-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанилметил)-*m*-карборан и олигомер, содержащий два 1,7-бис(диметилсиллилметил)-*m*-карборановых звена.

Ключевые слова: *o*(*m*)-карборанилметилсилоксаны, реакция Гриньяра, экзоцикл *o*-карборана.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652486149-52>

Карборанкремнийорганические соединения впервые были получены действием *S*-литий производных карборанов на кремнийорганические соединения со связью Si–C [1–4]. Олиго(диметил)силоксаны с 1,2(7)-бис(диметилсиллилметил)-*o*(*m*)-карборановыми звеньями получали реакцией 1,2(7)-дилитий-*o*(*m*)-карборанов с карбофункциональными хлорметил(диметил)силоксанами [5, 6] либо реакцией 1,2(7)-димедь-*o*(*m*)-карборанов с хлорметил(диметил)силоксанами [7]. Существенным недостатком таких реакций является то, что наряду с образованием карборанилметилсодержащих органосилоксанов протекают конкурирующие процессы расщепления силоксановых связей как исходным *o*(*m*)-карбораниллитием, так и образующимися в ходе реакции силанолятами лития.

Недавно нами были разработаны методы получения карборансодержащих силоксанов из алкоксиланов и хлорсиланов по реакции Гриньяра [8, 9]. В данной работе для получения карборанилметилсодержащих силоксанов из галоидмагнийметилкарборанов впервые использованы дисилоксаны с хлорсилильными группами.

В результате проведенного исследования установлено, что при реакции 1,2(7)-бис(броммагнийметил)-*o*(*m*)-карборанов с двукратным избыт-

ком 1-хлор-1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксана в эфирно-бензольном растворе образуются смеси продуктов, состоящие из 80% 1-(1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксанилметил)-2(7)-метил-*o*(*m*)-карборанов (I, II) и 20% 1,2(7)-бис(1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксанилметил)-*o*(*m*)-карборанов (II, IV) (схема 1).

Реактивы Гриньяра — 1,2(7)-бис(броммагнийметил)-*o*(*m*)-карбораны получали реакцией 1,2(7)-бис(бромметил)-*o*(*m*)-карборанов с двойным избытком магния в эфирно-бензольном растворе по методике [9].

Методом бромирования [9] было найдено, что содержание 1,2-бис(броммагнийметил)-*o*-карборана в реакционных смесях достигает 80%, а 1,7-бис(броммагнийметил)-*m*-карборана 90%. Высокий выход реактивов Гриньяра связан, по-видимому, с тем, что в этих реакциях практически не протекают изомеризационные превращения исходных бромметилсодержащих карборанов и их переметаллирование.

Особый интерес для исследования представляют реакции 1,2(7)-бис(броммагнийметил)-*o*(*m*)-карборанов с 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном. Мы полагали, что в этом случае возможно образование карборанилметилсодержащих диметилсилоксанов различного строения. Можно было ожидать, что вследствие расположения броммагнийметильных групп в *o*-карборане в *цис*-положении по отношению друг к другу [10] при его реакции с 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном возможно образо-

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук, Москва

*E-mail: mgaly@yandex.ru

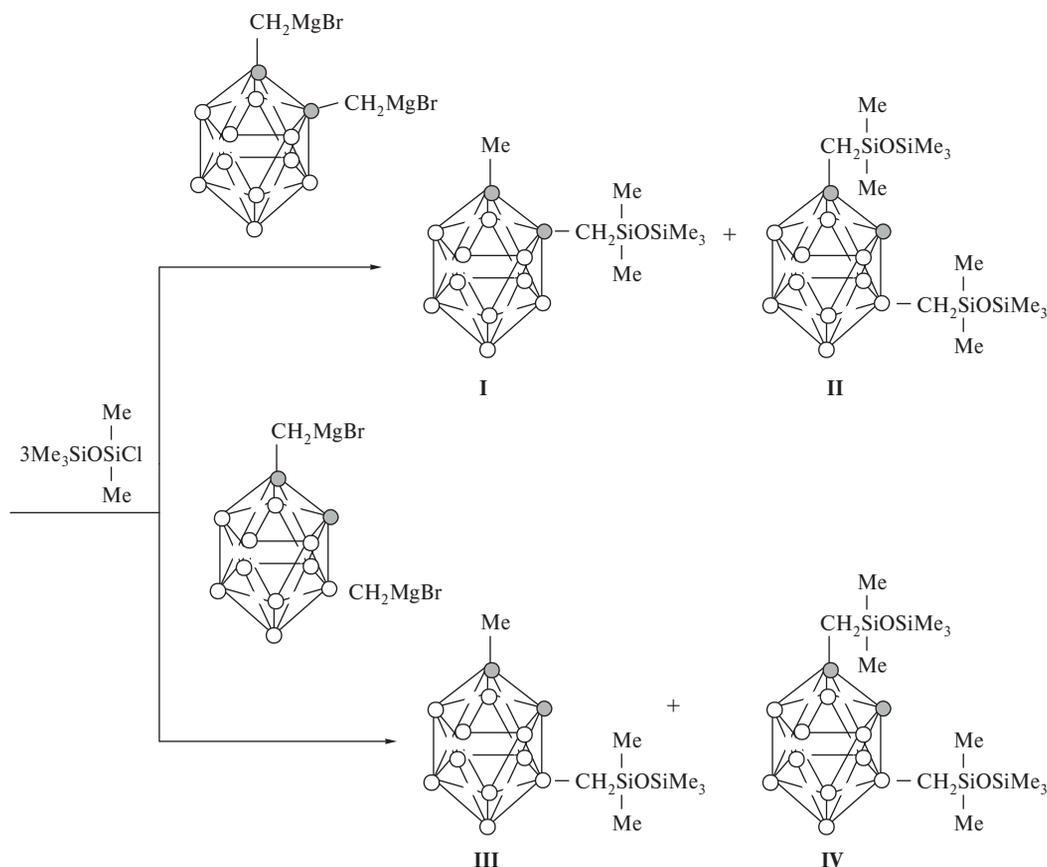


Схема 1. Реакции бис(броммагнийметил)-*o*(*m*)-карборанов с избытком 1-хлор-1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксана.

вание экзоциклического продукта, а вследствие расположения броммагнийметильных групп в *m*-карборане в *m*-положении друг к другу — образование 1,7-бис(хлор-1,1,3,3-тетраметилдисиоксанил-метил)-*m*-карборана.

Действительно, было установлено, что при реакции 1,2-бис(бром-магнийметил)-*o*-карборана с четырёхкратным мольным избытком 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраметилдисиоксана в эфирно-бензольном растворе образуется только экзоциклический продукт — 1,2-(*o*-карборанилено)-4,6-бис

(диметилсилил)-5-окса-циклопептан (V) с количественным выходом (схема 2).

Следует отметить, что и при эквимольном соотношении реагентов образуется также только экзоцикл (V). Экзоцикл ранее был получен нами гидролитической конденсацией 1,2-бис(хлор-1,1,3,3-тетраметил-дисиоксанилметил)-*o*-карборана [11], реакцией 1,2-димедь-*o*-карборана с бис(хлорметил)-1,1,3,3-тетраметилдисиоксаном [9], а также в качестве побочного продукта при получении 1,2-бис[метокси(диметил)силилметил]-*o*-карборана

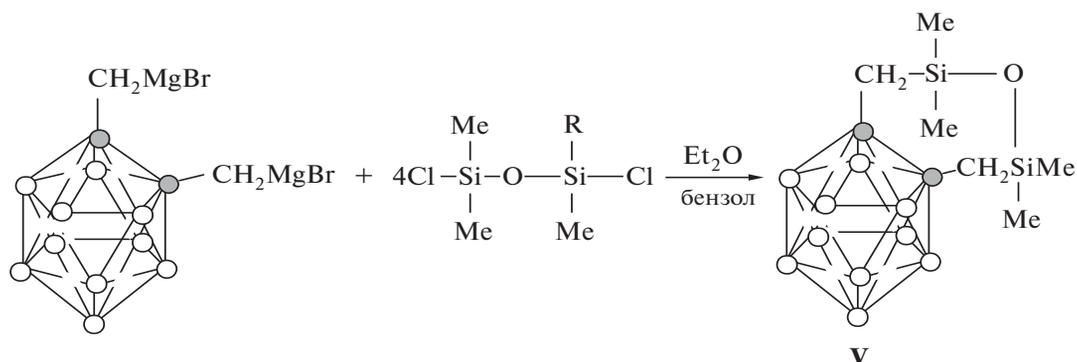
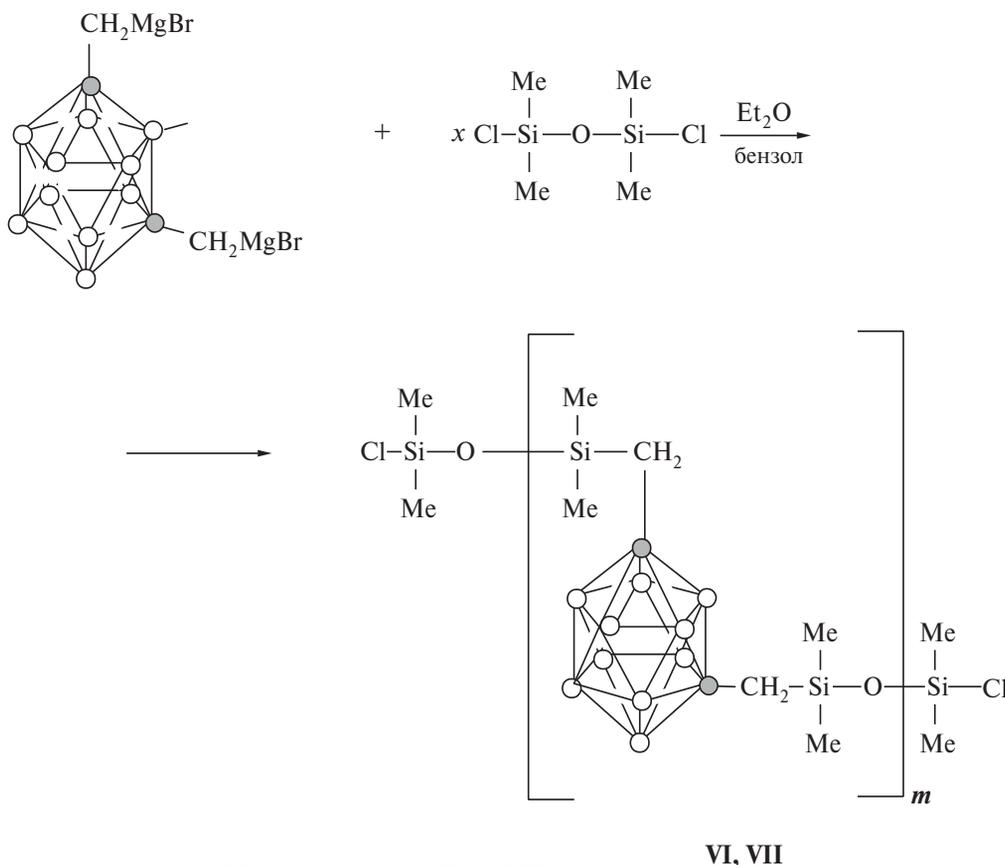


Схема 2. Образование экзоциклического 1,2-(*o*-карборанилено)-4,6-бис(диметилсилилил)-5-окса-циклопептана.



Здесь $x = 4$, $m = 1$ (VI); $x = 1$, $m = 1$ (VI), 2 (VII)

Схема 3. Реакции 1,7-бис(броммагнийметил)-*m*-карборана с 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном.

из 1,2-бис(броммагнийметил)-*o*-карборана и диметилдиметоксисилана [8].

Структура экзоцикла подтверждена данными РСА [12]. Мы показали, что длины связей в этом соединении имеют обычные значения. Расстояние Si–O (1,625 Å) попадает в интервал 1,61–1,65 Å, характерный для подобных связей в силоксанах. Длины связей Si–C (1,893 Å) также согласуются с интервалом 1,84–1,89 Å, что соответствует кремнийорганическим соединениям. Расстояния C_{cb}–C_{Me} равны 1,521 Å.

При исследовании реакции 1,7-бис(броммагнийметил)-*m*-карборана с 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном было установлено, что при реакции с четырёхкратным мольным избытком дисилоксана образуется только 1,7-бис(хлор-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанилметил)-*m*-карборан (VI) с выходом до 80% (схема 3). При эквимольном соотношении реагентов образуется смесь продуктов: 60% соединения VI и 20% димера VII.

Таким образом, в результате проведённых исследований разработан эффективный метод синтеза *o(m)*-карборанилметилсилоксанов по реакции Гриньяра.

Благодарности. Благодарим Центр исследования строения молекул ИНЭОС РАН за помощь в проведении спектрального анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heying T.L., Ager J.W., Clark Jr. L., Alexander R.P., Papetti S., Reid J.A., Trotz S.I. // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2. P. 1097–1105.
2. Papetti S., Heying T.L. // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2. № 6. P. 1105–1107.
3. Захаркин Л.И., Брегадзе В.И., Охлобыстин О.Ю. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1964. С. 1539–1540.
4. Zakharkin L.I., Bregadze V.I. O. Yu. Okhlobystin O. Yu // *J. Organomet. Chem.* 1965. V. 4. № 3. P. 211–216.
5. Kalinin V.N., Izmaylov B.A., Kazantzev A.A., Myakushev V.D., Zhdanov A.A., Zakharkin L.I. // *J. Organomet. Chem.* 1981. V. 216. P. 295–320.
6. Измайлов Б.А., Калинин В.Н., Мякушев В.В., Жданов А.А., Захаркин Л.И. // *ДАН.* 1985. Т. 280. С. 114–118.
7. Измайлов Б.А., Неделькин В.И., Герр И.С. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1998. Т. 47. № 4. С. 687–690.

8. *Izmaylov B.A., Bai J.P., Vasnev V.A., Markova G.D.* // J. Organomet. Chem. 2018. V. 867. P. 220–223. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.12.012>
9. *Izmaylov B.A., Vasnev V.A., Markova G.D.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 471. P. 475–480.
10. *Grimes R.N.* Carboranes. 3rd ed. L.: Acad. Press. 2016. P. 1058.
11. *Калинин В.Н., Измайлов Б.А., Казанцев А.А., Жданов А.А., Захаркин Л.И.* // ЖОХ. 1981. Т. 1. С. 859–863.
12. *Яновский А.И., Стручков Ю.Т., Калинин В.И., Измайлов Б.А., Мякушев В.Д.* // ЖСХ. 1981. Т. 10. С. 817–821.

A NEW APPROACH TO OBTAINING CARBORANYLMETHYLSILOXANES

B. A. Izmaylov, V. V. Vasnev, G. D. Markova

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS Yu.N. Bubnov October 22, 2018

Received October 29, 2018

The efficient method for the synthesis of *o(m)*-carboranylmethylsiloxanes by the Grignard reaction based on 1,2 (7)-bis(bromomagnesiummethyl)-*o(m)*-carboranes and 1-chloro-1,1,3,3,3-pentamethylidisiloxane was developed. As a result, 1-(1,1,3,3,3-pentamethylidisiloxanylmethyl)-2(7)-methyl-*o(m)*-carboranes, 1,2(7)-bis(1,1,3,3,3-pentamethylidisiloxanylmethyl)-*o(m)*-carboranes, exocyclic 1,2-(*o*-carborano)-4,6-bis(dimethylsilyl)-5-oxa-cycloheptane, 1,7-bis(chloro-1,1,3,3-tetramethylidisiloxanylmethyl)-*m*-carborane and the oligomer containing two 1,7-bis(dimethylsilylmethyl)-*m*-carborane units were obtained.

Keywords: *o(m)*-carboranylmethylsiloxanes, Grignard reaction, exocycle of *o*-carborane.