

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Владимир Флорович Миронов, профессор, доктор химических наук, начал свою научную деятельность в 1947 г. в области рационального сжигания природного газа.

С 1950 г. и по настоящее время В.Ф. Миронов ведет систематические исследования в области синтетической и прикладной органической химии кремния, германия и олова. Он является одним из пионеров в создании химии германийорганических соединений и сравнительной химии соединений элементов 1УБ группы.

Новыми оригинальными направлениями, развивамыми В.Ф. Мироновым за последние годы, являются химия биологически активных германийорганических соединений [703] и кремнийорганический синтез органических соединений, особенно изоцианатов [726, 732].

В.Ф. Мироновым открыт ряд реакций и перегруппировок, созданы новые области химии кремнийорганических соединений и внедрен в производство ряд собственных оригинальных разработок. Результаты этих исследований, выполненных в ИОХе АН СССР и ГНИИХТЭОСе, нашли отражение более чем в 700 научных публикациях, в том числе 3 монографиях, 75 обзорных работах, 185 авторских свидетельствах и 35 зарубежных патентах.

Одна из монографий [133] и ряд обзоров переведены на иностранные языки и изданы в США, ГДР и КНР [11, 27, 84, 87, 218, 361, 616]. В.Ф. Миронов неоднократно приглашался для чтения лекций и докладов о своих исследованиях в университеты США, ФРГ, Франции, Японии, Чехословакии, Польши и Венгрии, а также для участия во всех международных конгрессах, конференциях и симпозиумах по химии элементоорганических соединений.

Профессор В.Ф. Миронов в 1970-1972 гг. был членом редколлегии Международного журнала *Organometallics in chemical synthesis*, в настоящее время он член редколлегии Журнала общей химии (ЖОХ).

Под руководством В.Ф. Миронова выполнены 35 кандидатских диссертаций, 5 его сотрудников завершили работу над докторскими диссертациями.

Последние годы В.Ф. Миронов много внимания уделяет научной информации. Он является инициатором, организатором и участником создания разнообразных справочников в области химии элементоорганических соединений [431, 470, 483, 497, 508, 549, 552, 622, 623, 649] и информационно-поисковой системы в области химии кремния и германия.

## 1. ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (КОС)

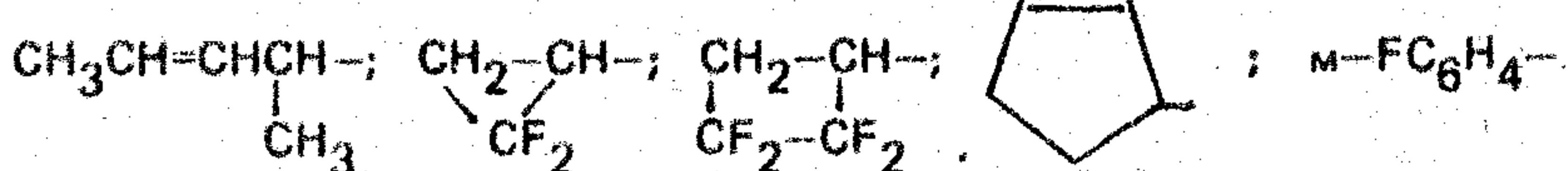
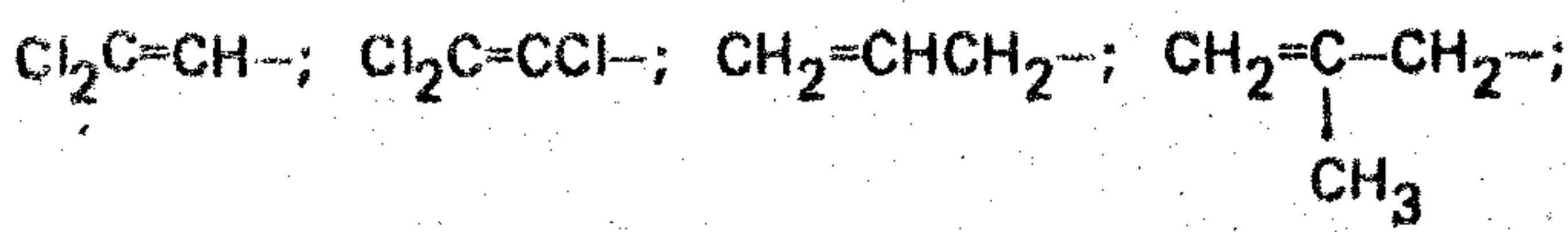
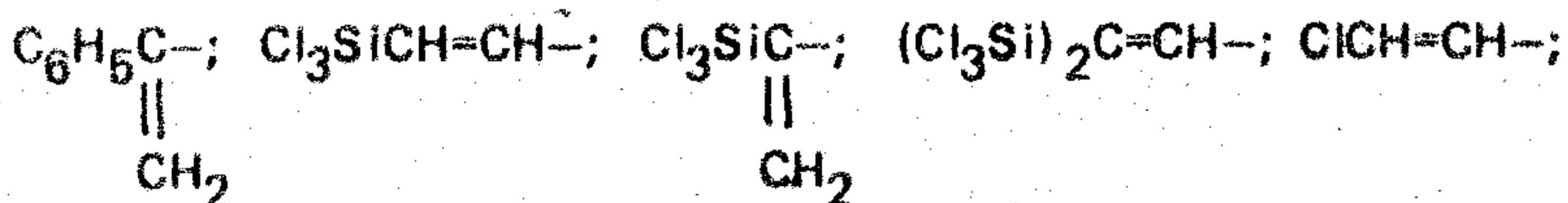
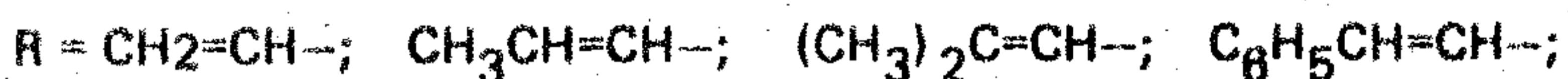
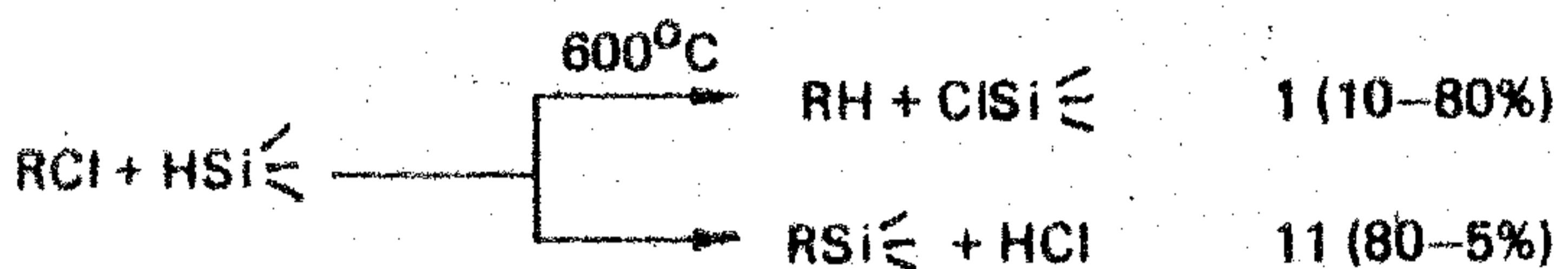
Работа в этой области была начата В.Ф. Мироновым в 1950 г. и продолжается по настоящее время.

### 1.1. Непредельные соединения кремния

Основы химии непредельных соединений кремния в значительной степени созданы трудами В.Ф. Миронова и его сотрудников [5, 33, 91].

Наиболее важный результат этой части исследований – разработка нового общего метода синтеза непредельных КОС, названного методом высокотемпературной конденсации (ВТК) [49, 59, 61, 75, 80, 91, 100, 624, 625].

Сущность метода ВТК заключается во взаимодействии хлоролефина с гидросиланом при пропускании их смеси через нагретую до 550–650°C пустую трубку.



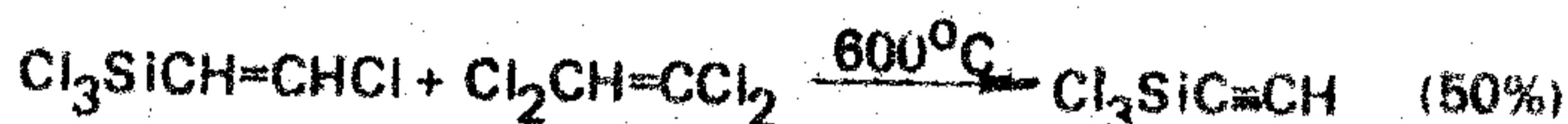
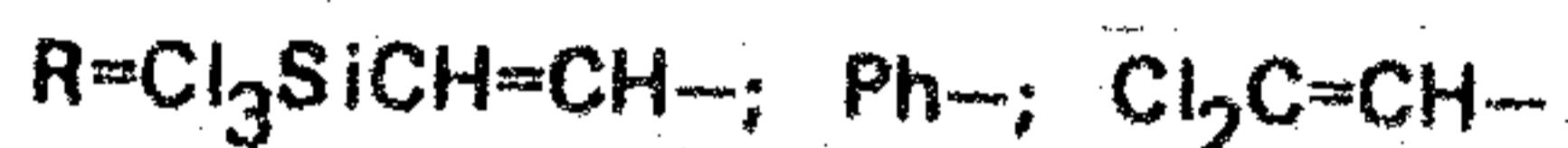
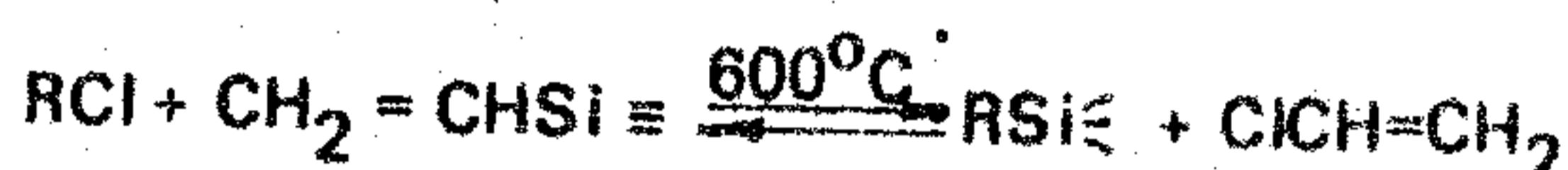
Соотношение между реакциями восстановления (I) и конденсации (II) определяется, главным образом, природой исходных компонентов и

материалом стенок реактора. Кроме побочной реакции восстановления (1) обнаружено еще несколько гомолитических реакций обмена радикалами между гидро- и алкенилсиланами



Обмен этих радикалов (или сильильных групп) протекает и в том случае, когда вместо гидросилана берется другой алкенил- или арилсилан [503].

Обнаружен еще ряд неизвестных ранее реакций [643] :

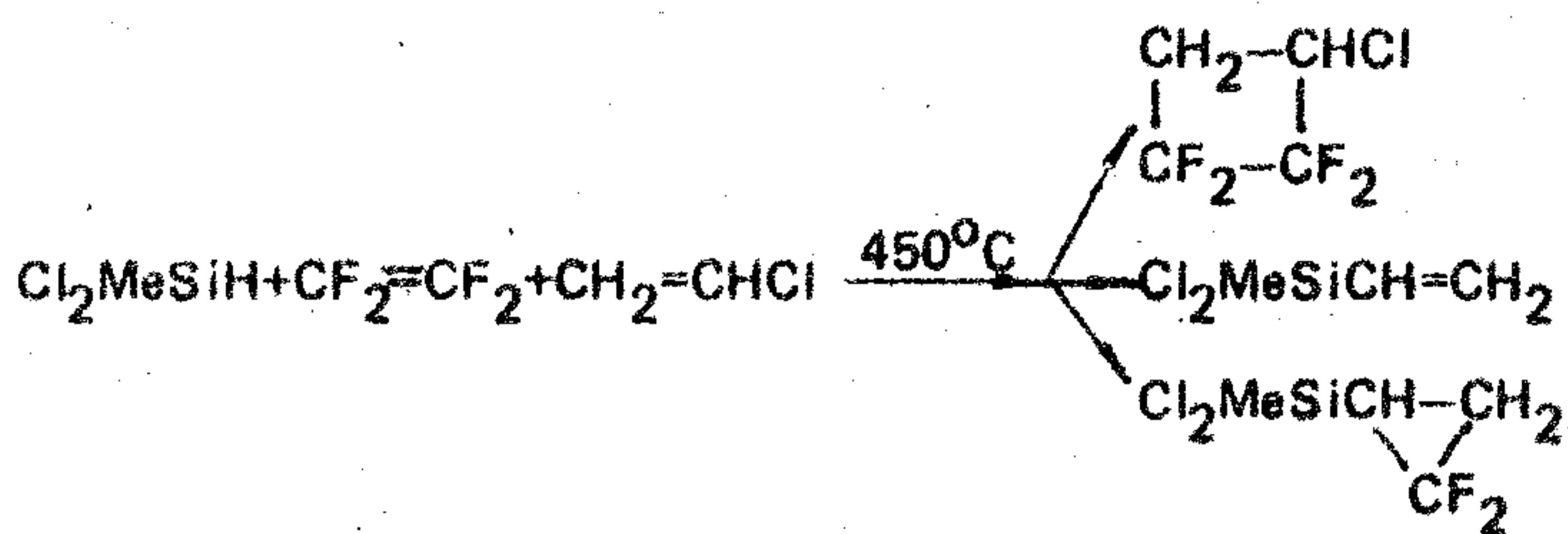
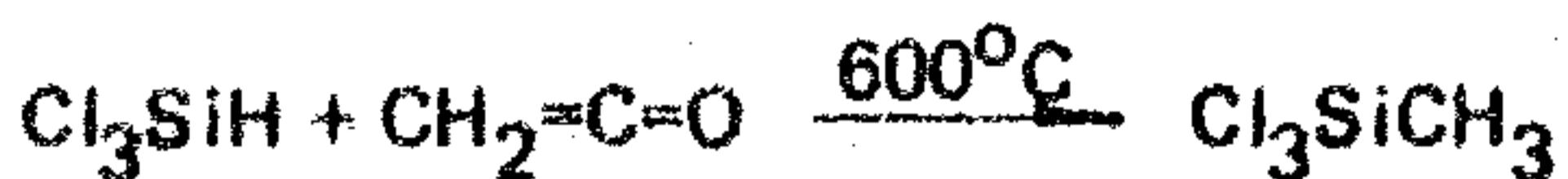


Кроме того, было показано, что синтез винилсиланов методом ВТК является частным случаем общей реакции, в которой источником винильного радикала может служить не только хлористый винил, но и другие винильные соединения. В.Ф. Миронов установил, что реакция ВТК при получении алкенилсиланов, вопреки общепринятым представлениям, является новой гомолитической реакцией образования связи Si-C. Эти исследования в области ВТК послужили научной основой при создании современной технологии промышленного производства винилхлорсиланов [91].

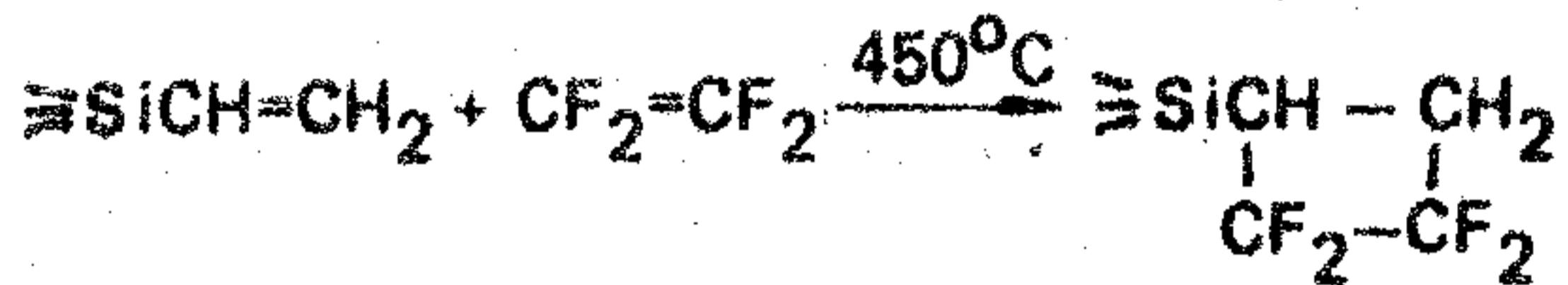
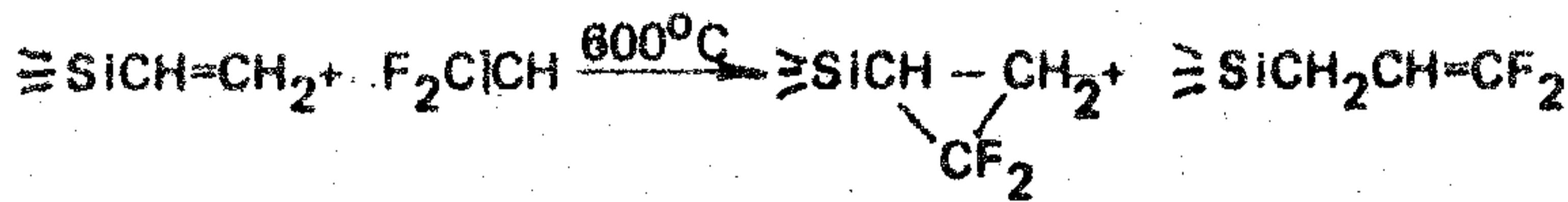
Наконец, было установлено, что выходы винил- и фенилсиланов, получаемых методом ВТК, повышаются при введении в зону реакции некоторых галогенуглеводородов ряда фреонов [418, 447, 478, 514, 624].

В своих исследованиях В.Ф. Миронов неоднократно возвращался к изучению реакций, проводимых в условиях ВТК, например, к термолизу двух и даже трех различных веществ [129, 149].

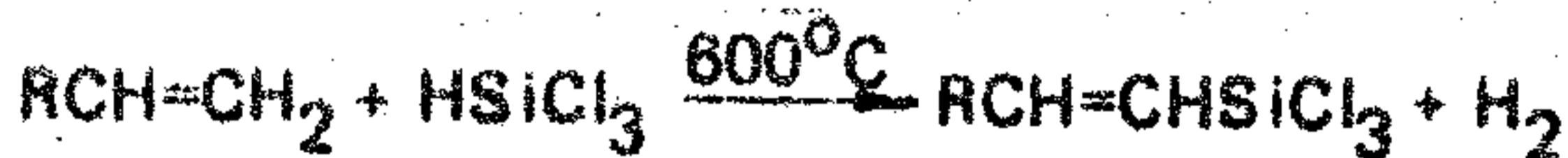




Изучение сотермолиза винилсиланов с другими веществами-генераторами карбенов привело к созданию нового метода получения весьма перспективных мономеров [382, 403, 419, 425, 625]

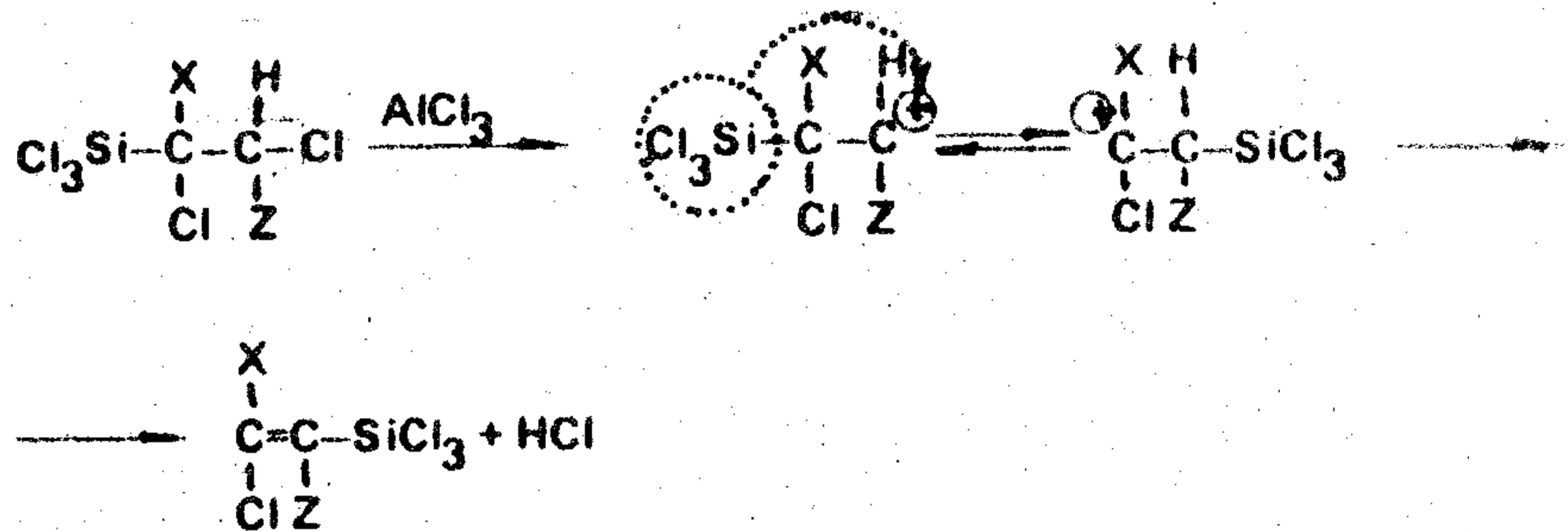


Взаимодействие олеиновых и ацетиленовых углеводородов с трихлорсиланом в условиях ВТК привело к образованию алкенил- и этинилтрихлорсиланов, что является новой реакцией их получения [96, 115].



В условиях ВТК было обнаружено взаимодействие гидросиланов и с предельными углеводородами [103]. Эта новая реакция газофазного силирования как индивидуальных углеводородов, так и их смесей приводит к получению смеси органохлорсиланов с выходами ~70%.

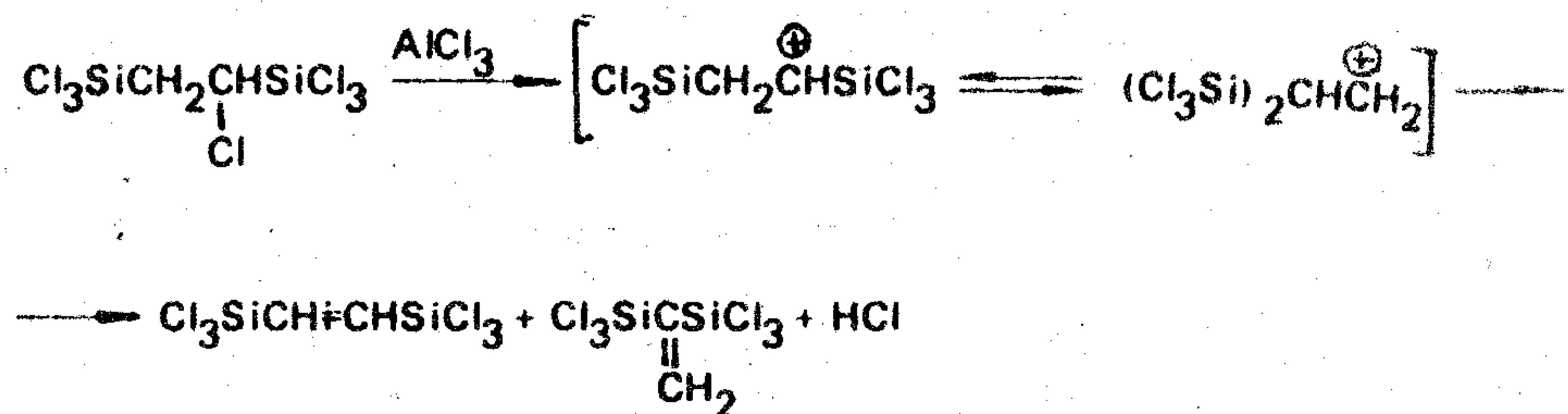
Большое внимание в исследованиях В.Ф. Миронова уделено изучению синтеза непредельных КОС методом дегидрогалогенирования карбогалогенисиланов [33, 46, 52, 71, 90, 112]. При этом обнаружена новая общая перегруппировка [63, 97, 106, 113].



$\text{X}$  и  $\text{Z} = \text{H}$  и  $\text{CH}_3$ ;  $\text{CH}_3$  и  $\text{H}$ ;  $\text{H}$  и  $-\text{SiCl}_3$ ;  $-\text{SiCl}_3$  и  $\text{H}$ ;

$\text{H}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5$  и  $\text{H}$ ;  $\text{H}$  и  $\text{H}$ ;  $\text{Cl}$  и  $\text{Cl}$ ;  $\text{Br}$  и  $\text{Br}$ .

Другая родственная перегруппировка наблюдалась при дегидрохлорировании 1,2-бис (трихлорсилил) хлорэтана [26, 97].

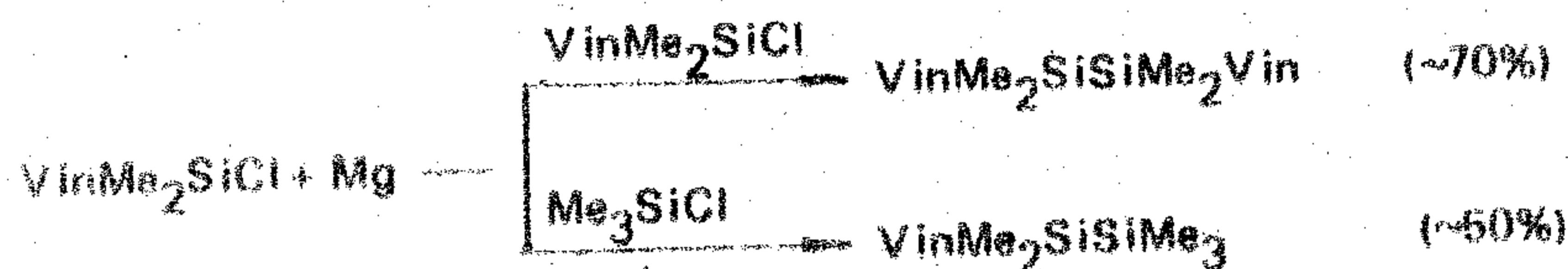


Изучение этой перегруппировки послужило началом систематического исследования химии неизвестного ранее класса соединений кремния: дисилил (гермил) замещенных этиленов и пропиленов [19, 32, 34, 47, 51, 57, 91, 97, 126, 132, 237, 243].

На примерах магний- и натрийорганических синтезов были разработаны препаративные пути получения алкенилсиланов с  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -положениями кратной связи относительно атома кремния [91].

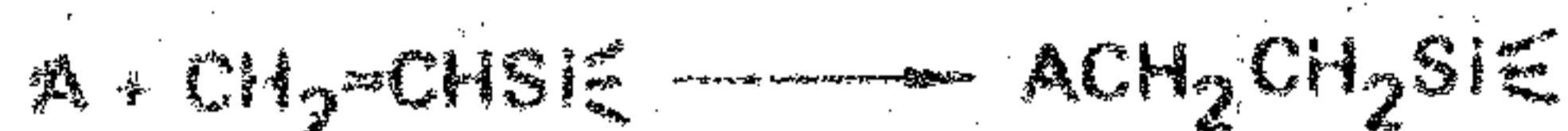
Использование гриньоровых реагентов позволило впервые синтезировать из бромистого или хлористого винила и  $\alpha$ -и  $\beta$ -бромвинилтриметилсилановой  $\delta$ - и  $\beta$ -триалкилсилилакриловые кислоты и соединения кремния, германия и олова с двумя, тремя и четырьмя винильными радикалами [44, 663, 613].

Была обнаружена уникальная способность винилметилхлорсилана образовывать реакционноспособные магнийорганические соединения [632, 610]. Например



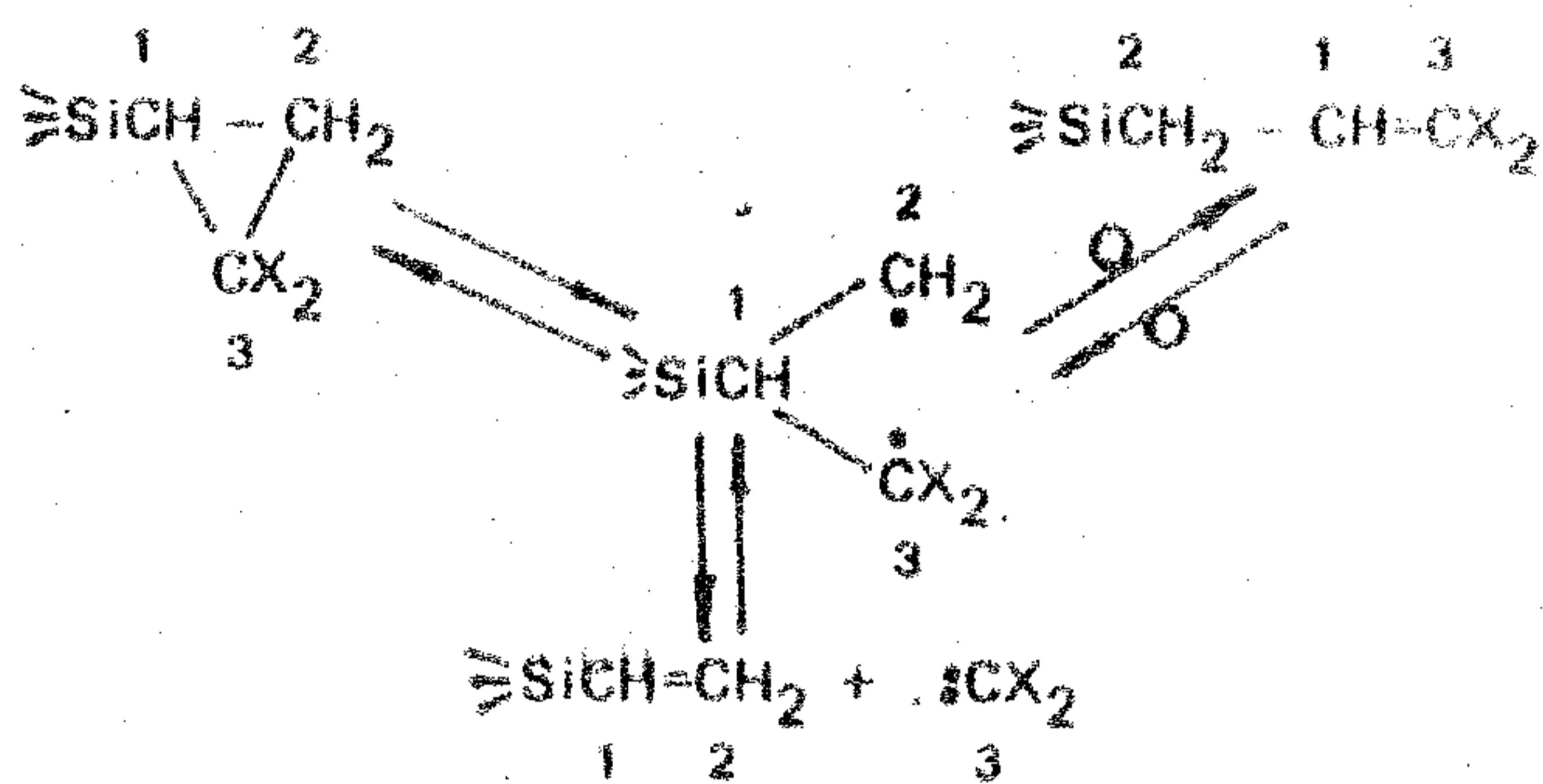
Одной из целей исследования в области синтеза непредельных КОС являлось выяснение возможности получения на их основе высокомолекулярных материалов. Главный вывод из этого обширного исследования, проведенного совместно с академиком В.В. Коршаком, заключался в том, что склонность к радикальной полимеризации структурно подобных непредельных соединений типа  $R_3\text{MSH=CH}_2$  и  $R_3\text{MSH}_2\text{CH=CH}_2$  снижается в ряду  $\text{Si} > \text{C} > \text{Ge} > \text{Sn}$  [62]. Таким образом, было опровергнуто общепринятое мнение о специфическом дезактивирующем влиянии атома кремния и о невозможности получения на основе алкенилсиланов высокомолекулярных полимеров [91].

Непредельные соединения кремния были изучены и в других многочисленных реакциях, протекающих по кратным связям. В результате были открыты широкие пути препаративного получения различных карбо-функциональных соединений.



$A$  = адамантан [406, 542, 608, 665]; карборан [392], капролактам [636], циклогексанол [636], пиразолы [334, 506, 632, 633]; родан [18, 64, 88]; имидазолы [334, 506, 633]; дитиофосфорные [8] и тиоуксусная кислоты [37, 42] и др.

Завершено обширное исследование в области хими циклопропилсиликанов [432]. Установлено, что термические превращения ( $500\text{-}600^{\circ}\text{C}$ ) циклопропилсиликанов в аллилсиликаны и далее в винилсиликаны обратимы, протекают с 1,2-миграцией силильной группы и проходят через окисную сирикальную форму переходного состояния молекулы [476, 484].



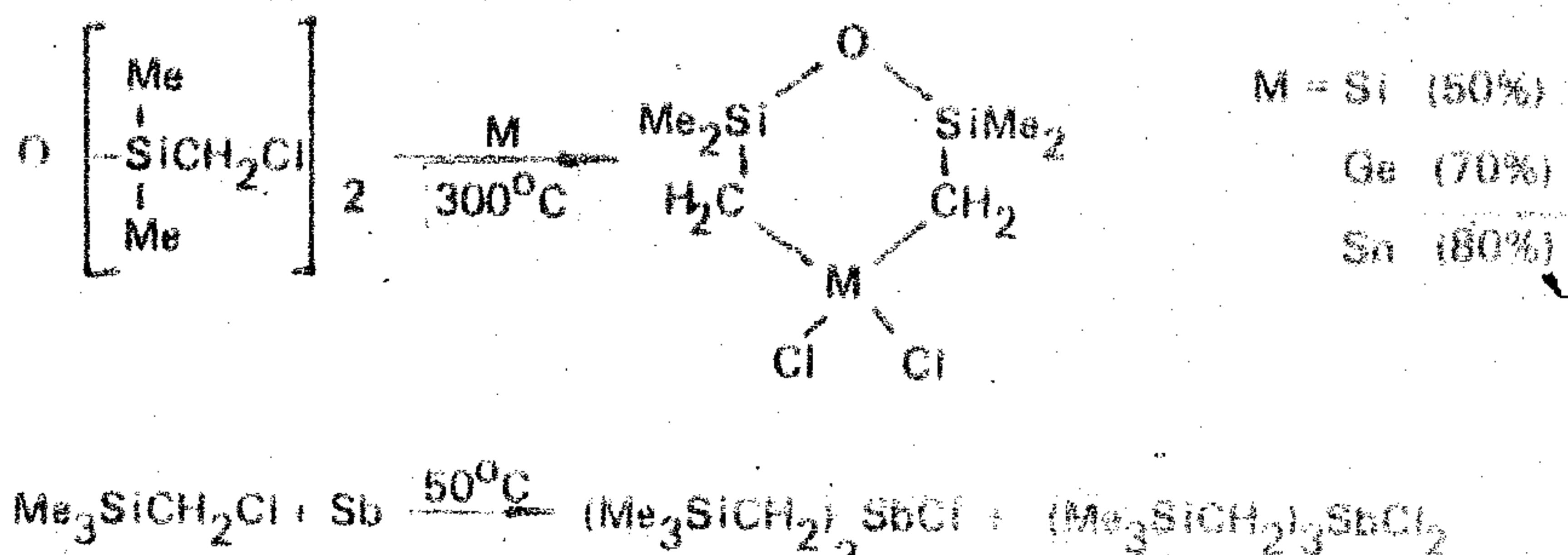
За исследования в области химии непредельных КОС два аспиранта В.Ф. Миронова В.И. Жуны и В.В. Чербинин удостоены премии Ленинского Комитета в 1982 г.

## 1.2. Карбо- и кремнеземофункциональные соединения кремния

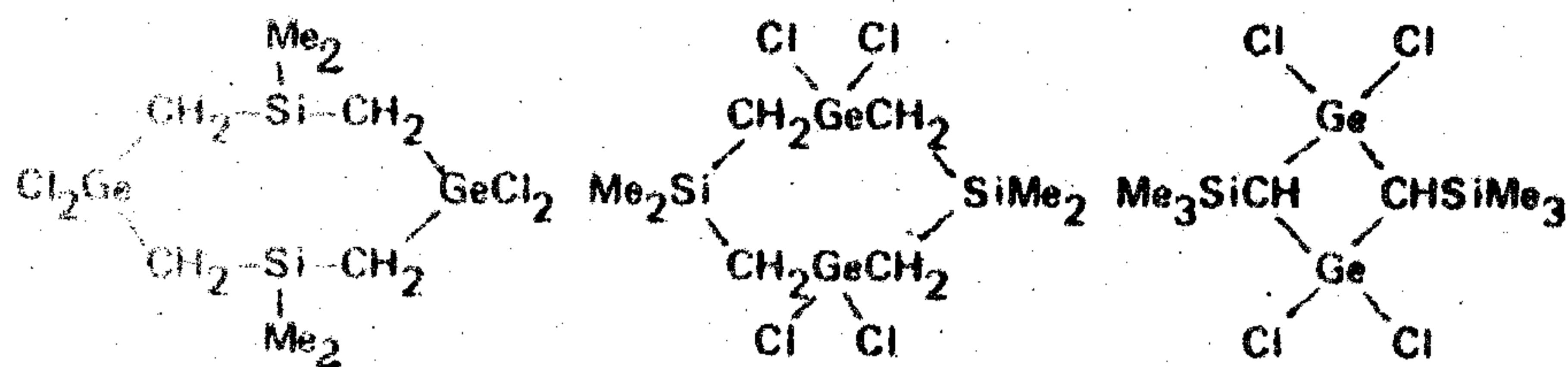
В.Ф. Мироновым были улучшены известные и разработаны новые препаративные пути синтеза различных  $\alpha$ -,  $\beta$ -и  $\gamma$ -галогеналкилсалицилародов и изучены их химические превращения [9, 23, 66, 91].

Обширное исследование в области фотохимического хлорирования алкилсиликанов позволило установить основные закономерности этого процесса [31, 33].

Одним из наиболее интересных превращений  $\alpha$ -хлорметилсополимеров оказалась их способность легко реагировать с рядом металлов и металлоидов [22, 30, 351]. Например [351, 460, 462, 474, 585]:



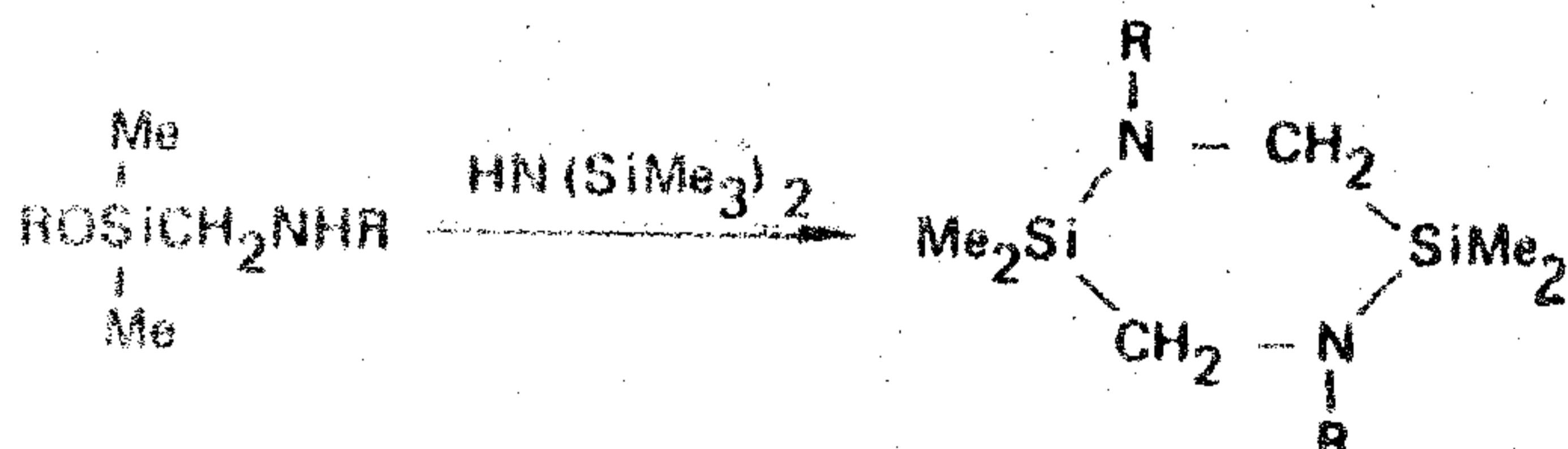
Аналогично из других карбогалогенсиланов получены ранее недоступные линейные  $(X_nMe_{3-n}SiCH_2)_2MCl_2$  и гетероциклические соединения [460, 462]



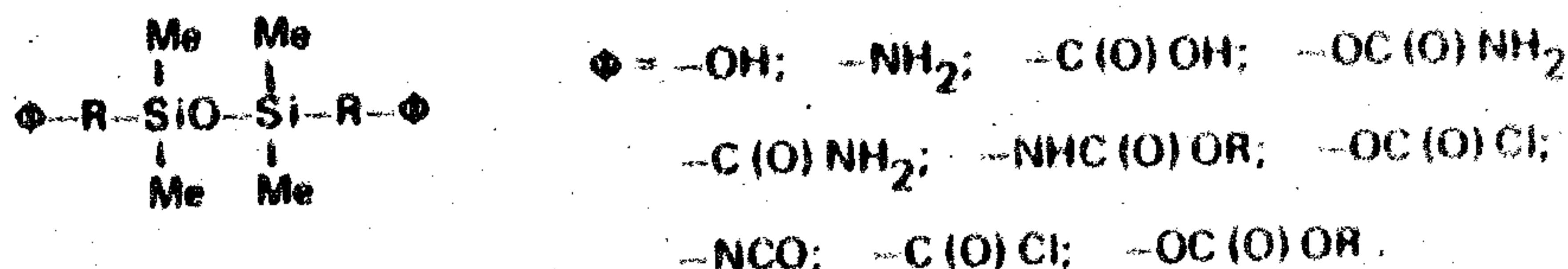
При изучении гидролиза этих мостиковых соединений было установлено, что соединения типа  $\equiv SiCH_2\text{Э}CH_2Si\equiv$ , где Э = С, Si, Ge, Sn, независимо от числа гидролизующихся групп у атома Si, неизменно превращаются в шестичленные гетероциклические силоксановые соединения [462].

Изучены и другие многочисленные превращения  $\alpha$ -хлорметилсиланов, которые привели к препаративным путям получения карбофункциональных кремнийорганических роданидов, меркаптанов, спиртов, ацетатов, Уретанов [231], пиразолов, имидазолов и др. [91].

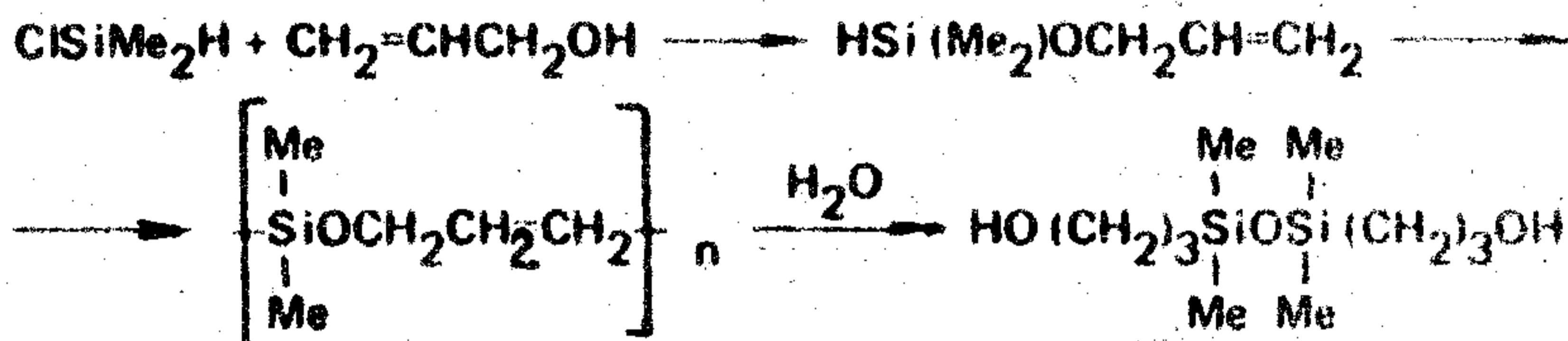
Обнаружено, что реакция  $\alpha$ -силиламинов с различными силилирующими агентами приводит к получению с почти количественным выходом дисилипiperазинов, представляющих новую гетероциклическую систему [365, 410, 411, 413].



На основе  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$  разработана система простых препаративных методов получения дифункциональных мономеров общей формулы [353]

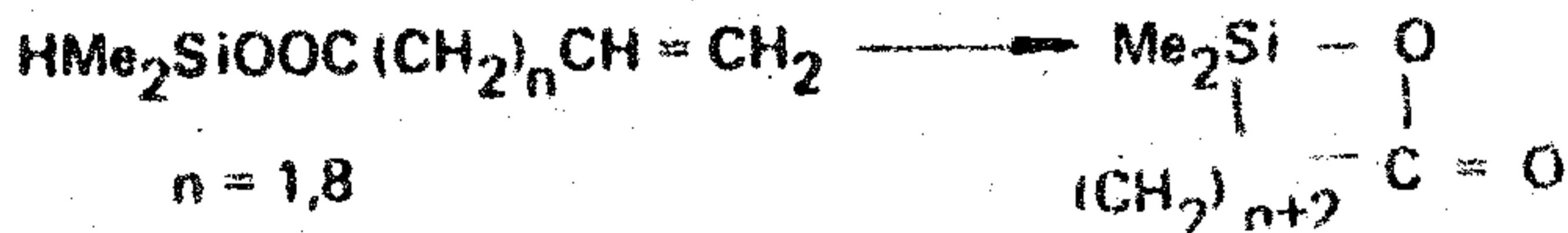


Например, так называемый  $\gamma$ -диол ( $\Phi = \text{OH}$ ) был получен по следующей схеме [310]:

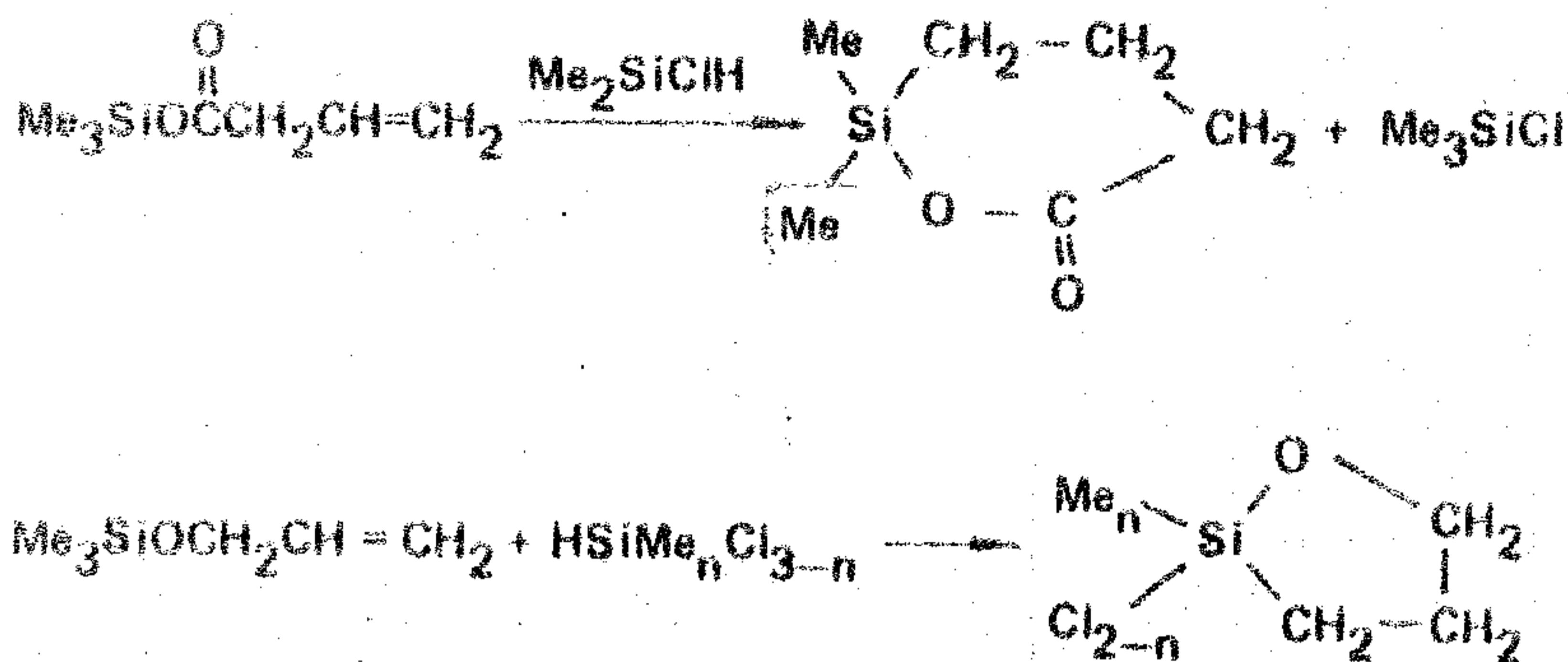


Использование в этой схеме, вместо аллилового спирта, аллиламина или непредельных кислот приводит к получению соответственно диамина ( $\Phi = \text{NH}_2$ ) и дикарбоновых кислот [206]. По аналогичной схеме хорошо получаются ранее недоступные бис-фенолы и бис-анилины [356].

Изучение совместно с Н.С. Федотовым силиловых эфиров непредельных спиртов и кислот в реакции гидросилилирования положило начало развитию трех ныне обширных, ранее неизвестных областей химии кремния: силаоксациклоалканов [179, 235, 251, 310, 318, 354, 639], силалактонов [156, 163, 187, 192, 228, 335, 356, 417, 511, 577] и силалактамов [156, 187, 217, 512].

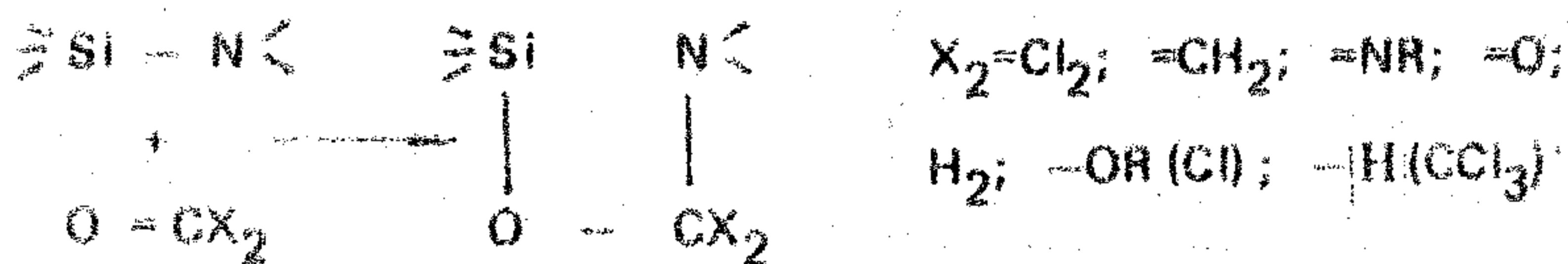


Было постулировано, что реакция обмена сильными радикалами между двумя соединениями кремния является наиболее общей реакцией в органической химии кремния [179]. Реакция пересилилирования особенно широко использована при синтезе силалактонов и силаоксациклоалканов [639]:

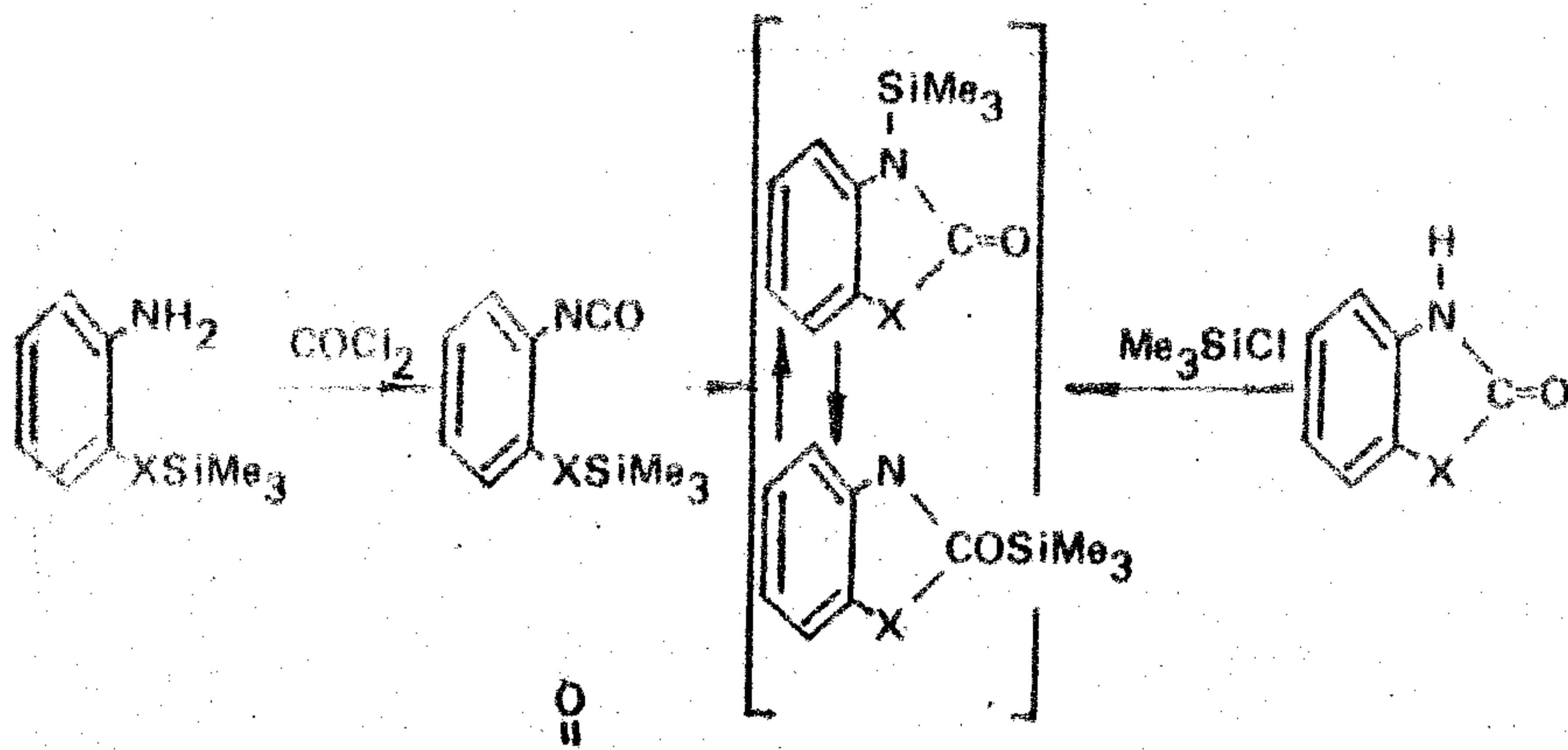


В 1965 г. В.Ф. Мироновым совместно с В.Д. Шелудяковым и В.П. Ко-  
зиковым были начаты систематические исследования реакций КОС с фосгена-  
том, углекислотой, хлорцианом, хлорформиатами, а в последние годы и с  
формальдегидом. В результате была создана целая система препаративных  
методов синтеза основных классов кремнийсодержащих производных  
угольной кислоты [616, 666]: карбонатов [363, 379, 520], хлорформиатов  
[520], изоцианатов [395], уретанов [505], мочевин [437], карбодимиидов  
[603] и др. [647, 666, 693]. Возникло новое плодотворное направление в  
синтетической химии кремния, основанное на использовании фосгена  
[67/6], углекислоты [654] и формальдегида [671, 682, 722].

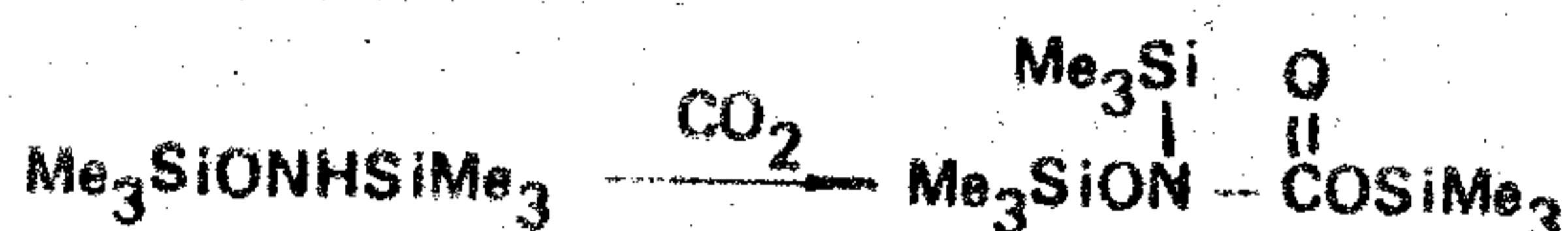
Особенно подробно исследовано взаимодействие этих реагентов со связью Si-N, что позволило высказать гипотезу, что все карбонильные соединения реагируют с силазанами по общему механизму.



При исследовании N- и O-амилизамещенных ароматических аминокислот и аминофенолов [600, 607, 626], обнаружена оригинальная кольчаго-цепная перегруппировка [406, 607].

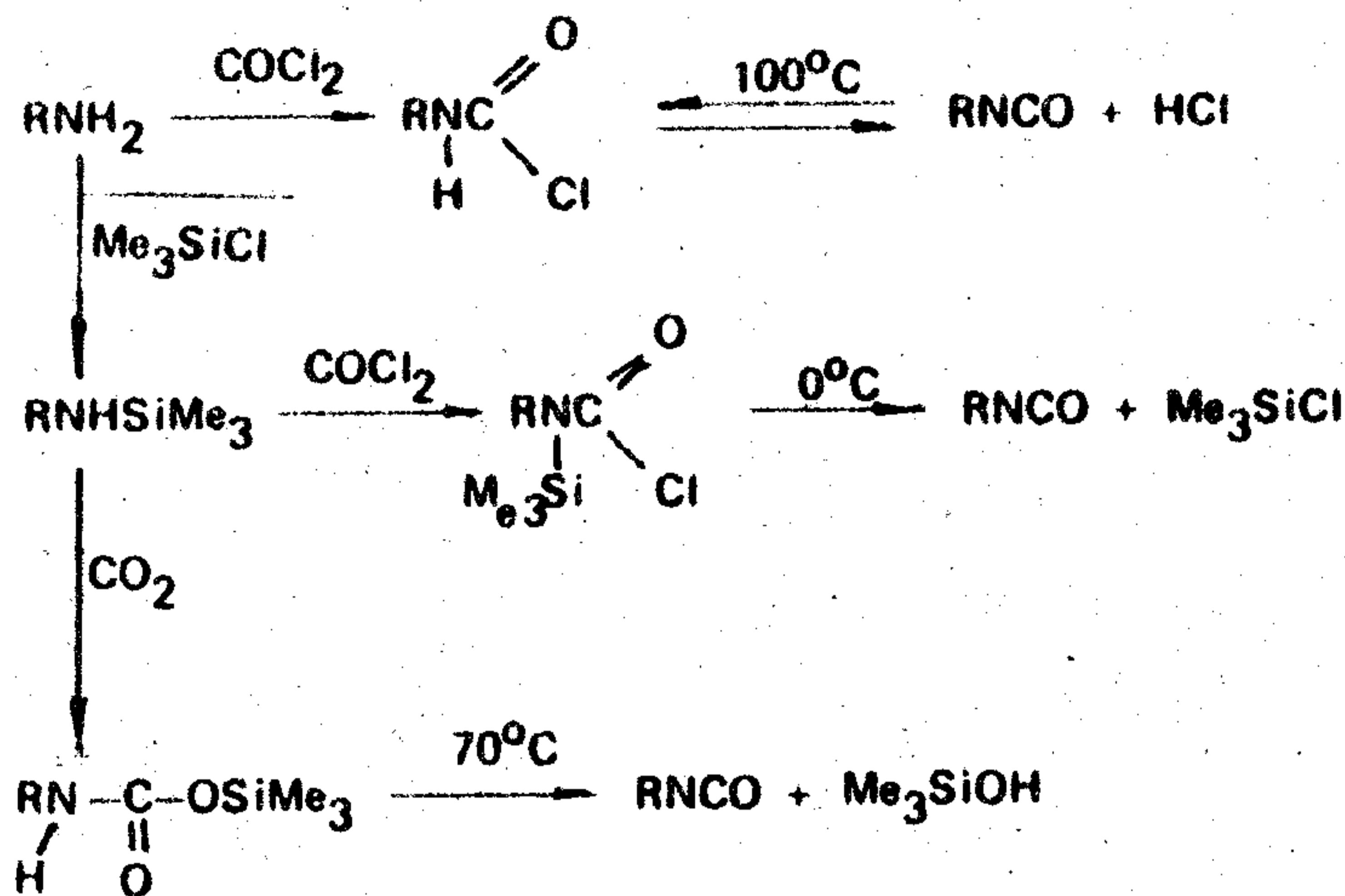


Получено кремнийсодержащее производное неизвестной ранее окси-карбаминовой (или оксигидроксамовой кислоты) [614].

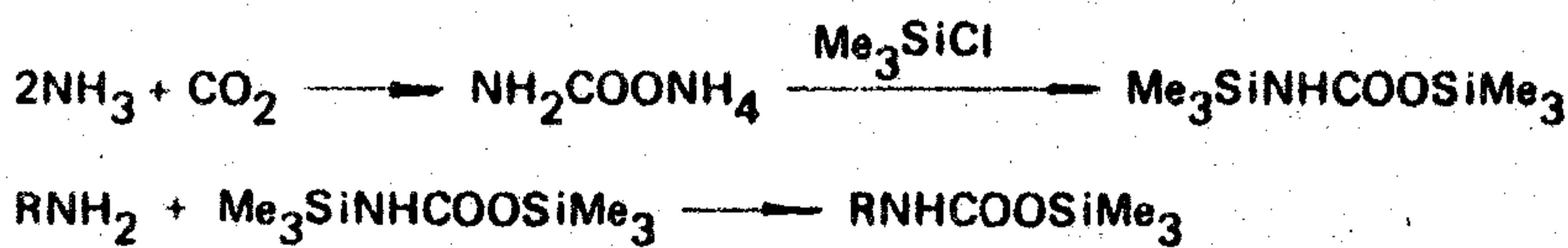


### 1.3. Использование кремнийорганических соединений в органическом синтезе

Это направление в работах В.Ф. Миронова, возникшее при изучении кремнийпроизводных угольной кислоты, ныне интенсивно развивается совместно с В.П. Козюковым [666, 667, 698, 721]. Например, использование N-силилзамещенных аминов вместо исходных аминов в реакции с фосгеном имеет ряд преимуществ при получении органических изоцианатов [261, 263, 415, 435, 438]. Это обусловлено тем, что промежуточно образующиеся N-силилкарбаминоилхлориды в отличие от органических карбаминоилхлоридов распадаются необратимо и при более низких температурах [398, 442]. Более того, оказалось, что O-силилуретаны, легко образующиеся из этих же N-силиламинов при поглощении углекислоты [453, 626], при пиролизе также образуют те же изоцианаты. Так был открыт бесфосгенный способ получения органических изоцианатов [398, 442, 726, 732].



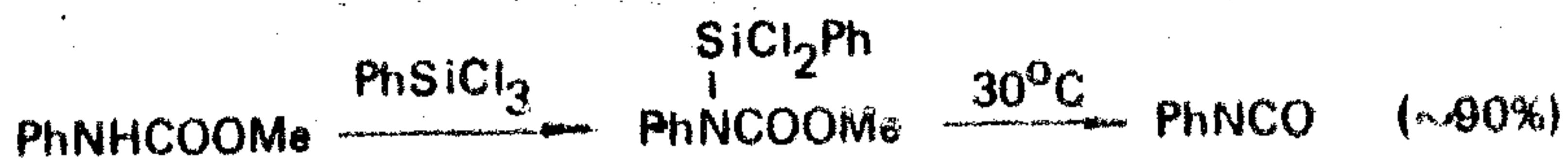
Был найден еще один простой путь получения О-силиуретанов [519, 638].



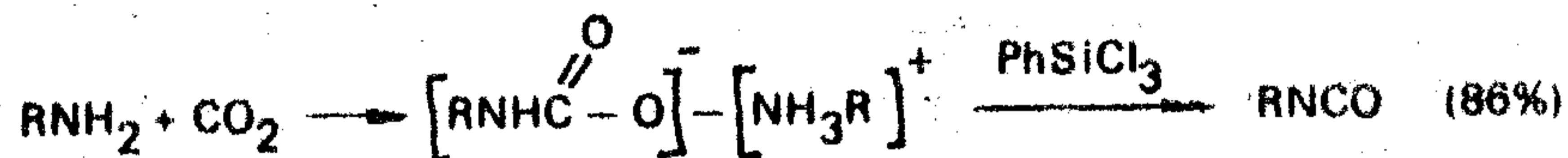
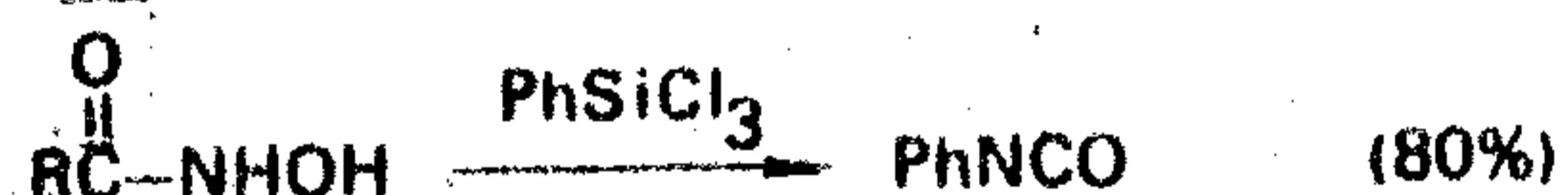
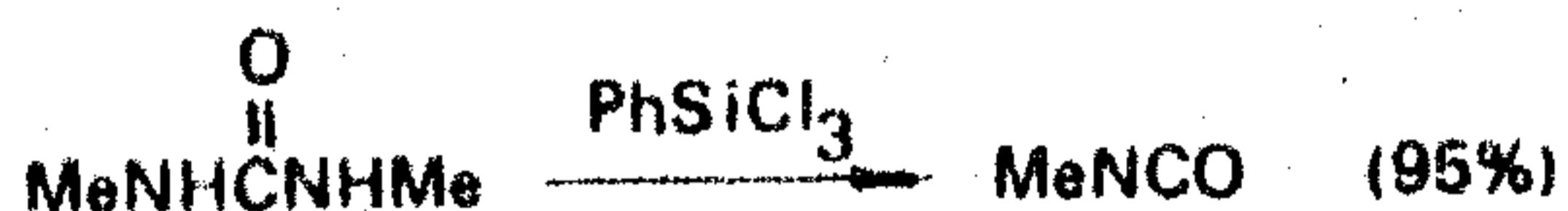
N-силиуретаны также необратимо, в отличие от исходных уретанов, превращаются при пиролизе в изоцианаты [505].



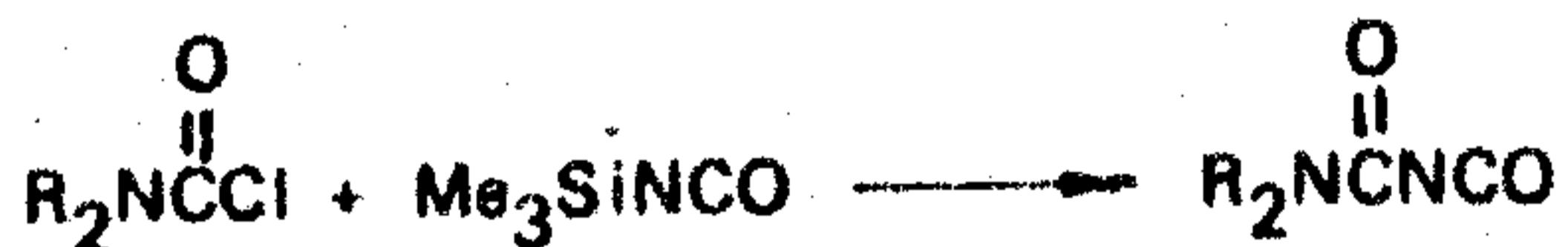
В случае хлорсилильных заместителей этот процесс протекает при более низких температурах в одну стадию без выделения N-хлорсилиуретанов [669].



Аналогичные закономерности обнаружены и для мочевин [644, 672], гидроксамовых кислот [705, 725] и О-силилуретанов [628, 630, 669, 705]



Найдены новые пути препаративного получения ацилизоцианатов [319, 448, 525, 697, 719]

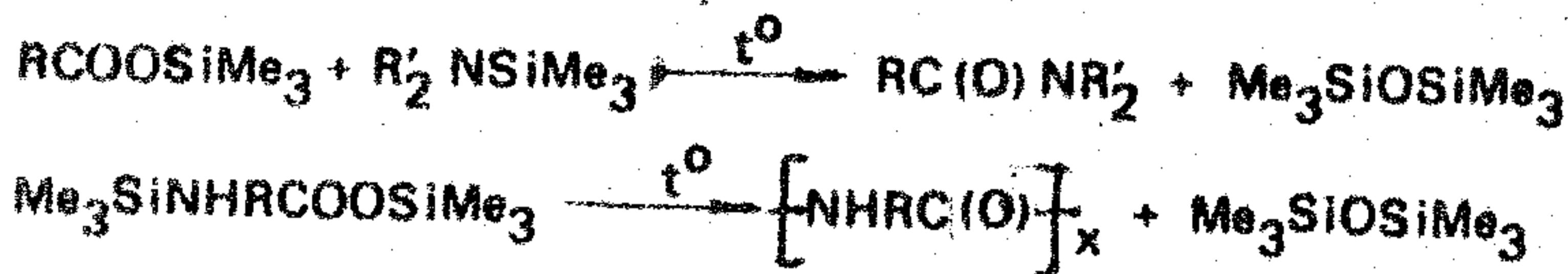


Весьма доступный  $\text{Me}_3\text{SiNCO}$  [496, 704] может являться донором NCO-групп и в других реакциях [645]

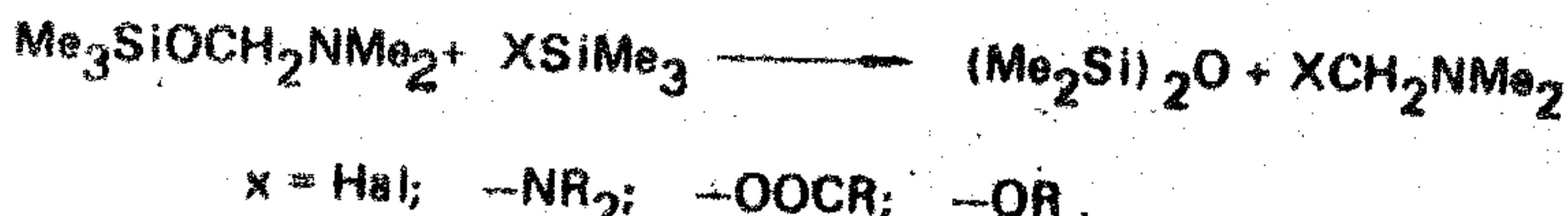


Было постулировано, что реакция элиминирования дисилоксана является общей реакцией в химии КОС. Эта реакция дедисилоксирована-

ния [696] может протекать, если  $R_3Si-O$  — группа и другая сильная группа находятся как в одной, так и в разных молекулах [578, 590]



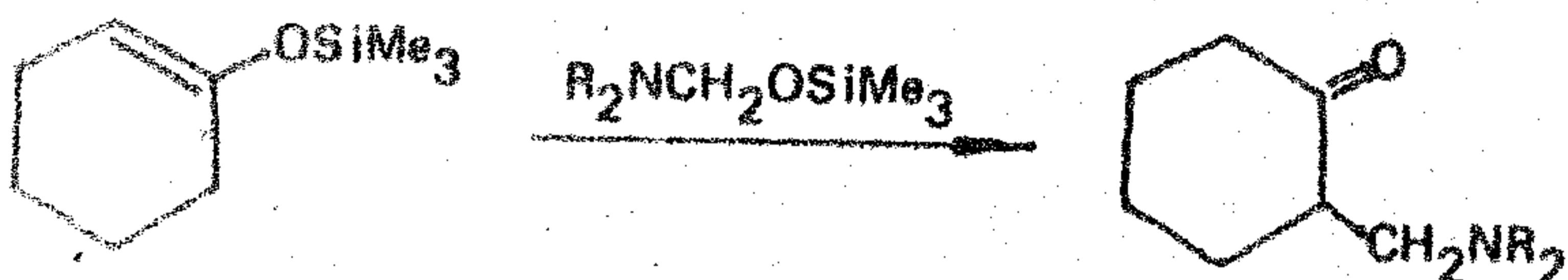
Особенно характерна эта реакция для О-силиловых эфиров аминометанолов [696]



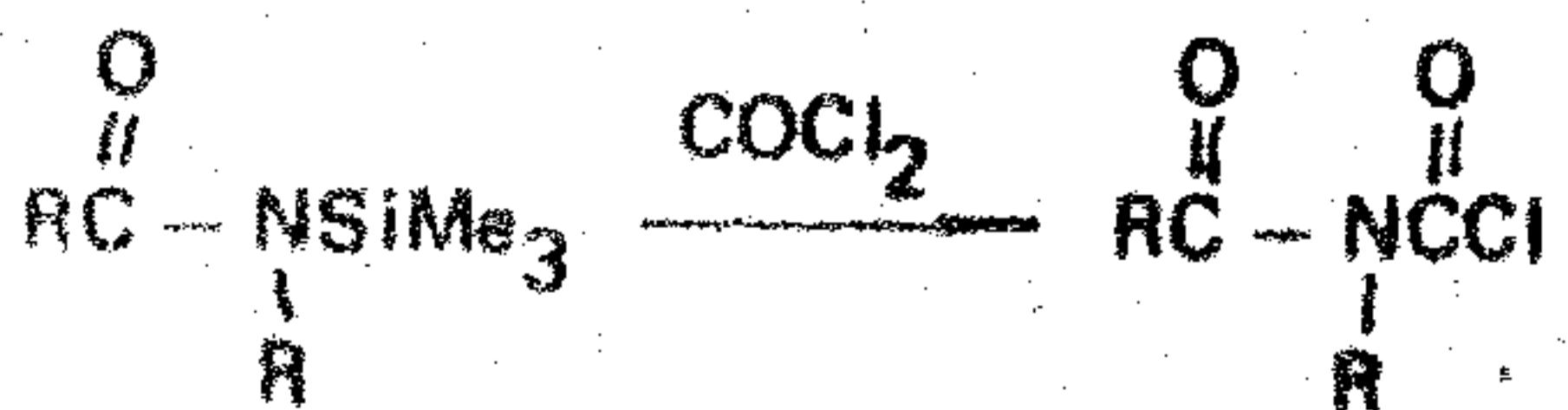
Соединения этого нового класса КОС впервые были получены в результате реакции между Si—N—содержащими КОС и формальдегидом [671, 682, 720, 723]

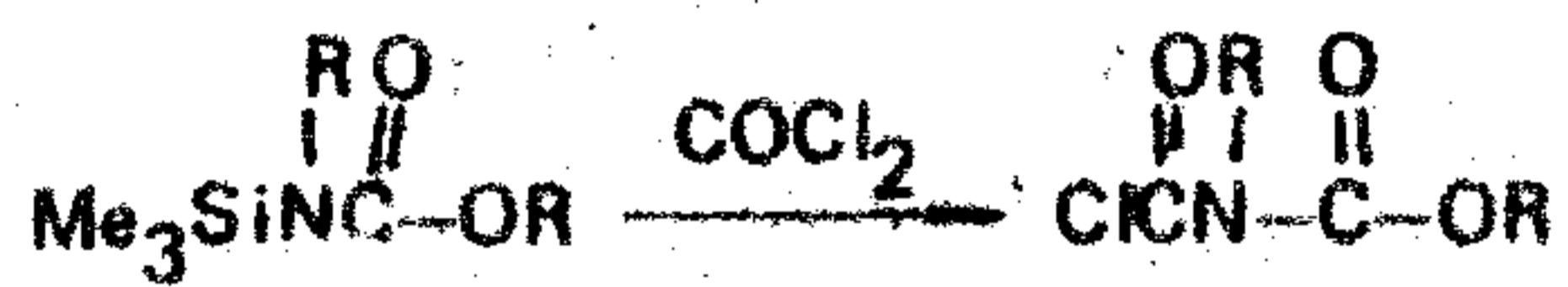
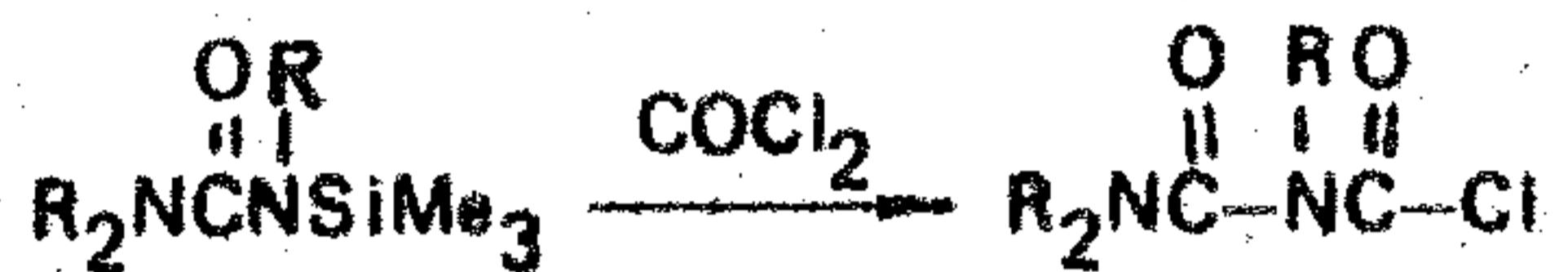
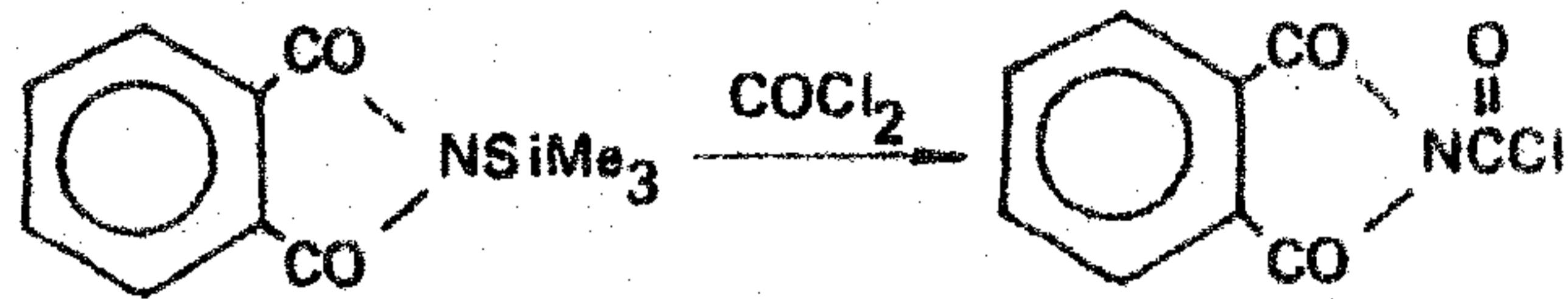


Эти новые синтоны могут использоваться в качестве эффективных N-, O- и даже C- амино- и амидометилирующих реагентов [702, 724]. Например

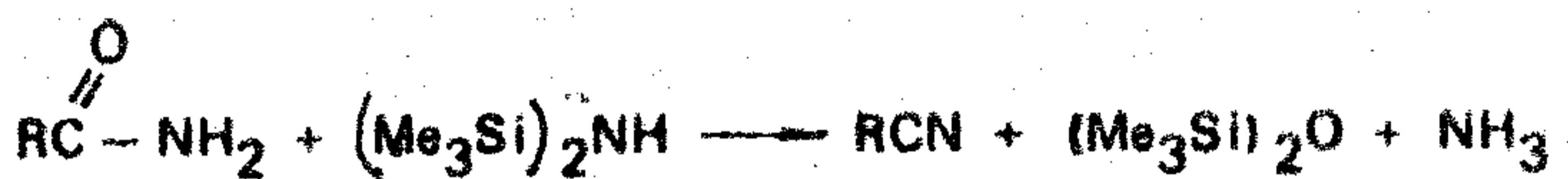


При действии фосгена на силилзамещенные амиды, мочевины и уретаны получены первые представители неизвестных ранее классов органических соединений [270, 510, 683]

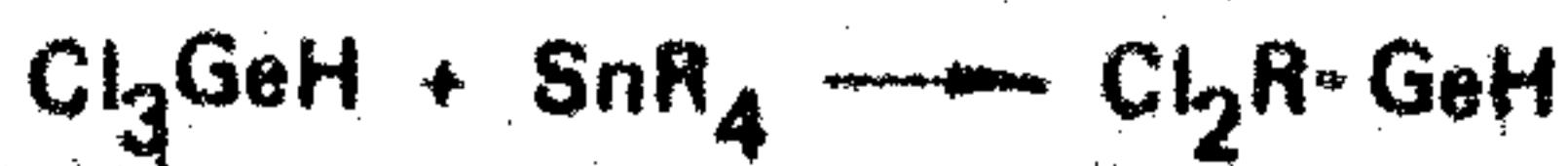
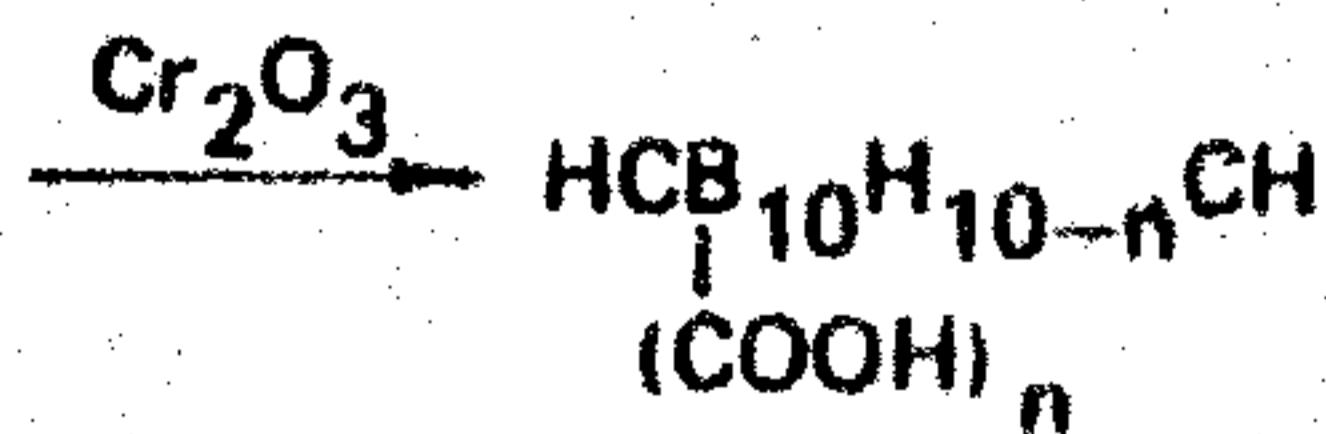
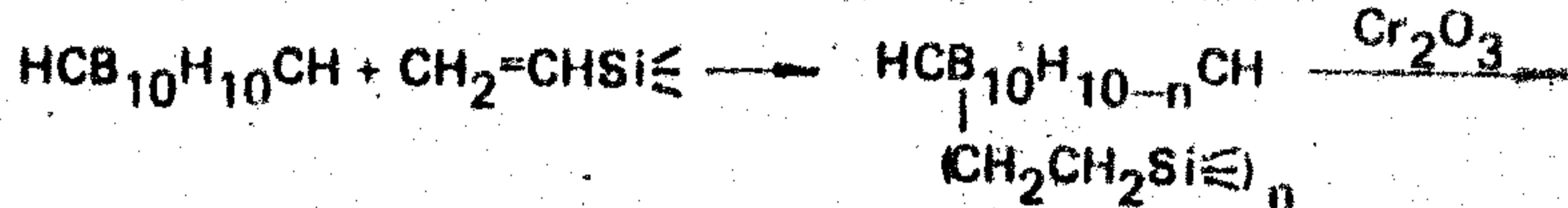
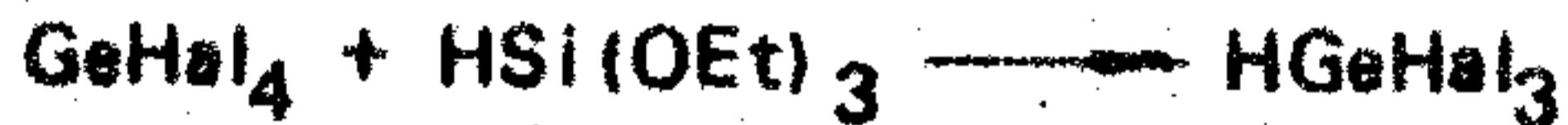




Разработан удобный путь получения органических нитрилов из аминокислот при их силилировании [339]



Ряд недоступных ранее металлорганических соединений получен также при помощи кремний- или оловоорганических соединений [127, 138, 628]



Важнейшим результатом этой части исследований В.Ф. Миронова явилась теоретическая концепция, что кремнийорганические соединения, содержащие систему атомов Si—Э—Э—Х обладают ярко выраженным  $\beta$ ,  $\beta$ -сопряжением и склонностью к  $\beta$ -распаду, независимо от природы элементов Э (см. раздел 4). Другим общим выводом явилось то, что использование N- или O-силилзамещенных аминов, амидов карбоновых кислот, спиртов, иминоэфиров, уретанов, мочевин и др. вместо соответствующих органических соединений приводит в ряде реакций не только к лучшим количественным, но и нередко и к качественно иным результатам (см. раздел 1.3).

## 2. ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЯ (ГОС)

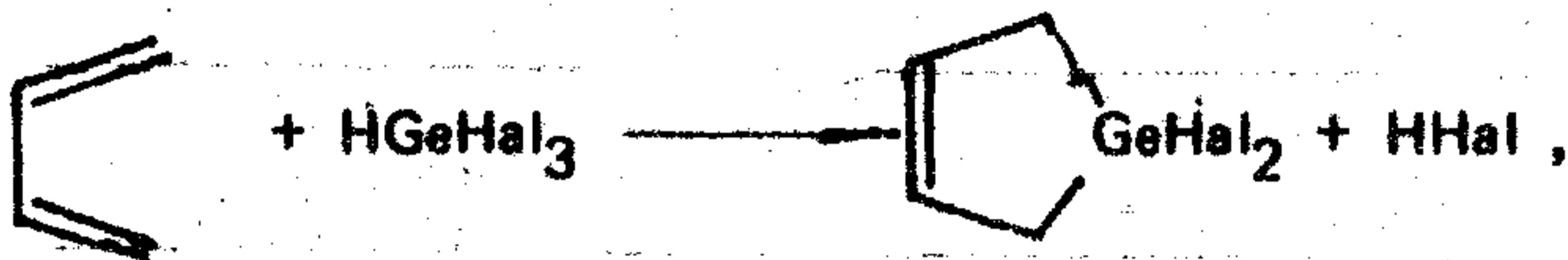
Исследования в области органической химии германия, насчитывающие к настоящему времени около 200 публикаций, в том числе 2 монографии [204, 586], 20 обзорных работ, 10 авторских свидетельств и 7 защищенных кандидатских диссертаций, были начаты В.Ф. Мироновым в 1956 г. В то время сведения об органической химии германия были настолько скучными, что невозможно было определить ее место среди химии остальных элементов 1УБ группы. Уже через 10 лет В.Ф. Мироновым, в основном совместно с Т.К. Гар, была создана целая система оригинальных препаративных методов получения соединений германия и издана первая в мире монография по химии органических соединений германия [204].

В.Ф. Миронов явился пионером в сопоставительном изучении химических превращений аналогичных соединений элементов 1УБ группы в однотипных реакциях. Это позволило ему сделать фундаментальный вывод, что в химии элементов 1УБ группы (C, Si, Ge, Sn, Pb) после очевидного резкого перелома в химических свойствах при переходе от углерода к кремнию имеется и второй, менее выраженный, перелом между германием и оловом, т.е. химия производных германия и кремния, имея между собой много общих черт, значительно отличается от химии органических производных олова и свинца, хотя это различие и не столь принципиально, как между химией углерода и остальных элементов 1УБ группы.

И, наконец, в настоящее время подтверждается прогноз В.Ф. Миронова, сделанный им еще в 50-е годы, что ГОС должны играть благотворную роль в жизнедеятельности всех живых организмов.

Первоначально основное внимание уделялось химии тригалогенгерманов ( $HGeHal_3$ ) [204, 218]. Эти соединения оказались чрезвычайно благодарным объектом исследования как в теоретическом, так и препаративном

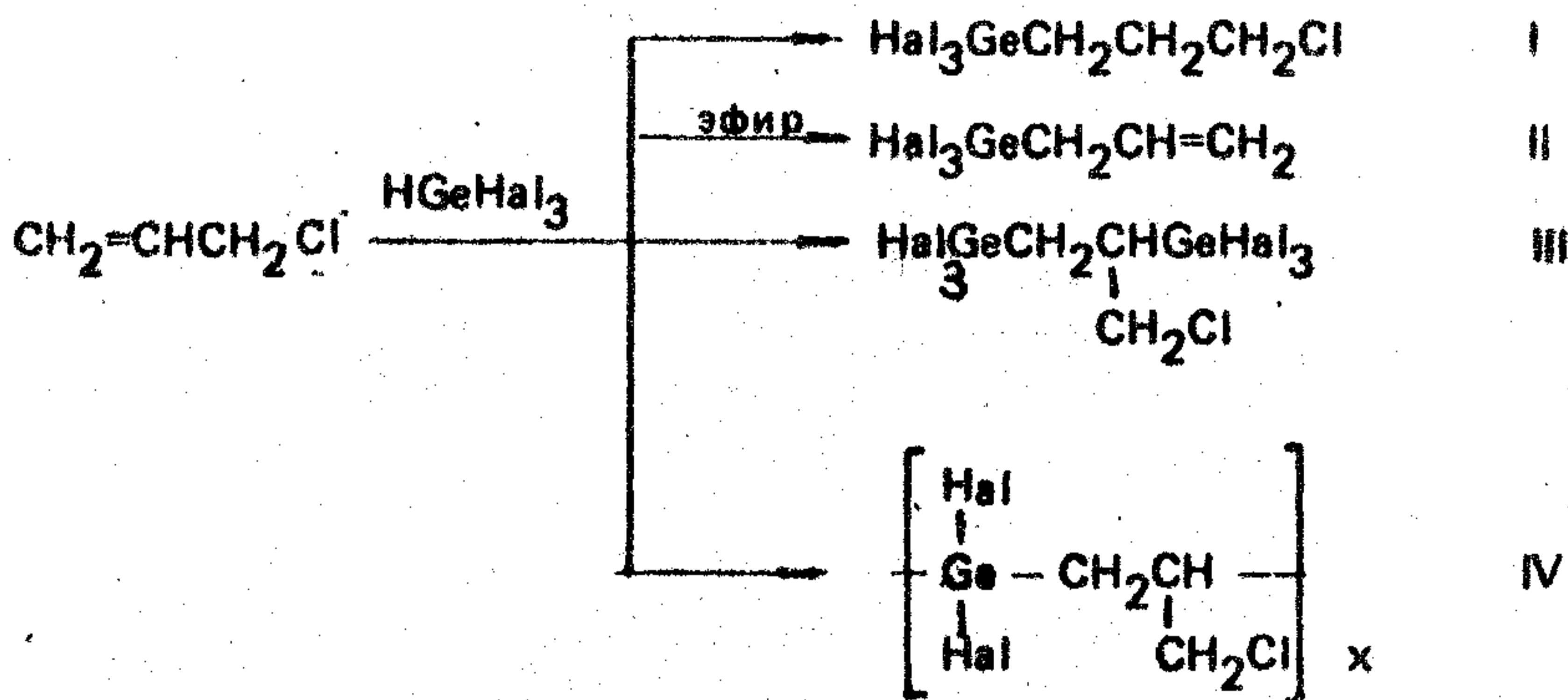
отношениях. Например, было обнаружено, что с сопряженными дивнами реакция протекает следующим образом [116, 120, 125, 142, 450]



т.е. впервые было установлено, что тригалогенгерманы являются источниками реакционноспособных дигалогенидов германия типа карбенов



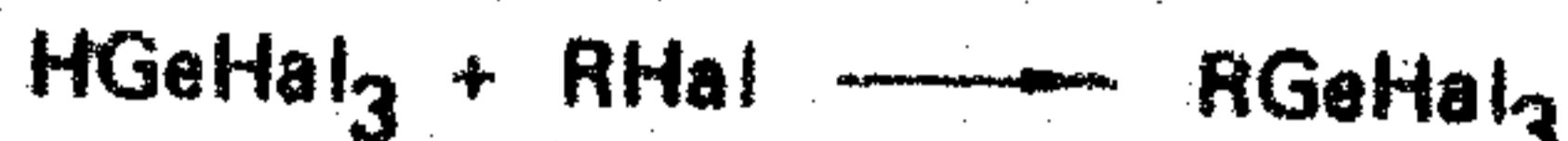
Это обстоятельство и определяет многообразие химических превращений  $\text{HGeHal}_3$  в реакциях даже с одними и теми же соединениями [107, 142]. При наличии в реакционной среде простых эфиров или аминов, образующих с  $\text{HGeHal}_3$  эфираты и аминаты, указанное равновесие сдвигается вправо, и реакция гидромерилирования (I), например, в случае хлористого аллила вытесняется ранее реакциями конденсации (II), двойного гермилирования (III) и полимеризации (IV):



Реакция гидромерилирования (I) протекает практически с любыми соединениями, содержащими кратные связи [69, 79, 94, 105, 107, 119, 240, 247, 248, 428], что открывает широкие возможности для получения ранее неизвестных карбофункциональных ГОС, среди которых оказались вещества с выдающейся фармакологической ценностью [728]. Например,

$(O_{1,5}GeCH_2CH_2COOH)_x$  [223, 703]. Склонность к реакциям (II), (III) и (IV) возрастает от Cl к J, и нередко эти реакции протекают без наличия эфира или амина.

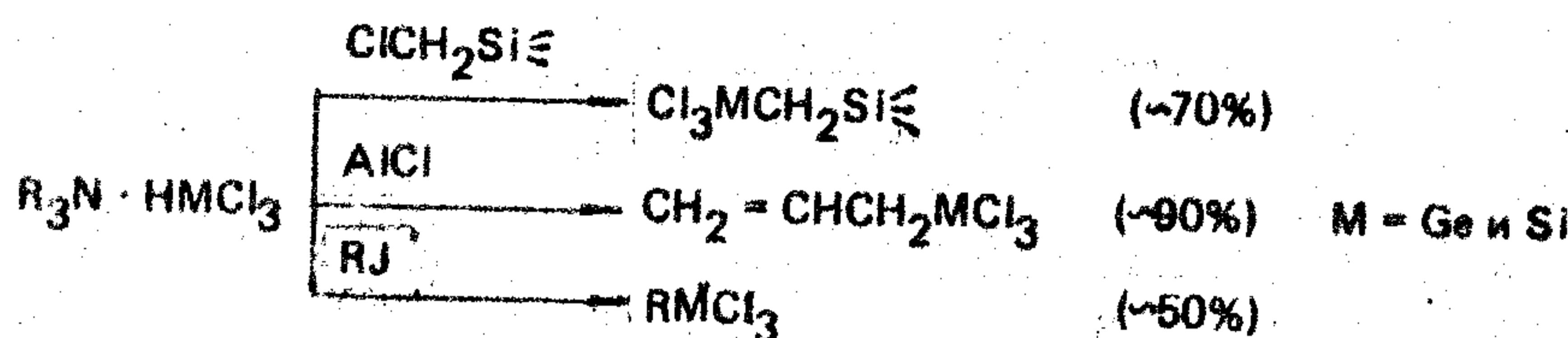
В реакцию конденсации (II) особенно активно вступают иодиды [292] и другие органогалогениды, способные к реакции по механизму  $SN_1$  [82, 101, 107, 119, 292, 459]



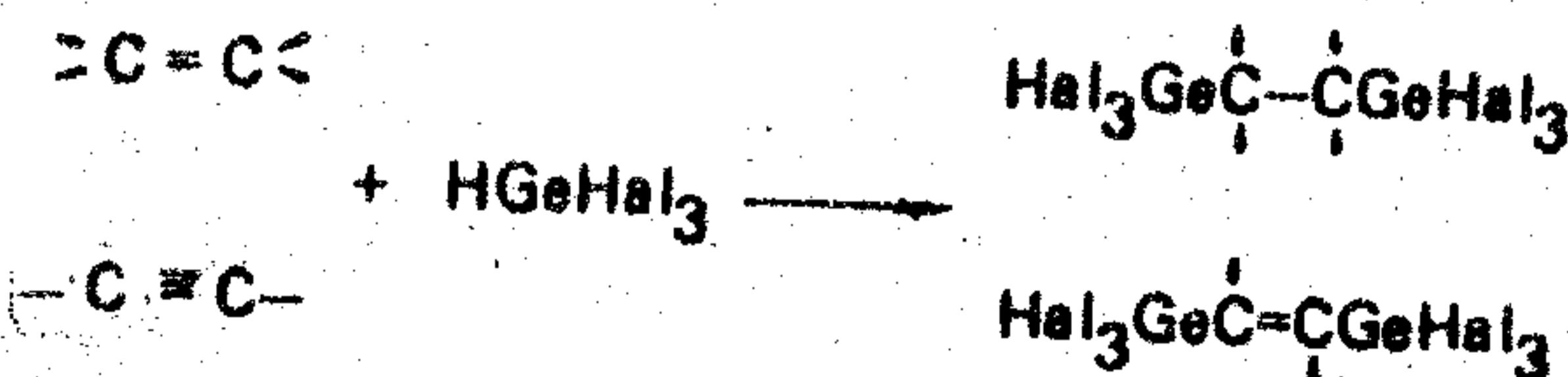
R = t-Bu;  $Ph_3C$  [119]; Ad [416, 459];  $-CH_2SiR_3$  [530];  $CH=CCCH_2-$ ;  $PhCH_2$ ;  $-CH_2OCH_3$  и т.д.

В эту реакцию вступают и аминные комплексы тригалогенгерманов.

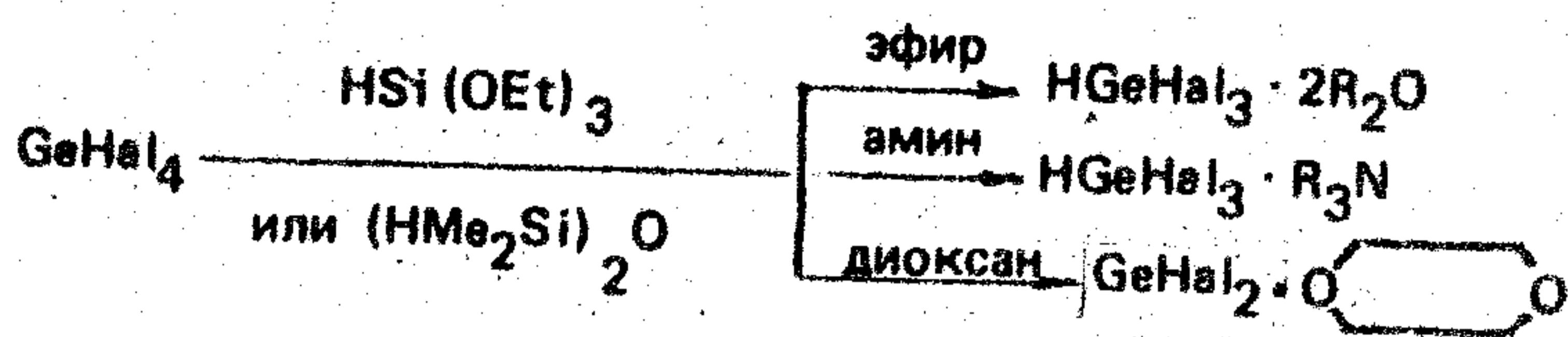
Сравнительное исследование в реакции конденсации  $HGeCl_3 \cdot R_3N$  и  $HSiCl_3 \cdot R_3N$  обнаружило их большое сходство и открыло новые preparative пути получения недоступных ранее соединений германия и кремния [275, 292, 311, 312, 530]



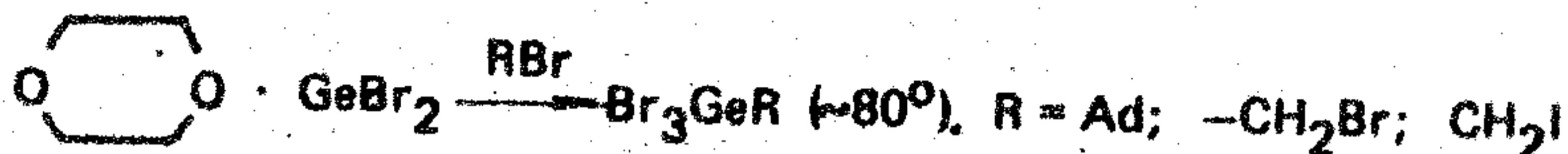
Оригинальная реакция двойного гермилирования (III) также оказалась довольно общей и была осуществлена на ряде олефиновых и ацетиленовых соединений [130, 142, 222, 248, 450, 584]



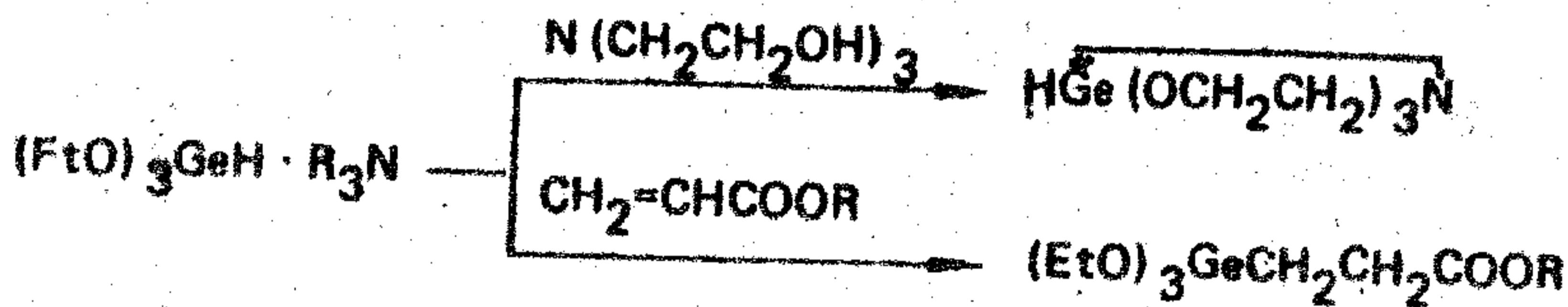
Найдены preparативные пути получения эфиратов и аминатов тригалогенгерманов, а также диоксонатов  $GeHal_2$  из доступных гидросиланов и  $GeHal_4$  [430]



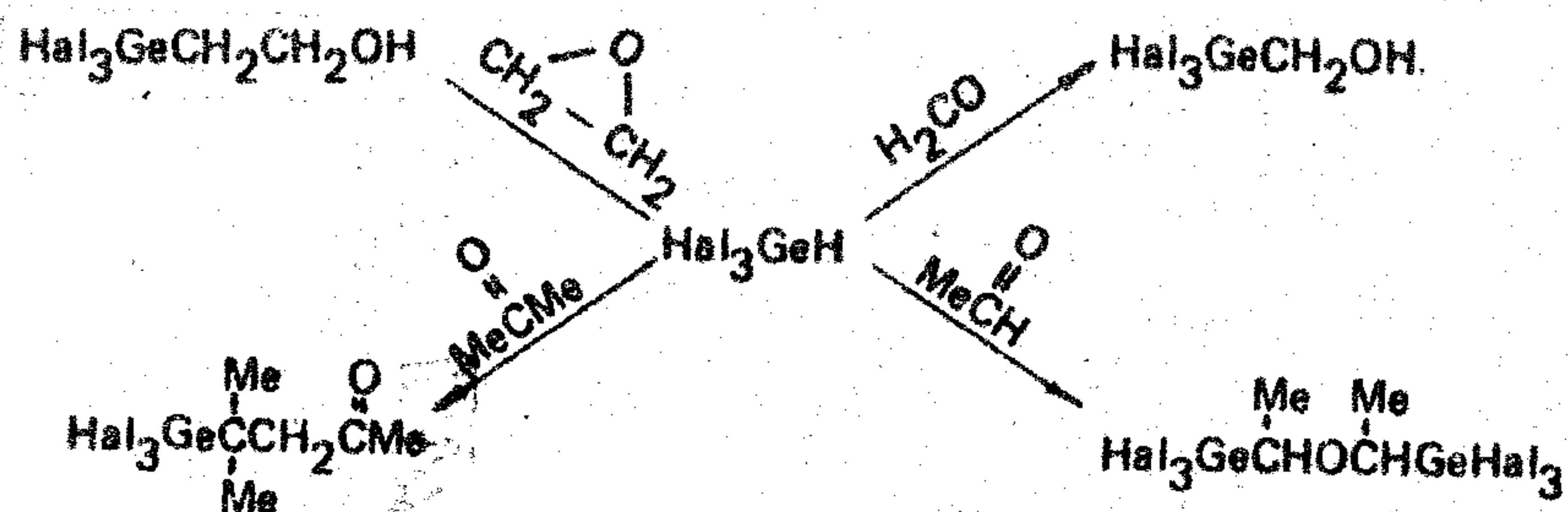
Особенно удобным в ряде синтезов оказался диоксанат дигалогенгермания



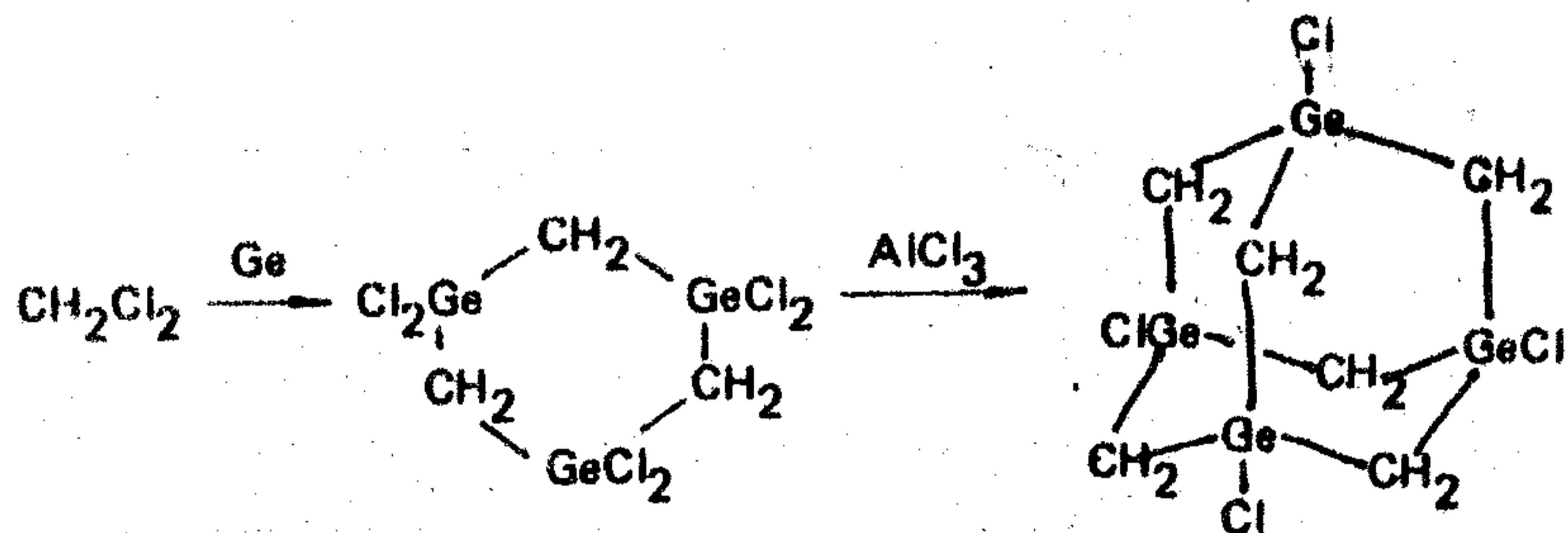
Аминаты триалкооксигерманов — новые комплексные соединения германия еще более расширили синтетические возможности в химии ГОС [662, 663]



Тригалогенгерманы вступают в неожиданные реакции с кетонами, альдегидами [180, 246, 227] и окисью этилена [227]

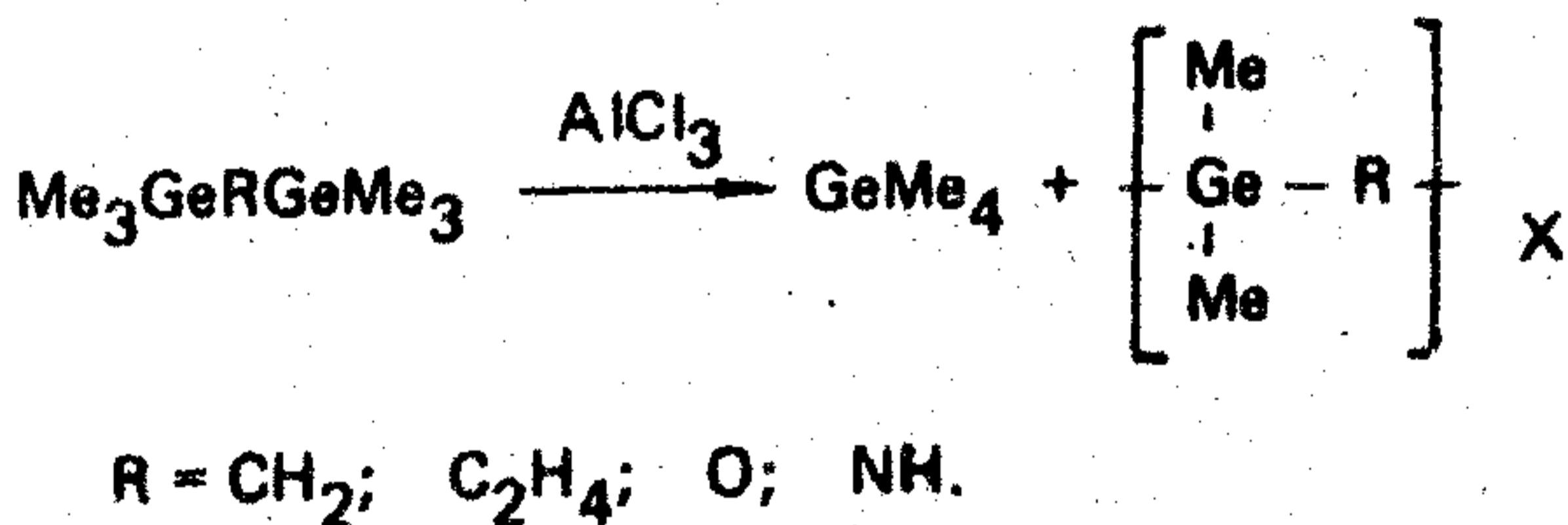


Много внимания было уделено прямому синтезу [135, 351, 359, 366, 385, 387, 528], т.е. взаимодействию элементарного германия с органогалогенидами. Этим способом были получены первые непредельные ГОС, а также благодаря вовлечению в синтез  $\alpha$ -галогенметилгерманов и силианов [114, 226, 244, 351, 359, 366, 385, 462], мостиковые соединения:



1,3-Дигермациклобутаны были получены прямым и металлоганическим синтезом [244, 257, 259].

Мостиковые соединения германия более склонны, чем их кремниевые аналоги, к следующей реакции [123, 185]

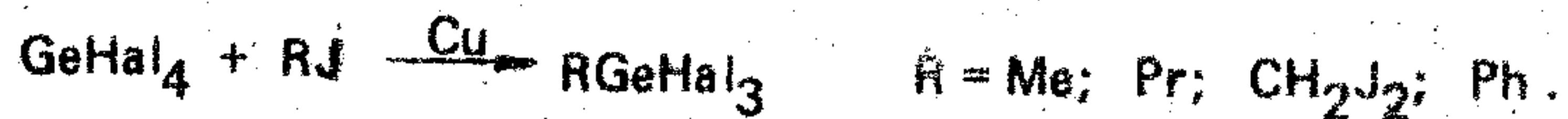


Гермазаны также оказались более реакционноспособными, чем силиланы с протонизированными соединениями:

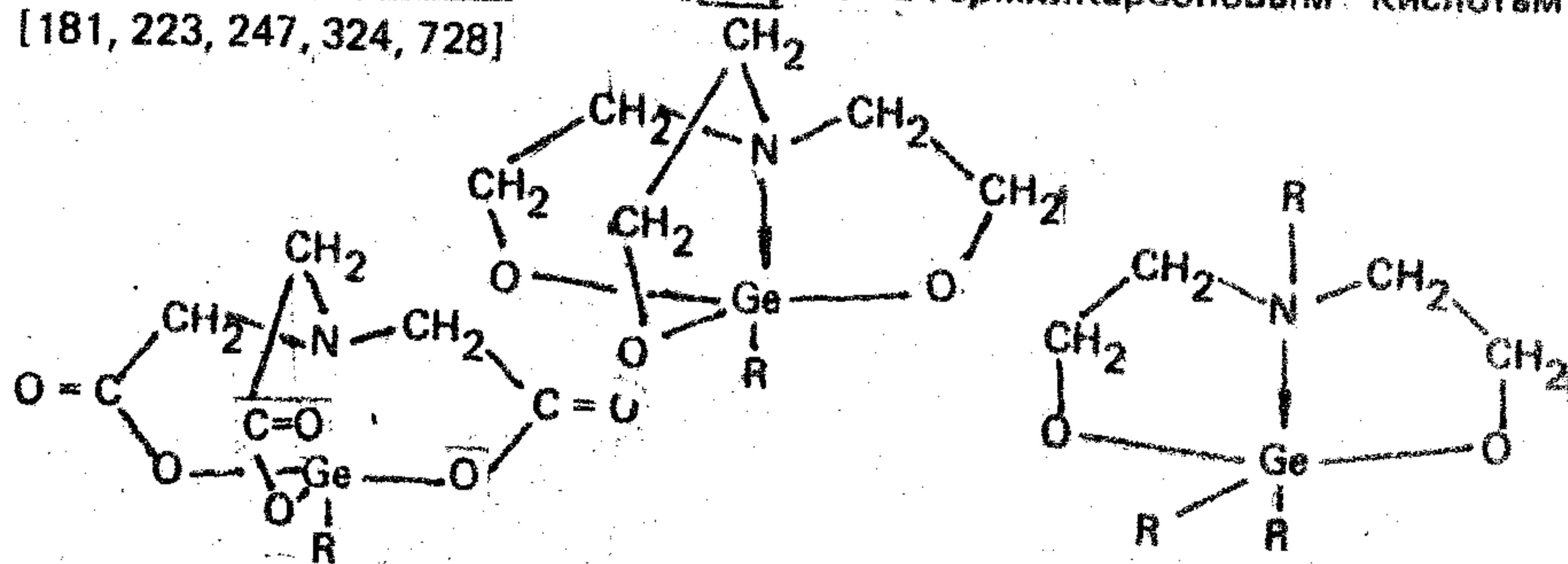


$X =$  виниленовые [176]; карборан [185, 265]

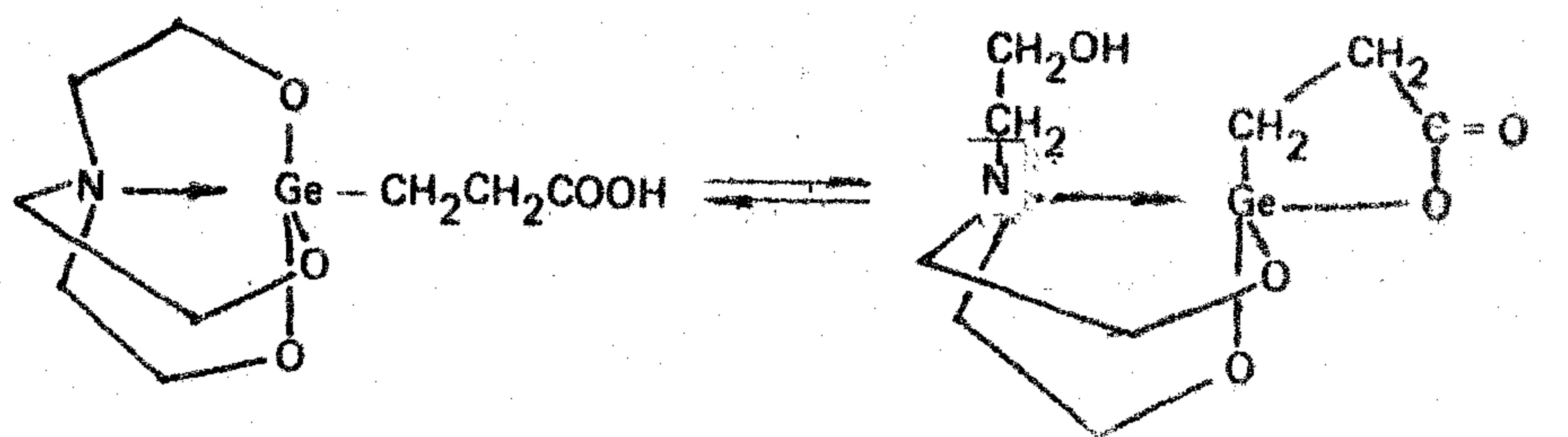
И, наконец, обнаружена еще одна новая реакция образования Ge—C-связи [141, 147, 274].



Особое внимание удалено В.Ф. Мироновым химии биологически активных пятоординационных соединений германия, так называемым герматранам и их аналогам [172, 626, 646, 650, 657, 662, 673, 680, 695, 699, 718, 727], а также гермиладамантанам [700] и С-гермилкарбоновым кислотам [181, 223, 247, 324, 728].



При этом обнаружено неизвестного ранее типа таутомерное превращение [694].

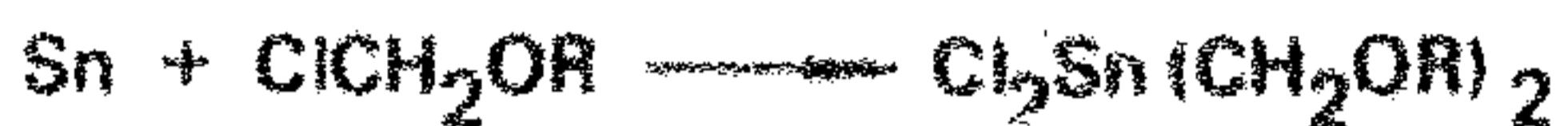
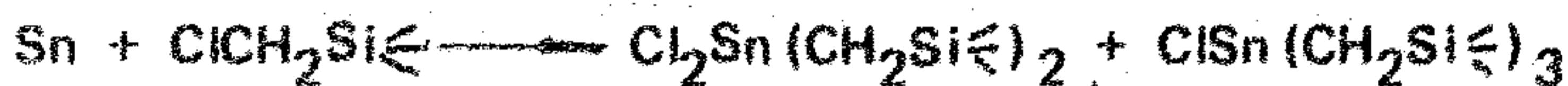


Результаты широкого исследования биологической активности ГОС позволили В.Ф. Миронову выдвинуть гипотезу, что германий является благотворно действующим биомикроэлементом, дефицит в котором испытывают все живые организмы [703].

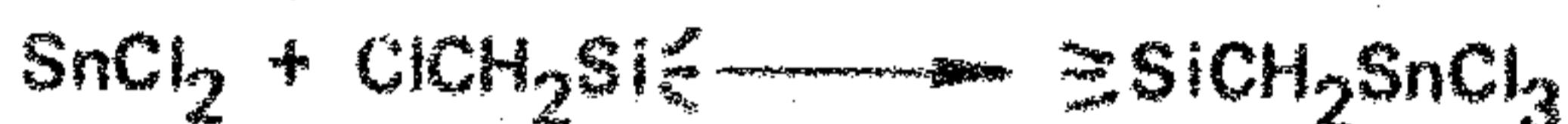
### 3. ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА (ООС)

Исследования в этой области развивались вначале для нужд сравнительной химии всех элементов 1УБ группы, а с 1970 г. и в области приклад-

ной химии. Были найдены новые катализаторы и оптимальные условия проведения прямого синтеза на основе органохлоридов, впервые введены в эту реакцию  $\alpha$ -хлорметилсиланы и  $\alpha$ -хлорметиловые эфиры [346, 362, 474, 477, 527, 531, 605]



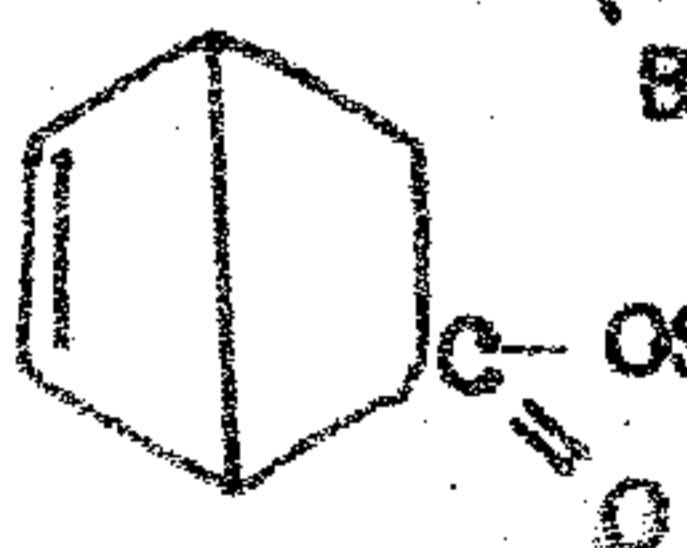
Совместно с В.И. Ширяевым проведено исследование по использованию двухвалентных неорганических соединений олова (в основном  $\text{SnCl}_2$ ) в синтезе четырехвалентных органических соединений олова [396, 477, 531, 551, 576, 617, 706]. Например



Таким образом, стал доступен новый класс соединений, содержащих фрагмент  $\text{SnCH}_2\text{Si}\equiv$ , весьма перспективный в прикладном отношении, так как содержит токсифорный (Sn) и адгезионный (Si) центры в одной молекуле.

К настоящему времени исследования В.Ф. Миронова в области оловоорганических соединений насчитывают 50 печатных оригинальных работ, 22 авторских свидетельства, 7 обзорных работ и 3 диссертационные работы.

Ниже приведен ряд представителей новых классов соединений олова:



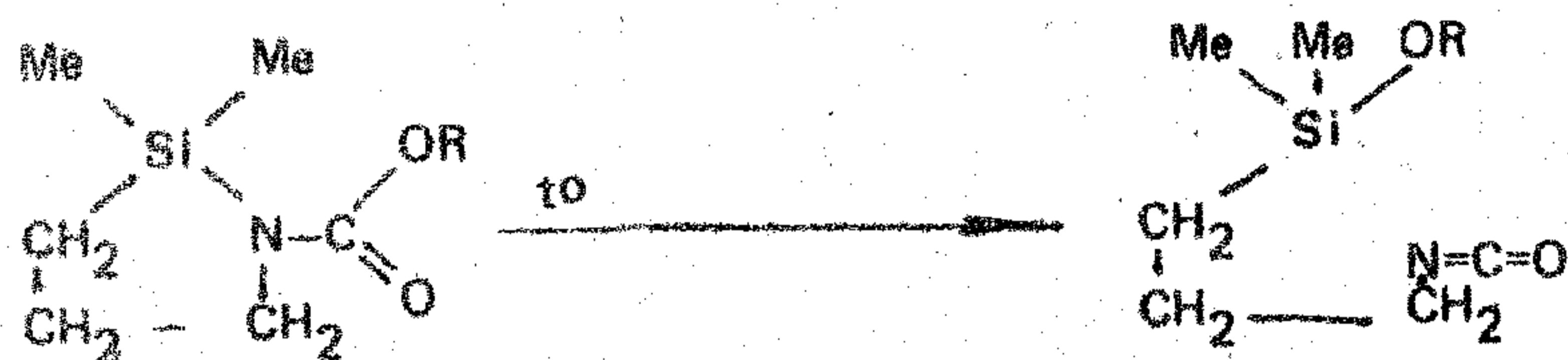
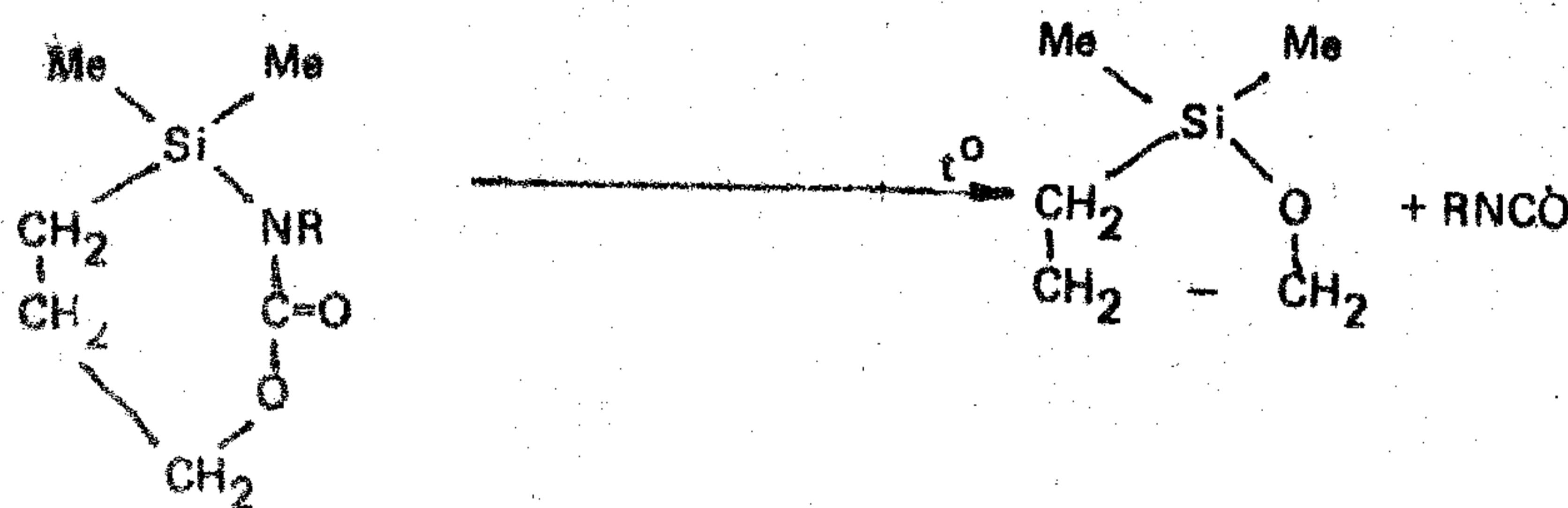
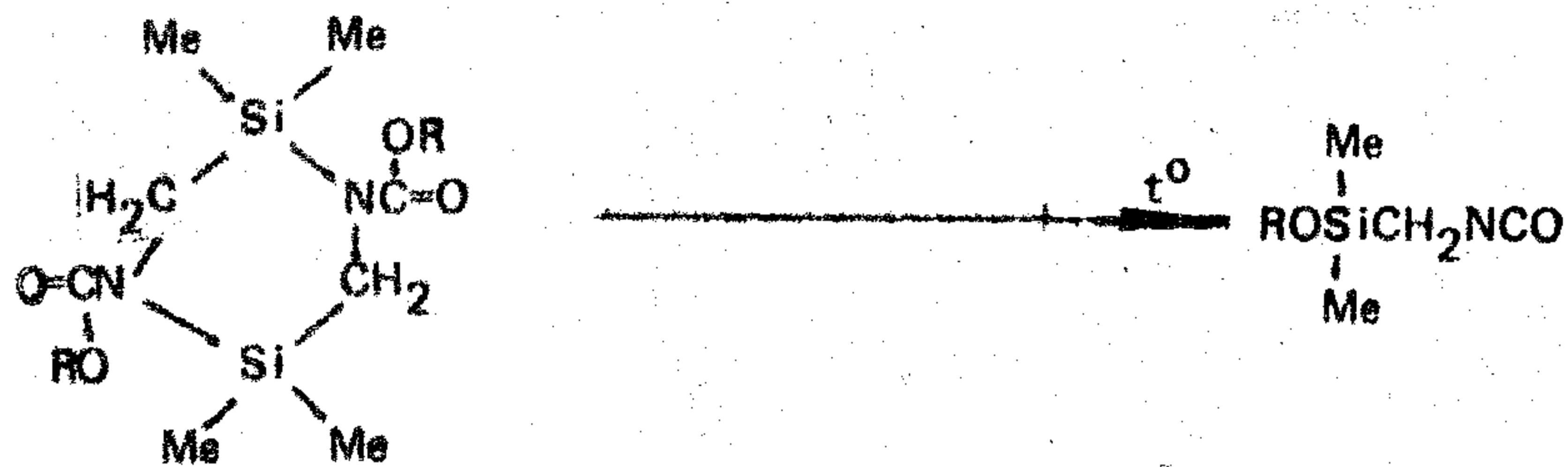
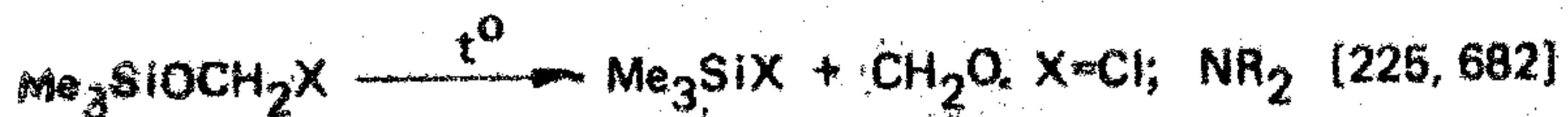
#### 4. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРЕМНИЙ- И ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ И ВЗАИМНОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ МЕТАЛЛОИДНОЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

В исследованиях В.Ф. Миронова неизменно присутствует анализ относительной реакционной способности разнообразных классов карбофункциональных соединений в зависимости от взаимного расположения и природы атома металлоида и функциональной группы. Например, было установлено, что в реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения ( $S_N2$ )  $\alpha$ -хлоралкилсиланы, вопреки литературным данным, более реакционноспособны, чем  $\gamma$ -хлоралкилсиланы [29, 36].

Для гомологического ряда  $R_3Si(CH_2)_nCH=CH_2$  была определена относительная скорость реакции присоединения по кратной связи, протекающих как по ионному, так и по радикальному механизму [91]. При этом было выявлено, что реакционная способность в первом случае растет в следующей зависимости от положения кратной связи относительно атома кремния:  $\alpha < \gamma < \beta$ , а во втором случае имеет место обратная зависимость:  $\beta < \gamma < \alpha$ . Аллилсиланам ( $n = 1$ ) помимо исключительной (т.е. максимальной или минимальной) реакционной способности по сравнению с другими членами гомологического ряда присущи аномалии в их физических свойствах. Это явление объяснено В.Ф. Мироновым наличием в аллилсилинах  $\delta, \pi$ -сопряжения кратной связи и связи Si—C [91].

Аналогичные закономерности были установлены и для гомологического ряда циклопропилсиланов  $R_3Si(CH_2)_n\triangle$ , т.е. при  $n = 1$  характерно ярко выраженное взаимодействие циклопропанового кольца с Si—C-связью, подобное  $\delta, \pi$ -сопряжению в аллилсилинах [432, 469, 473].

Впервые обнаружено в КОС взаимодействие ( $\delta, \delta$ -сопряжение) 1-4 атомов, разделенных азотуглеродным и кислородуглеродным мостиками ( $\exists Si - N - C - X; \exists Si - N = C - X; \exists Si - O - C - X$ ). Степень  $\delta, \delta$ -сопряжения для этих систем сильно возрастает при переходе от  $Me_3Si - Cl_3Si$ -группе, в то время как для КОС с  $Si - C - C - X$  и  $Si - C - C = C$  системой сопряженных связей эта зависимость имеет обратный порядок. В химических превращениях это ведет к предпочтительному протеканию реакции  $\beta$ -распада с разрывом 1-2 и 3-4 связей и образованием новых связей 2-3 [221, 263, 353, 361] (см. также с. 11, 12). Например:



[221]

Гипотеза профессора В.Ф. Миронова, что одной из причин упомянутого  $\delta$ ,  $\delta^-$ - и  $\delta$ ,  $\delta^-$ -сопряжения в  $\beta$ -карбофункциональных соединениях кремния в большинстве случаев является геометрическое сближение атома Si и находящихся по отношению к нему в  $\beta$ -положении функциональных групп, находит все больше и больше доказательств. Это транс-аннулярное взаимодействие между металлоидной и  $\beta$ -карбофункциональной группами.

пами сильно возрастает в аналогичных соединениях остальных элементов 1УБ группы: бор, бор-и бор-сопряжение в них возрастает в следующем ряду:  $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn} < \text{Pb}$  [48, 64, 87, 108, 137]. Сравнительное изучение аналогичных соединений кремния и германия позволило В.Ф. Миронову прийти к выводу, что электроотрицательность германия в этих соединениях больше, чем кремния [111].

Обнаружено интересное явление:  $\beta$ -эффект и связанный с ним  $\beta$ -распад полностью исчезают в циклических соединениях  $\text{SiCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$  и  $\text{SiCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$  [394].

И, наконец, установлено, что в винилдисиланах имеется сильное бор-сопряжение связи Si—Si и C=C [611].

В своих исследованиях В.Ф. Миронов широко применял метод сопоставления реакционной способности тех или иных соединений с их физическими свойствами. Для этого использовались все виды спектроскопии, дипольные моменты и магнитные свойства вещества. Анализ молекулярных рефракций (MR) многих соединений позволил создать систему групповых рефракций и выявить ряд закономерностей между экзальтацией MR<sub>D</sub> и наличием сопряженных связей в молекуле [41, 91, 350].

## 5. ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

Практической реализацией развиваемого В.Ф. Мироновым направления "кремнийорганические соединения в органическом синтезе" явилось внедрение на фармацевтическом заводе "Акрихин" бесфосгенного производства метилизоцианата [628].



За эту работу ему была присуждена Золотая медаль ВДНХ, а его аспиранту А.Д. Кирилину премия Ленинского Комсомола (1979 г.).

Процесс высокотемпературной конденсации (ВТК) для получения винил- и фенилсиланов в присутствии фреонов был внедрен на существующих заводских установках. Предварительная обработка разогретого до 500-550°C металлического реактора фреонами повышает выход винил- и фенилсиланов также, как и непрерывное введение фреона в зону реакции.

Систематические исследования в области синтеза кремнийпроизводных адамантана [340, 355, 406, 481, 542, 548, 608, 665, 692], карборана [376, 392, 475, 526] и карбонатов [624] привели к получению новых перспективных мономеров, уже нашедших применение.

Обширное исследование В.Ф. Миронова в области химии оксихроматов [500, 513] кремния завершилось нахождением оптимального катализатора холодного отверждения силиконовых каучуков и созданием технологии и оригинальной аппаратуры для производства этого катализатора [679]. Были найдены катализаторы для аналогичных целей и среди других классов соединений [524, 628]:  $(EtO)_3SiCH_2NHCOOEt$ ,  $Me_3SiOCH_2CH_2NHC(O)OSiMe_3$ ,  $(EtO)_3SiCH_2CH_2CH_2NHC(O)OSiMe_3$ .

Улучшено в опытно-промышленном масштабе производство ряда оловоорганических стабилизаторов, катализаторов и биоцидов, получение которых базируется на алкилхлорстаннах (прямой синтез) [527].

В результате сравнительного исследования физико-химических свойств разнообразных  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -карбофункциональных соединений появилась возможность дать четкие рекомендации о прикладной ценности тех или иных мономеров. Это могут быть соединения в одних случаях с  $\alpha$ -, а в других случаях с  $\beta$ - и даже с  $\gamma$ -положением функциональных групп. Например, соединения типа  $\geq SiCH=CF_2$  и  $\geq SiCH-CF_2-CF_2CH_2$  несмотря на  $\beta$ -положение атомов фтора являются носителями термической и химической стабильности в полимерных материалах.

Кроме того, разработана технология и получены опытные партии многих нижеприведенных мономеров, на основе которых получены материалы, обладающие ценностными прикладными свойствами [641, 709].

