

MARCIN PRZYBYLAK¹⁾, HIERONIM MACIEJEWSKI^{1), 2), *)}, BOGDAN MARCINIEC^{1), 3)}

Synteza i charakterystyka silseskwioksanów o strukturze niecałkowicie skondensowanych klatek

Streszczenie — Optymalizowano proces hydrolytycznej kondensacji izobutylotrimetoksylanu w celu selektywnego otrzymywania 1,3,5,7,9,11,14-heptaizobutylotrycyklo[7.3.3.1^{5,11}]heptasiloksan-endo-3,7,14-triolu (izobutylotrisilanolu). Zbadano wpływ rodzaju rozpuszczalnika, sposobu wprowadzania reagentów, a przede wszystkim czasu reakcji hydrolizy i kondensacji, na wydajność syntezy. Produkty analizowano wykorzystując spektroskopię w podczerwieni FT-IR oraz magnetyczny rezonans jądrowy NMR.

Słowa kluczowe: silseskwioksany, trisilanole, hydrolytyczna kondensacja.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILSESQUOXANES WITH STRUCTURE OF INCOMPLETELY CONDENSED CAGES

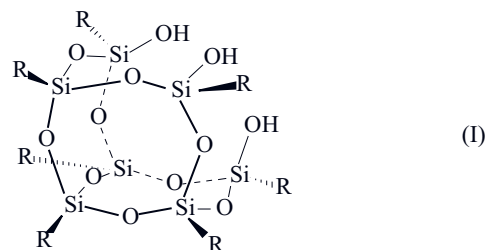
Summary — The process of hydrolytic condensation of isobutyltrimethoxysilane was optimized in order to prepare selectively 1,3,5,7,9,11,14-heptaisobutyltricyclo[7.3.3.1^{5,11}]heptasiloxane-endo-3,7,14-triol (isobutyltrisilanol). The effects of the solvent type, method of reactant addition and, first of all, the hydrolysis and condensation reaction time on the synthesis yield were investigated. The products were analysed using infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance (NMR).

Keywords: silsesquioxanes, trisilanols, hydrolytic condensation.

WSTĘP

Poliedryczne oligomeryczne silseskwioksany, o ogólnym wzorze $(R\text{SiO}_{3/2})_n$ są dobrze zdefiniowanymi chemicznie i strukturalnie związkami, stosowanymi w charakterze surowców do otrzymywania unikatowych materiałów hybrydowych o precyzyjnie regulowanej nanostrukturze i zaprojektowanych właściwościach [1]. Spośród całej rodziny silseskwioksanów szczególną uwagę poświęca się pochodnym klatkowym, ze względu na ich regularną budowę, nanometryczne rozmiary oraz możliwość wprowadzenia najrozmaitszych podstawników polarnych i niepolarnych [2]. Dodane do materiału bazowego silseskwioksany mogą też pełnić funkcję: napełniacza o stopniu dyspersji nieosiągalnym w przypadku użycia konwencjonalnych napełniaczy, czynnika sieciującego polimery lub kompatybilizatora w układzie. Oprócz klatkowych silseskwioksanów do modyfikacji polimerów są wykorzystywane również układy drabinkowe, żywice o nieuporządkowanej strukturze, a także nie

w pełni skondensowane (niedomknięte) klatki, tzw. trisilanole [wzór (1)].



Trzy grupy silanolowe obecne w niecałkowicie skondensowanym silseskwioksanie klatkowym są bardzo reaktywne i łatwo ulegają reakcji z organotrchloro- lub trialkoksylanem $[R'\text{SiCl}_3$ lub $R'\text{Si}(\text{OR})_3]$, tworząc w pełni skondensowaną klatkę. Niżej opisana metoda polegająca na zamykaniu naroża (*corner-capping*) stanowi główną technikę otrzymywania monofunkcjonalizowanych silseskwioksanów (często także nazywanych monofunkcjonalizowanymi), w których grupa R' jest grupą reaktywną, a pozostałe siedem grup R to grupy niereaktywne, jednakże wpływające na rozpuszczalność, mieszalność z polimerem i parametry przetwórcze kompozytów [3]. Tak wytworzone mono funkcjonalizowane silseskwioksany można przyłączyć do łańcucha polimerowego, wówczas, jako grupa „wisząca”, zachowuje się on jak typowy nanonapełniacz.

¹⁾ Fundacja Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznański Park Naukowo-Technologiczny, ul. Rubież 46, 61-612 Poznań.

²⁾ Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

³⁾ Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Centrum Zaawansowanych Technologii, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

*) Autor do korespondencji; e-mail: maciejm@amu.edu.pl

w wyparce próżniowej. Produkt rekrytalizowano z mieszaniny: acetonitryl/toluen w proporcjach 1:1.

Wariant 2

Proces prowadzono według procedury analogicznej, do stosowanej w wariantcie 1, jako medium reakcji w miejscie acetonu użyto acetonitrylu. Nie zaobserwowano wytrącania się osadu, dlatego w kolejnych doświadczeniach w roli rozpuszczalnika stosowano wyłącznie aceton.

Wariant 3

Syntezę prowadzono analogicznie do wariantu 1, z tą różnicą, że skrócono czas wkraplania izobutylotrimetoksylanu do 15 minut, mieszaninę reakcyjną zakwaszono po upływie kolejnych 15 min, a czas reakcji kondensacji wydłużono do 2,5 godzin. Kolejną różnicą było wlanie na raz całej porcji kwasu solnego, co spowodowało schłodzenie mieszaniny reakcyjnej.

Wariant 4

Do kolby zawierającej 10 g 10-proc. roztworu LiOH·H₂O w wodzie, w temperaturze wrzenia, dodano aceton z metanolem (54 cm³) w stosunku 9:1, roztwór doprowadzono do wrzenia. Następnie przez pięć minut wkraplano izobutylotrimetoksylan (10 g) i po upływie jednej godziny całość zakwaszono wlewając jednorazowo całą porcję (54 cm³) roztworu 1 M kwasu solnego. Roztwór mieszano przez 1 h. Z roztworu wytrącił się biały krystaliczny osad, który po zakończeniu procesu odsączonego, przemyto acetonitrylem i suszono w temperaturze pokojowej.

Wariant 5

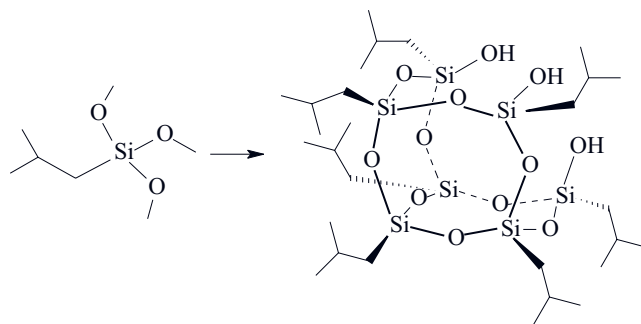
Syntezę przeprowadzono analogicznie do syntezy w wariantcie 4, z tą różnicą, że czas reakcji kondensacji (po zakwaszeniu roztworu) wydłużono do 2 h.

Metody badań

Otrzymywane produkty analizowano przy użyciu techniki magnetycznego rezonansu jądrowego oraz spektroskopii w podczerwieni. Widma ¹H NMR (300 MHz), ¹³C NMR (75 MHz) oraz ²⁹Si NMR (59 MHz) rejestrowano za pomocą spektrometru Varian XL 300. W badaniach stosowano rozpuszczalnik deuterowany C₆D₆. Widma FT-IR wykonywano wykorzystując aparat firmy Bruker, model Tensor 27 z diamentową, jednodociową przystawką ATR Golden Gate firmy SPECAC.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na podstawie przeglądu literatury oraz po wstępnych badaniach różnych sposobów syntezy silseskwio-



Schemat B. Hydrolityczna kondensacja *i*-butylotrimetoksylanu w środowisku zasadowym

Scheme B. Hydrolytic condensation of *i*-butyltrimethoxysilane in the basic medium

ksanów o niecałkowicie skondensowanych klatkach, do zasadniczych prac wytypowano metodę opartą na hydrolitycznej kondensacji izobutylotrimetoksylanu w środowisku zasadowym; jej celem było otrzymanie 1,3,5,7,9,11,14-heptaizobutylotrycyklo[7.3.3.1^{5,11}]heptasiloksano-endo-3,7,14-triolu (izobutylotrisilanolu) (schemat B).

Przeprowadzono syntezę w pięciu wariantach różniących się: rodzajem rozpuszczalnika, sposobem zakwaszenia, czasem hydrolizy i czasem kondensacji. Reakcja hydrolizy przebiegała w środowisku zasadowym, kondensacja zaś w środowisku kwasowym (tabela 1).

T a b e l a 1. Warunki reakcji hydrolitycznej kondensacji izobutylotrimetoksylanu w poszczególnych wariantach

T a b l e 1. Various reaction conditions of hydrolytic condensation of isobutyltrimethoxysilane

Wariant	Czas dozowania silanu, min	Czas dozowania kwasu (HCl), min	Czas reakcji hydrolizy, min	Czas reakcji kondensacji, min	Wydajność %
1	30	30	5	120	13
2*)	30	30	5	120	0
3	15	15	15	150	10
4	5	–	60	60	83
5	5	–	60	120	95

*) Reakcję prowadzono w mieszaninie rozpuszczalników (w stosunku 9:1) acetonitryl/metanol, a w pozostałych przypadkach w mieszaninie aceton/metanol.

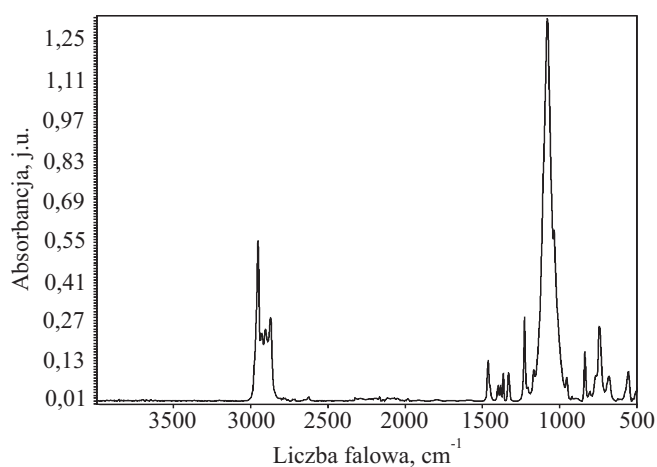
*) Reaction carried out in the mixture of acetonitrile and methanol (in a 9:1 ratio), in other variants the synthesis was conducted in acetone/methanol.

Stwierdzono, że zastosowanie acetonitrylu jako rozpuszczalnika (wariant 2), utrudnia tworzenie się produktu kondensacji. Acetonitryl jako rozpuszczalnik polarny powinien stabilizować ugrupowania silanowe, można więc przypuszczać, że po etapie hydrolizy następuje

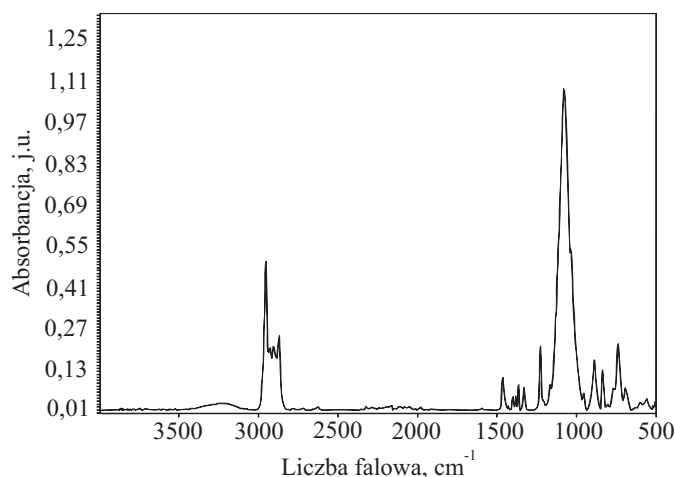
zatrzymanie procesu a wytworzone silanotriole $-\text{Si}(\text{OH})_3$ nie ulegają dalszej kondensacji. Gdyby bowiem kondensacja zachodziła, to warunki w układzie sprzyjałyby wypadaniu osadu i przesunięciu równowagi reakcji (obecność acetonitrylu, w którym trisilanolan się nie rozpuszcza). Jednym z najistotniejszych czynników wpływających na wydajność tworzących się produktów był czas prowadzenia reakcji hydrolizy i kondensacji. W syntezach, w których hydroliza trwała zbyt krótko (wariant 1 i 3), tylko niewielka ilość trialkoksylanu uległa hydrolizie, ilość zatem tworzącego się produktu jest niewielka. Jego konsystencja, przypominająca konsystencję lepkiej żywicy wskazuje ponadto, że po hydrolizie silanu następuje kondensacja trialkoksylanu i silanotriolu. Szybkie zakwaszenie roztworu, poprzez wlanie naraz całej porcji roztworu kwasu przyczynia się do poprawy wydajności reakcji, gdyż obniżenie temperatury roztworu ułatwia krystalizację i wytracanie się produktu. Obniżenie temperatury powoduje zmniejszenie rozpuszczalności finalnego produktu co skutkuje większą jego wydajnością, biorąc jednak pod uwagę, że w optymalnych warunkach wydajność wynosi 95 %, wpływu temperatury dokładniej nie badano. Na podstawie przeprowadzonych syntez można stwierdzić, że optymalnym czasem hydrolizy (w środowisku zasadowym) jest 1 godzina, kondensacji zaś (w środowisku kwaśnym) – 2 godziny. Po tym czasie uzyskuje się grubokrystaliczny osad, który łatwo można odsączyć i przemyć. Produkty wyizolowane w poszczególnych wariantach zanalizowano metodą spektroskopii FT-IR oraz magnetycznego rezonansu jądrowego MMR.

Rysunki 1–4 przedstawiają widma FT-IR produktów otrzymanych w wariantach, odpowiednio, 1, 3, 4 i 5.

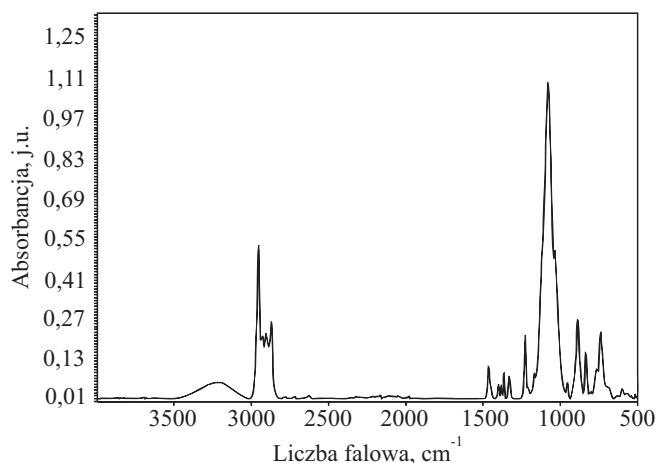
Na wszystkich widmach można zauważyć charakterystyczne pasma poniżej 3000 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających wiązań alifatycznych C-H, potwierdzające obecność grup izobutylowych w strukturze związków. Widoczne są także wyraźne pasma w zakresie



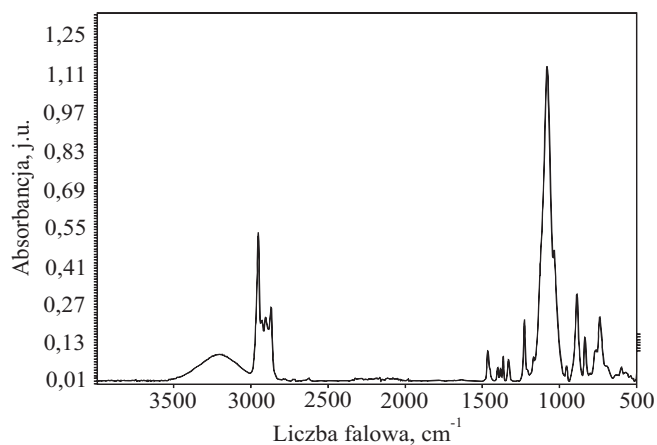
Rys. 1. Widmo FT-IR produktu reakcji hydrolitycznej kondensacji izobutylotrimetoksylanu prowadzonej wg wariantu 1
Fig. 1. FT-IR spectrum of the product of hydrolytic condensation of *i*-butyltrimethoxysilane according to variant 1



Rys. 2. Widmo FT-IR produktu reakcji hydrolitycznej kondensacji izobutylotrimetoksylanu prowadzonej wg wariantu 3
Fig. 2. FT-IR spectrum of the product of hydrolytic condensation of *i*-butyltrimethoxysilane according to variant 3



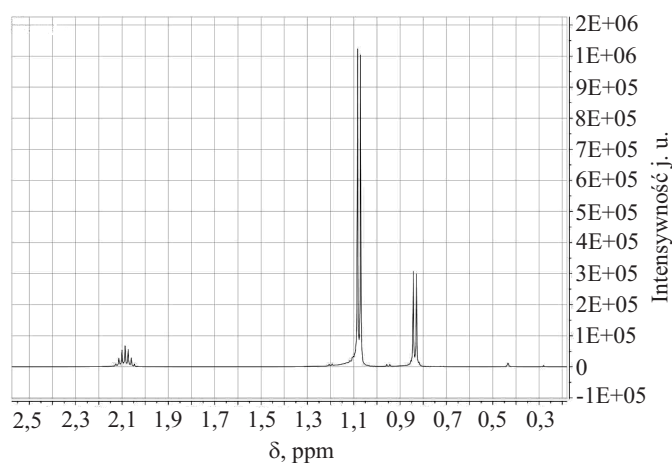
Rys. 3. Widmo FT-IR produktu reakcji hydrolitycznej kondensacji izobutylotrimetoksylanu prowadzonej wg wariantu 4
Fig. 3. FT-IR spectrum of the product of hydrolytic condensation of *i*-butyltrimethoxysilane according to variant 4



Rys. 4. Widmo FT-IR produktu reakcji hydrolitycznej kondensacji izobutylotrimetoksylanu prowadzonej wg wariantu 5
Fig. 4. FT-IR spectrum of the product of hydrolytic condensation of *i*-butyltrimethoxysilane according to variant 5

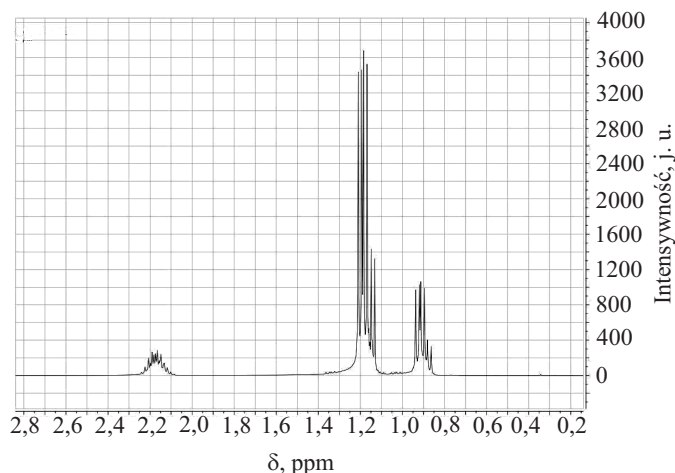
1100 cm^{-1} , odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań Si-O, charakterystycznych dla struktur klatkowych związków krzemooorganicznych. Powyższe widma różnią się intensywnością pasma pochodzącego od drgań rozciągających wiązań O-H, przy 3500 cm^{-1} . Na rys. 1 wspomniane pasmo nie występuje, co świadczy o całkowitym zamknięciu kostki izobutylowej. Na kolejnych trzech widmach intensywność pasma przy 3500 cm^{-1} sukcesywnie wzrasta, co odpowiada większej ilości grup hydroksylowych w strukturze produktu.

Analiza metodą ^1H NMR produktów poszczególnych syntez potwierdza powyższe obserwacje. Rysunki 5 i 6 przedstawiają przykładowe widma ^1H NMR związków otrzymanych w wariacie, odpowiednio, 1 i 5.



Rys. 5. Widmo ^1H NMR produktu reakcji hydrolitycznej kondensacji izobutylotrimetoksylanu realizowanej wg wariantu 1.

Fig. 5. ^1H NMR spectrum of the product of hydrolytic condensation of *i*-butyltrimethoxysilane according to variant 1



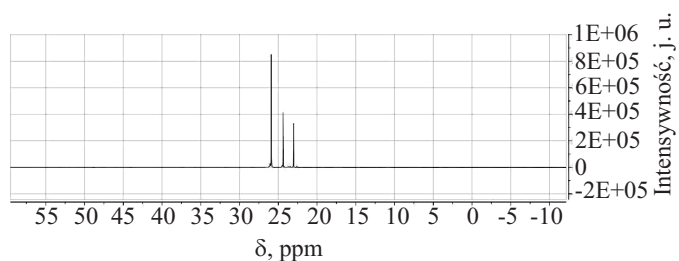
Rys. 6. Widmo ^1H NMR produktu reakcji hydrolitycznej kondensacji izobutylotrimetoksylanu realizowanej wg wariantu 5

Fig. 6. ^1H NMR spectrum of the product of hydrolytic condensation of *i*-butyltrimethoxysilane according to variant 5

W widmie na rys. 5 można zaobserwować multiplet przy $\delta = 2,1$ ppm, pochodzący od grupy CH, przy $\delta = 1,1$ ppm dublet odpowiadający dwóm grupom CH_3 , a przy $\delta = 0,8$ ppm dublet grupy CH_2 . Nierozszczepienie sygnałów potwierdza strukturę zamkniętej kostki. W pozostałych widmach, rozpatrywanych na przykładzie widma produktu wariantu 5 (rys. 6), można zaobserwować rozszczepienie sygnałów będące świadectwem obecności grup hydroksylowych w strukturach otrzymanych związków. Przy $\delta = 2,1$ ppm jest widoczny multiplet pochodzący od grup CH, w okolicach $\delta = 1,2$ ppm są umiejscowione dublety grup CH_3 , przy $\delta = 0,9$ ppm natomiast dublety grup CH_2 .

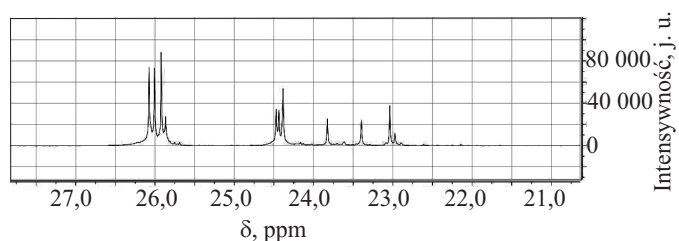
Rysunki 7–10 przedstawiają widma ^{13}C NMR produktów otrzymanych w wariantach, odpowiednio, 1, 3, 4 i 5.

Na rys. 7 są widoczne trzy sygnały przy, kolejno, 26 ppm (CH_3), 24,5 ppm (CH) oraz 23 ppm (CH_2). Jest to zakres charakterystyczny dla związków alifatycznych, obecność jednak 3 pojedynczych sygnałów świadczy o strukturze zamkniętej kostki. Na rys. 8 można zaobserwować rozszczepienie sygnałów spowodowane obecnością grup hydroksylowych, oddziałujących w różnym stopniu z grupami izobutyłowymi. Przy 26,1 ppm, 26,0 ppm i 25,9 ppm zarejestrowano trzy sygnały pochodzące od grup CH_3 , w okolicach 24,5 ppm także trzy sygnały grup CH_2 i trzy pojedyncze sygnały pochodzące od



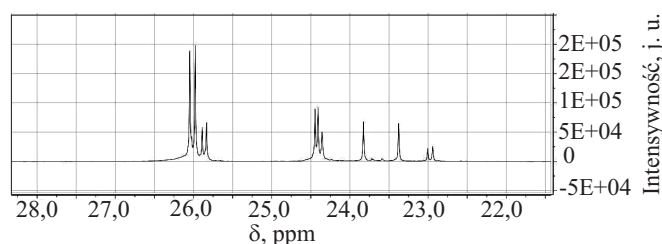
Rys. 7. Widmo ^{13}C NMR produktu reakcji hydrolitycznej kondensacji izobutylotrimetoksylanu realizowanej wg wariantu 1

Fig. 7. ^{13}C NMR spectrum of the product of hydrolytic condensation of *i*-butyltrimethoxysilane according to variant 1



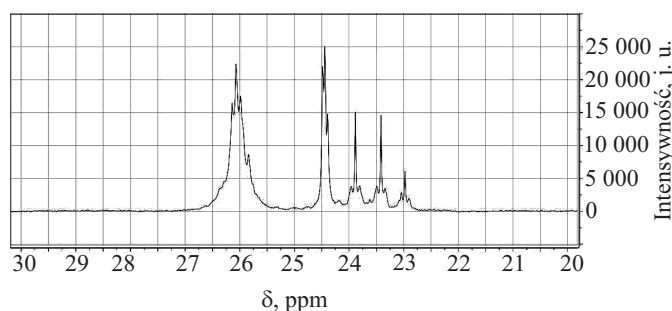
Rys. 8. Widmo ^{13}C NMR produktu reakcji hydrolitycznej kondensacji izobutylotrimetoksylanu realizowanej wg wariantu 3

Fig. 8. ^{13}C NMR spectrum of the product of hydrolytic condensation of *i*-butyltrimethoxysilane according to variant 3



Rys. 9. Widmo ^{13}C NMR produktu reakcji hydrolitycznej kondensacji izobutylotrimetoksylanu realizowanej wg wariantu 4

Fig. 9. ^{13}C NMR spectrum of the product of hydrolytic condensation of *i*-butyltrimethoxysilane according to variant 4



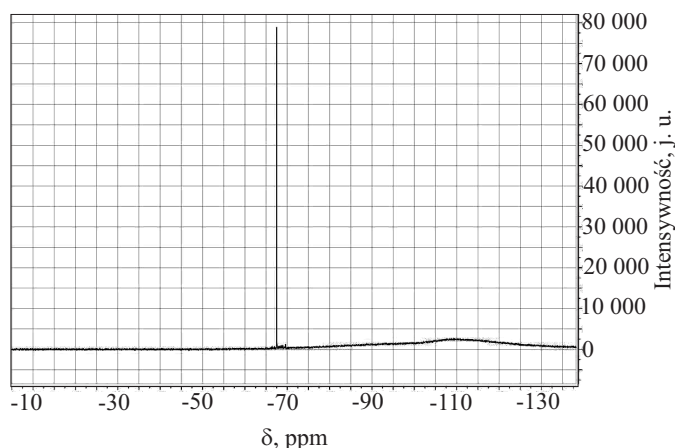
Rys. 10. Widmo ^{13}C NMR produktu reakcji hydrolitycznej kondensacji izobutylotrimetoksylanu realizowanej wg wariantu 5

Fig. 10. ^{13}C NMR spectrum of the product of hydrolytic condensation of *i*-butyltrimethoxysilane according to variant 5

grup CH, kolejno, przy 28,8 ppm, 23,4 ppm i 23,0 ppm. Występowanie czwartego mniejszego sygnału przy 26,0 ppm oraz rozdwojenie piku przy 23,0 ppm świadczy o niejednorodnym produkcie. Widmo przedstawione na rys. 9 jest analogiczne do widma z rys. 8, na rys. 10 natomiast, przy 26,0 ppm widać rozległy sygnał rozszczepiony na trzy mniejsze, pochodzące od grup CH_3 w okolicach 24,5 ppm, zaś kolejny rozległy pik pochodzący od grup CH_2 , także rozszczepiony na trzy. Można zauważyć także trzy pojedyncze sygnały, kolejno, przy 23,8 ppm, 23,4 ppm i 23,0 ppm, pochodzące od grup CH. W odróżnieniu od widm na rys. 7 i 8, nie występuje tu dodatkowe rozszczepienie sygnałów, co stanowi potwierdzenie, że produkt jest jednorodny.

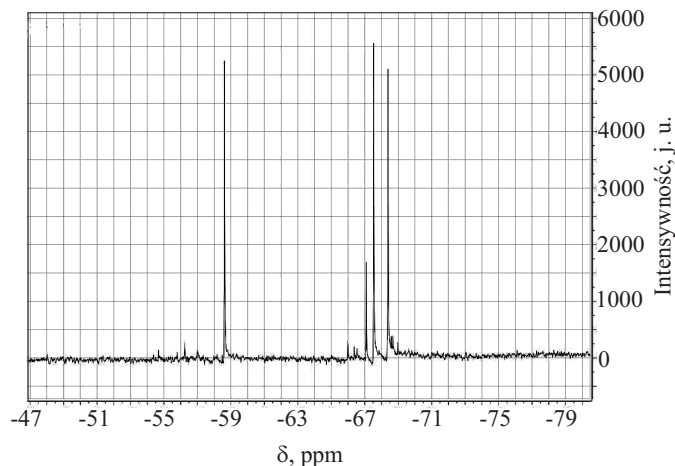
Kluczową rolę w identyfikacji trisilanoli odgrywiają widma ^{29}Si NMR. Na ich podstawie można jednoznacznie potwierdzić otrzymanie pożądaných struktur. Według danych literaturowych, silseskwioxany o niecałkowicie skondensowanych klatkach (trisilanole), charakteryzują się trzema sygnałami w stosunku 3:1:3. Na rys. 11–14 przedstawiono widma ^{29}Si NMR związków zsyntezowanych wg wariantu, odpowiednio, 1, 3, 4 i 5.

Jeden wyraźny pik przy -67,5 ppm (rys. 11) jest typowy dla kostek izobutyloowych, a fakt, że występuje tylko jeden sygnał potwierdza istnienie w strukturze związku zamkniętej kostki izobutylowej. Sygnały przy -59 ppm,



Rys. 11. Widmo ^{29}Si NMR produktu reakcji hydrolitycznej kondensacji izobutylotrimetoksylanu realizowanej wg wariantu 1

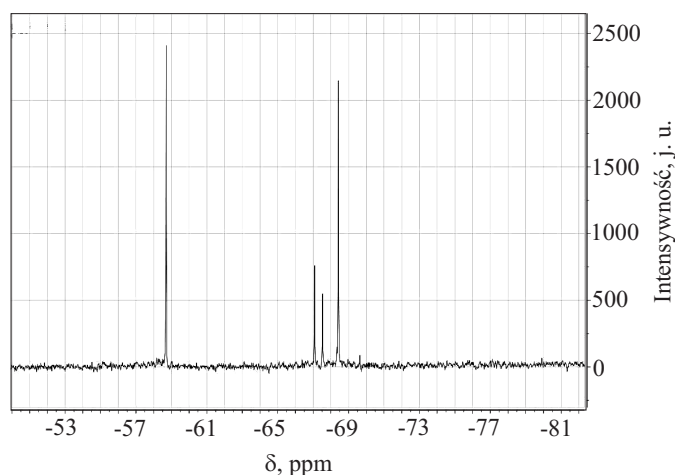
Fig. 11. ^{29}Si NMR spectrum of the product of hydrolytic condensation of *i*-butyltrimethoxysilane according to variant 1



Rys. 12. Widmo ^{29}Si NMR produktu reakcji hydrolitycznej kondensacji izobutylotrimetoksylanu realizowanej wg wariantu 3

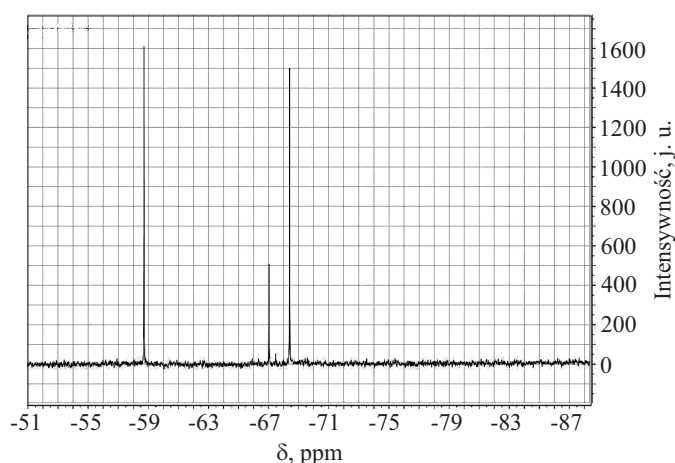
Fig. 12. ^{29}Si NMR spectrum of the product of hydrolytic condensation of *i*-butyltrimethoxysilane according to variant 3

-67 ppm i 68,5 ppm, o całkowaniu 3:1:3 (rys. 12) pochodzą od izobutylotrisilanolu, widoczny w widmie czwarty sygnał, przy -67,5 ppm, pochodzący od zamkniętej kostki dowodzi, że w wyniku reakcji powstała mieszanina dwóch produktów. Na rys. 13 także można zaobserwować 4 piki w miejscach analogicznych do miejsc na rys. 12. Widoczna jest jednak różnica w intensywności pików. Sygnał pochodzący od zamkniętej kostki, przy 67,5 ppm, uległ znacznej redukcji, co oznacza, że analizowany związek w swojej strukturze zawiera zdecydowanie więcej otwartych kostek izobutyloowych niż produkt z wariantu 3. Na rys. 14 zarejestrowano, zgodne z danymi literaturowymi, klasyczne widmo dla niecałkowicie skondensowanej klatki silseskwioxanowej. Widoczne są trzy sygnały przy -58,5 ppm, -67 ppm i 68,5 ppm o całkowaniu



Rys. 13. Widmo ^{29}Si NMR produktu reakcji hydrolytycznej kondensacji izobutylotrimetoksylanu realizowanej wg wariantu 4

Fig. 13. ^{29}Si NMR spectrum of the product of hydrolytic condensation of *i*-butyltrimethoxysilane according to variant 4



Rys. 14. Widmo ^{29}Si NMR produktu reakcji hydrolytycznej kondensacji izobutylotrimetoksylanu realizowanej wg wariantu 5

Fig. 14. ^{29}Si NMR spectrum of the product of hydrolytic condensation of *i*-butyltrimethoxysilane according to variant 5

3:1:3 co jednoznacznie potwierdza otrzymanie pożądanego produktu.

PODSUMOWANIE

Opracowano i zoptymalizowano efektywną metodę syntezy izobutylotrisilanolu (1,3,5,7,9,11,14-heptaizobutylotricyklo[7.3.3.1^{5,11}]heptasiloksano-endo-3,7,14-triolu), jednego z podstawowych prekursorów do syntezy monofunkcyjnych silseskwioxanów. Zasadniczym

czynnikiem wpływającym na wydajność i selektywność syntezy jest odpowiedni czas reakcji hydrolizy izobutylotrimetoksylanu zachodzącej w środowisku zasadowym i dalszej kondensacji przebiegającej w środowisku kwasowym. Wydajność produktu, a także jego postać (grubokrystaliczny osad) zależy też od rodzaju użytego rozpuszczalnika. Zastosowanie mieszaniny aceton/metanol i prowadzenie przez 1 h hydrolizy izobutylotrialkoksylanu w obecności LiOH (środowisko zasadowe), a następnie przez 2 h reakcji kondensacji w obecności HCl (środowisko kwasowe) pozwoliło na selektywne otrzymanie izobutylotrisilanolu, z wydajnością 95 %. Charakterystyka spektroskopowa wyizolowanego związku potwierdza założoną strukturę.

Badania wykonano w ramach projektu rozwojowego POIG 01.03.01-30-173/09 „Nanosil”, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

LITERATURA

1. „Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes”, (red. Hartmann-Thompson C.), Springer, Dordrecht 2011.
2. Baney R. H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T.: *Chem. Rev.* 1995, **95**, 1409.
3. Cordes D. B., Lickiss P. D., Rataboul F.: *Chem. Rev.* 2010, **110**, 2081.
4. Abbenhuis H. C. L.: *Chem. Eur. J.* 2000, **6**, 25.
5. Horvath C.: „High Performance Liquid Chromatography”, Academic Press, New York 1988.
6. Iwasawa Y.: „Tailored Catalysts”, Reidel, Boston 1986.
7. Unger K. K., Rupprecht H., Valentin B., Kirchner W.: *Drug. Dev. Ind. Pharm.* 1983, **9**, 69.
8. Hermann W. A., Anwander R., Dufaud V., Scherer W.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1994, **33**, 1285.
9. Murugavel R., Chandrasekhar V., Roesky H. W.: *Acc. Chem. Res.*, 1996, **29**, 183.
10. Romo-Uribe A., Mather P. T., Haddad T. S., Lichtenhan J. D.: *J. Polym. Sci., Part B* 1998, **36**, 1857.
11. Feher F. J., Newman D. A., Walzer J. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 1989, **111**, 1741.
12. Feher F. J., Budzichowski T. A.: *Organometallics* 1991, **10**, 812.
13. Feher F. J., Soulivong D., Lewis G. T.: *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 11323.
14. Feher F. J., Nguyen F., Soulivong D., Ziller J. W.: *Chem. Commun.* 1999, 1705.
15. Feher F. J., Terroba R., Ziller J. W.: *Chem. Commun.* 1999, 2153.
16. Feher F. J., Terroba R., Ziller J. W.: *Chem. Commun.* 1999, 2309.
17. Brown J. F., Vogt L. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 1965, **87**, 4313.
18. Winkhofer N., Roeski H. W., Noltemeyer M., Robinson W. T.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1992, **31**, 599.

Otrzymano 18 III 2013 r.