

## Силациклофаноны

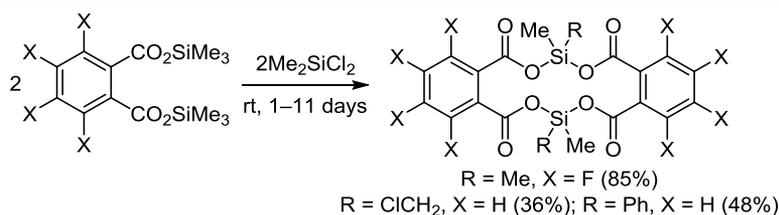
### 3\*. Циклические кремнийорганические эфиры ортофталевых кислот

Сергей В. Басенко<sup>1\*</sup>, Анастасия С. Солдатенко<sup>1</sup>,  
Александр В. Ващенко<sup>1</sup>, Владимир И. Смирнов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,  
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия; e-mail: sv\_basenko@irioc.irk.ru

Поступило 13.06.2019

Принято 8.07.2019



Реакции диметилдихлорсилана с бис(триметилсилиловым) эфиром 2,3,4,5-тетрафторфталевогой кислоты (1:1, 20 °С, 24 ч) в отсутствие растворителя, а метил(хлорметил)- и метил(фенил)дихлорсиланов с бис(триметилсилиловым) эфиром ортофталевогой кислоты (1:1, 20 °С, 168–264 ч) в гексане приводят к образованию ранее неизвестных 14-членных циклических кремнийорганических эфиров ортофталевогой кислот (силациклофанонов) с выходами 36–85%. Молекулярные структуры 14-членных циклических эфиров: 4,10-диметил-4,10-дифенил-3,5,9,11-тетраоксо-4,10-дисила-1,7(1,2)-добензациклододекафан-2,6,8,12-тетраона, а также 4,4,10,10-тетраметил-3,5,9,11-тетраоксо-4,10-дисила-1,7(1,2)-ди(тетрафторбенза)циклододекафан-2,6,8,12-тетраона, наряду с бис(триметилсилиловыми) эфирами 2,3,4,5-тетрафторфталевогой и ортофталевогой кислот, были изучены методом РСА.

**Ключевые слова:** диметилдихлорсилан, метил(фенил)дихлорсилан, метил(хлорметил)дихлорсилан, 2,3,4,5-тетрафторфталевогой кислота, триметилсилиловые эфиры карбоновых кислот, фталевогой кислота, циклические эфиры карбоновых кислот.

Сложные эфиры фталевогой кислоты, обладающие широким спектром биологической активности и нашедшие применение в промышленности как пластификаторы пластмасс и ингредиенты косметических средств, являются объектом пристального внимания химиков, биологов, медиков и экологов.<sup>2–6</sup> Циклические кремнийорганические эфиры фталевогой кислот мало изучены.<sup>1,7,8</sup> Представитель этого класса 3-метил-3-фенил-2,4,3-бензодиоксасилепин-1,5-дион был предложен в качестве компонента катализатора для полимеризации олефинов.<sup>9,10</sup>

Ранее нами было показано, что реакции бис(триметилсилилового) эфира ортофталевогой кислоты (1) и триметилсилилового эфира 2-триметилсилоксибензойногой кислоты с органилгалогенсиланами общей формулы RR<sup>1</sup>SiXY, где R, R<sup>1</sup> = Cl, Me, CH=CH<sub>2</sub>, Ph и X, Y = Cl, F, при комнатной температуре в течение 24 ч приводят к образованию соответственно 7-<sup>8</sup> и 6-членных<sup>11</sup> циклических кремнийсодержащих эфиров. В

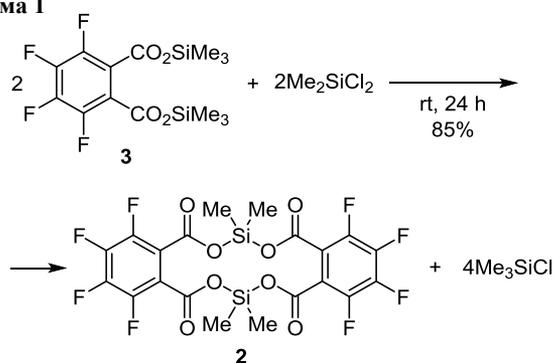
этих же условиях в реакциях бис(триметилсилиловых) эфиров изофталевогой и терефталевогой кислот с метил(органил)дихлорсиланами общей формулы MeRSiCl<sub>2</sub>, где R = Me, Vin, Ph, образуются соответственно 16-<sup>7</sup> и 27-членные<sup>6</sup> гетероциклы (силациклофаноны).

Продолжая исследования в этой области, мы обнаружили, что образование силациклофаноновой структуры, а именно ранее неизвестного 14-членного эфира – 4,4,10,10-тетраметил-3,5,9,11-тетраоксо-4,10-дисила-1,7(1,2)-ди(тетрафторбенза)циклододекафан-2,6,8,12-тетраона (2) – с выходом 85%, наблюдается в реакции диметил(дихлор)силана с эквимолярным количеством бис(триметилсилилового) эфира 2,3,4,5-тетрафторфталевогой кислоты (3) при комнатной температуре (схема 1). Структуры соединений 2 и 3 доказаны методами РСА, спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа (рис. 1, 2). Соединение 3 упоминается в патенте<sup>12</sup> без описания метода получения и физико-химических данных.

Реакция образования соединения 3 послужила основанием для дополнительного изучения реакции диорганил-

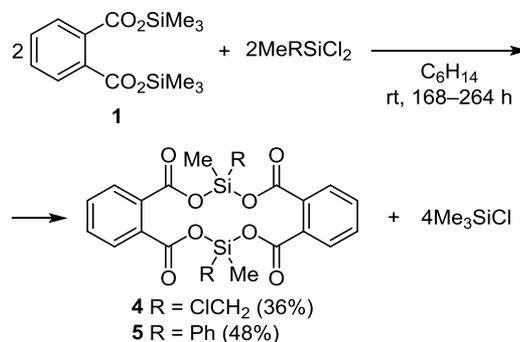
\* Сообщение 2 см.<sup>1</sup>

Схема 1



(дихлорсиланов) с бис(триметилсилиловым) эфиром ортофталевой кислоты. Нами обнаружено, что взаимодействие метил(хлорметил)- и метил(фенил)дихлорсиланов с бис(триметилсилиловым) эфиром ортофталевой кислоты (**1**) в среде гексана также приводит к образованию макроциклических эфиров (силацикло-

Схема 2



фанонов) **4** и **5** (рис. 4) с средними выходами (схема 2). Их образование доказано методами спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа, а в случае соединения **5** – и РСА (рис. 4). Следует заметить, что указанный выход достигается только при проведении реакции в среде органического раство-

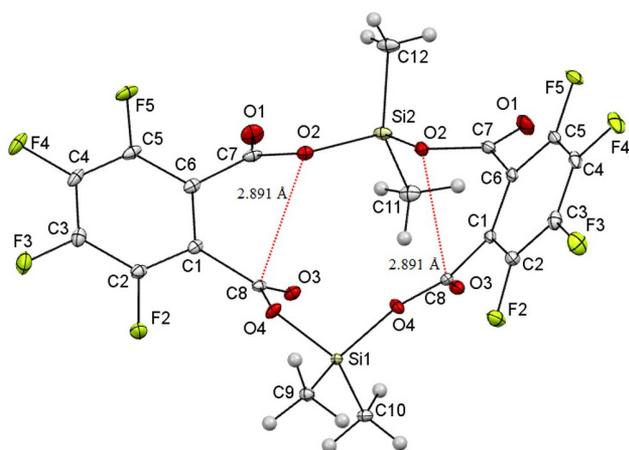


Рисунок 1. Молекулярная структура эфира **2** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30% вероятностью. Пунктиром показаны внутримолекулярные контакты  $O \cdots C=O$ .

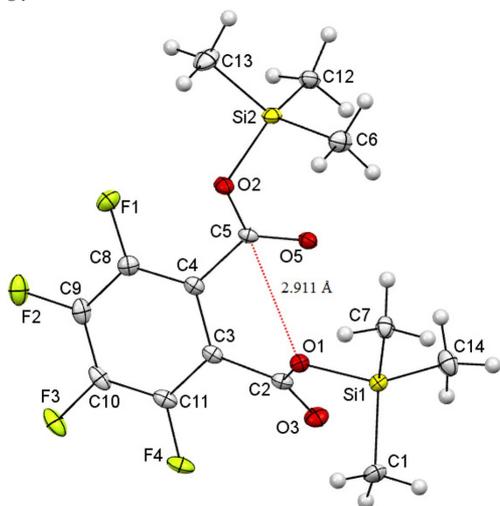


Рисунок 2. Молекулярная структура эфира **3** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30% вероятностью. Пунктиром показан внутримолекулярный контакт  $O \cdots C=O$ .

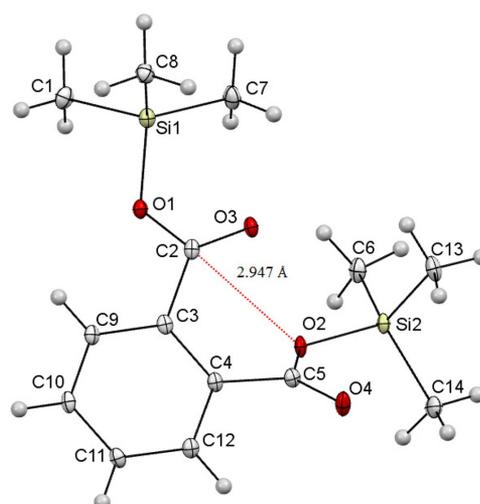


Рисунок 3. Молекулярная структура эфира **1** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30% вероятностью. Пунктиром показан внутримолекулярный контакт  $O \cdots C=O$ .

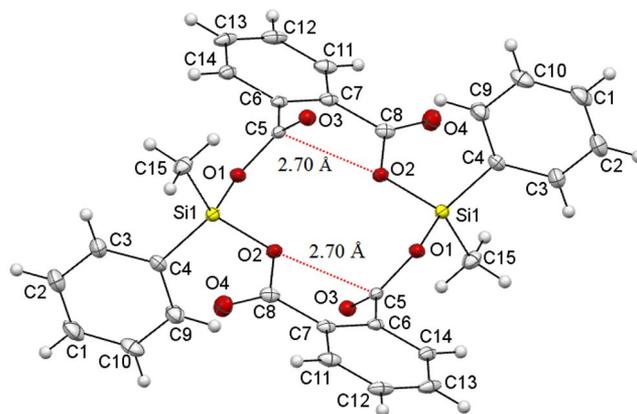


Рисунок 4. Молекулярная структура эфира **5** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30% вероятностью. Пунктиром показаны внутримолекулярные контакты  $O \cdots C=O$ .

рителя (в частности гексана). Возможная трансформация 7-членного цикла в 14-членный на примере 3-метил-3-фенил-2,4,3-бензодиоксасилепин-1,5-диона нами не наблюдалась, что согласуется с литературными данными.<sup>9,10</sup> Полученные циклические эфиры **2**, **4**, **5** представляют собой бесцветные кристаллические соединения, устойчивые при хранении в аргоновой среде и легко растворимые в большинстве полярных органических растворителей (CHCl<sub>3</sub>, Et<sub>2</sub>O, MeCN).

Характерной структурной особенностью всех установленных методом РСА молекулярных структур циклических (соединения **2**, **4**) и линейных (соединения **1**, **3**) кремнийорганических эфиров ортофталевых кислот является наличие короткого контакта O...C=O (2.700–2.947 Å, рис. 1–4). Проявление такого нековалентного взаимодействия возможно реализуется благодаря тетрельному взаимодействию карбоксильной группы с эфирным кислородом.<sup>13</sup>

Таким образом, предложен эффективный метод получения ранее неизвестных 14-членных циклических кремнийорганических эфиров ортофталевых кислот.

### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Specord IR 75 в области 400–4000 см<sup>-1</sup> в КВг. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F и <sup>29</sup>Si записаны на приборе Bruker DPX-400 (400, 100, 162 и 80 МГц соответственно) в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu GCMS-QP5050A (температура инжектора 200–250 °С, газ-носитель – гелий, температура детектора 200 °С, квадрупольный масс-анализатор, ионизация ЭУ (70 эВ)). Хроматографическое разделение исследуемых соединений проведено на капиллярной колонке SPB-5 (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, газ-носитель – гелий, скорость потока 0.7 мл/мин, температура испарителя 230 °С, источника ионов 200 °С, давление 280 кПа, режим программирования от 60 до 250 °С со скоростью 10 град./мин). Элементный анализ (С, Н) выполнен на анализаторе Flash EA 1112 Series. Анализ содержания Cl, F и Si проведен по методикам Гельман.<sup>14</sup> Температуры плавления определены на приборе Кофлера.

Диметил-, метил(хлорметил)- и метил(фенил)дихлорсиланы – промышленные продукты, очищенные перегонкой. Бис(триметилсилиловый) эфир ортофталевой кислоты (**1**) синтезирован по литературной методике<sup>8</sup> и перекристаллизован из Et<sub>2</sub>O (т. пл. 38 °С).

**Бис(триметилсилиловый) эфир 3,4,5,6-тетрафторфталевой кислоты (3)**. В отсутствие растворителя 2.38 г (0.01 моль) 2,3,4,5-тетрафторфталевой кислоты и 3.22 г (0.02 моль) гексаметилдисилазана при перемешивании в атмосфере аргона нагревают в трехгорлой колбе с обратным холодильником до 110–120 °С и выдерживают в течение 2 ч. Выпавшие бесцветные игольчатые кристаллы дополнительно перекристаллизуют из Et<sub>2</sub>O. Выход 3.56 г (93%). Т. пл. 34–35 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3051 (C–H Ar), 2962, 2918 (CH<sub>3</sub>), 1722 (C=O), 1629, 1563, 1479 (C=C Ar), 1237, 1125 (Si–O), 841 (Si–CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 0.38 (18H, с,

6CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. (J, Гц): –0.53 (CH<sub>3</sub>); 119.0 (д, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 14.0, C-1,2); 142.1 (д. т. д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 259.6, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 15.6, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 5.6, C-4,5); 145.6 (д. д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 261.7, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 9.6, C-3,6); 161.5 (C=O). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д.: –138.24÷–138.44 (м, часть AA<sup>1</sup> спиновой системы AA<sup>1</sup>MM<sup>1</sup>, F-3,6); –150.76÷–150.96 (м, часть MM<sup>1</sup> спиновой системы AA<sup>1</sup>MM<sup>1</sup>, F-4,5). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si, δ, м. д.: 28.8. Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 367 [M–CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (43), 323 [M–CH<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (8), 265 [M–CO<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (2), 251 [C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> (12), 220 [C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (3), 177 [C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CO)H]<sup>+</sup> (11), 147 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (62), 93 (10), 73 (100). Найдено, %: C 44.14; H 4.45; F 19.52; Si 14.41. C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>F<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 43.97; H 4.74; F 19.87; Si 14.69.

**4,4,10,10-Тетраметил-3,5,9,11-тетраоксо-4,10-дисила-1,7(1,2)-ди(тетрафторбенза)циклододекафан-2,6,8,12-тетраон (2)**. Смесь 1.29 г (0.01 моль) Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> с 3.82 г (0.01 моль) бис(триметилсилилового) эфира 2,3,4,5-тетрафторфталевой кислоты (**3**) в отсутствие растворителя выдерживают в атмосфере аргона при комнатной температуре в течение 24 ч. Образовавшийся в ходе реакции Me<sub>3</sub>SiCl декантируют от выпавшего осадка (1.98 г, 91%), который промывают гексаном и сушат при пониженном давлении, осадок перекристаллизуют из CHCl<sub>3</sub>. Выход 2.51 г (85%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 185–186 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3044 (C–H Ar), 2961, 2927 (CH<sub>3</sub>), 1714 (C=O), 1629, 1478 (C=C Ar), 1256, 1035 (Si–O), 801 (Si–CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 0.48 (12H, с, 4CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д. (J, Гц): –1.85 (CH<sub>3</sub>); 117.4 (д, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 11.6, C-1,7(1,2)); 142.5 (д. т. д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 256.8, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 15.1, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 3.7, C-1,7(4,5)); 146.2 (д. д., <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 263.5, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 9.7, C-1,7(3,6)); 159.5 (C=O). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F, δ, м. д.: –136.81÷–137.18 (м, часть AA<sup>1</sup> спиновой системы AA<sup>1</sup>MM<sup>1</sup>, F-3,6); –148.11÷–148.43 (м, часть M<sub>2</sub>M<sup>1</sup> спиновой системы AA<sup>1</sup>MM<sup>1</sup>, F-4,5). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si, δ, м. д.: 10.5. Масс-спектр m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 573 [M–CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (12), 353 [M–CH<sub>3</sub>–C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (55), 235 (30), 207 (10), 191 (21), 177 (10), 169 (14), 153 (11), 147 (13), 133 (100), 115 (15), 75 (17). Найдено, %: C 40.94; H 2.25; F 25.43; Si 9.31. C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>F<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 40.82; H 2.06; F 25.83; Si 9.54.

**4,10-Диметил-4,10-бис(хлорметил)-3,5,9,11-тетраоксо-4,10-дисила-1,7(1,2)-добензациклододекафан-2,6,8,12-тетраон (4)**. Раствор 1.64 г (0.01 моль) метил(хлорметил)дихлорсилана и 3.10 г (0.01 моль) бис(триметилсилилового) эфира ортофталевой кислоты (**1**) в 15 мл гексана выдерживают в атмосфере аргона при комнатной температуре в течение 168 ч. Образовавшийся в ходе реакции осадок перекристаллизуют из CHCl<sub>3</sub>. Выход 0.92 г (36%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 195 °С (с возг.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: –0.15 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 3.16 (4H, с, 2CH<sub>2</sub>Cl); 7.39–7.64 (8H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: –4.2 (CH<sub>3</sub>); 27.2 (CH<sub>2</sub>Cl); 130.3; 132.2; 132.3; 166.6 (C=O). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si, δ, м. д.: –5.9. Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 463 [M–CH<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup> (24), 315 (67), 256 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup> (5), 207 (12), 166 (37), 163 (100), 138 (22), 133 (11), 119 (38), 104 (12), 76 (26). Найдено, %: C 46.99; H 3.44; Si 10.52; Cl 13.37. C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 46.79; H 3.53; Si 10.94; Cl 13.81.

**4,10-Диметил-4,10-дифенил-3,5,9,11-тетраокса-4,10-дисила-1,7(1,2)-добензациклододекафан-2,6,8,12-тетраон (5).** Раствор 1.90 г (0.01 моль) Ph(Me)SiCl<sub>2</sub> и 3.10 г (0.01 моль) бис(триметилсилилового) эфира ортофталевой кислоты (**1**) в 15 мл гексана выдерживают в атмосфере аргона при комнатной температуре в течение 264 ч. Образовавшийся в ходе реакции осадок перекристаллизовывают из CHCl<sub>3</sub>. Выход 1.36 г (48%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 175 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3069 (C–H Ar), 2963, 2911 (C–H CH<sub>3</sub>), 1694 (C=O), 1589, 1407 (C=C Ar), 1262, 1122 (Si–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1069 (Si–O), 865 (Si–CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 0.32 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 7.36–8.01 (18H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: –2.9 (CH<sub>3</sub>); 127.1; 128.2; 130.0; 130.4; 131.6; 131.8; 132.2; 133.1; 134.4; 166.3 (C=O). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si, δ, м. д.: –8.6. Найдено, %: С 62.98; Н 4.42; Si 9.51. C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 63.36; Н 4.25; Si 9.88.

**Рентгеноструктурный анализ соединений 1–3, 5** проведен на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором Photon 100 (ω–φ-сканирование). Интенсивность отражений проинтегрирована с использованием программного обеспечения Bruker SAINT. Учет поглощения рентгеновских лучей кристаллом введен из анализа интенсивностей эквивалентных отражений. После усреднения интенсивностей эквивалентных отражений использованы только независимые отражения. Поиск модели проведен с помощью программы SHELXS<sup>15</sup> прямыми методами. В результате найдены координаты всех неводородных атомов. Положения водородных атомов вычислены из разностной схемы. Полученная структура уточнена МНК с помощью программы SHELXL<sup>15</sup>. Кристаллографические данные структур **1–3, 5** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1581354, CCDC 1921932, CCDC 1921933 и CCDC 1921934 соответственно).

*Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН. Авторы благодарны А. И. Албанову за помощь в описании спектров ЯМР.*

#### Список литературы

1. Basenko, S. V.; Soldatenko, A. S.; Vashchenko, A. V.; Smirnov, V. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, 54, 826. [*Химия гетероцикл. соединений* **2018**, 54, 826.]
2. Lorz, P. M.; Towae, F. K.; Enke, W.; Jäckh, R.; Bhargava, N.; Hillesheim, W. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley, 2007. DOI: 10.1002/14356007.a20\_181.pub2.
3. Chen, N.; Fang, G.; Zhou, D.; Gao, J. *Chemosphere* **2016**, 165, 52.
4. Habib, M. R.; Karim, M. R. *Acta Pharm.* **2012**, 62, 607.
5. Singh, S.; Li, S. S.-L. *Genomics* **2011**, 97, 148.
6. Rameshthangam, P.; Ramasamy, P. *Virus Res.* **2007**, 126, 38.
7. Basenko, S. V.; Soldatenko, A. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, 54, 100. [*Химия гетероцикл. соединений* **2018**, 54, 100.]
8. Basenko, S. V.; Bormashev, P. A.; Mirskov, R. G.; Voronkov, M. G. *Dokl. Chem.* **1993**, 331, 173. [*Докл. АН* **1993**, 331, 177.]
9. Yi, J.; Cui, C.; Li, H.; Li, Z.; Yin, B.; Cui, L.; Zhang, J.; Wang, L. CN Patent 102746426; *Chem. Abstr.* **2012**, 157, 663527.
10. Yi, J.; Cui, C.; Li, H.; Li, Z.; Yin, B.; Cui, L.; Zhang, J.; Wang, L. WO Patent 2012142733; *Chem. Abstr.* **2012**, 157, 634798.
11. Basenko, S. V.; Zelenkov, L. E. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51, 295. [*Химия гетероцикл. соединений* **2015**, 51, 295.]
12. Igumnov, S. M.; Boyko, V. E.; Don, V. L. RU Patent 2521168; *Chem. Abstr.* **2014**, 161, 156283.
13. Mahadevi, A. S.; Sastry, G. N. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 2775.
14. Гельман, Н. Э. *Методы количественного органического элементного микроанализа*; Химия: Москва, 1987.
15. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.