

## ХРОНИКА

### СИЛА-ГЕТЕРОЦИКЛЫ В 2008 ГОДУ\*

С 1 по 6 июня на южнокорейском острове Джеджу состоялся 15-й Международный симпозиум по кремнеорганической химии (председатель оргкомитета проф. М. Е. Ли, Вонджу, Корея). Одновременно проходили и Второй симпозиум Азии по кремнию, и 13-й симпозиум Японского общества химии кремния.

В работе симпозиума принимали участие 486 ученых из 25 стран. Наибольшим количеством участников была представлена страна-организатор Корея (172). Большие делегации прибыли из Японии (130), Китайской Народной республики (40), Германии (37), США (35) и Польши (12). Участвовали также кремнеорганики Австрии, Великобритании, Венгрии, Дании, Израиля, Индии, Ирана, Исландии, Канады, Латвии, Мексики, Нидерландов, России, Тайваня, Финляндии, Франции, Швейцарии, Швеции и Эстонии.

Основными спонсорами симпозиума явились корпорация КСС, Общество химии кремния Японии и фирмы-производители силиконов – Dow Corning, Evonik Degussa и Wacker Chemie.

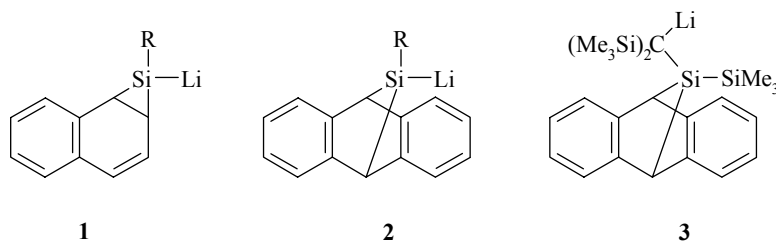
Основные вопросы, рассмотренные на симпозиуме, относились к теоретическим и промышленным аспектам химии кремния; синтезу и изучению свойств кремнеорганических соединений с атомом кремния пониженной или повышенной валентности, соединений кремния, содержащих кратную связь кремний–элемент; получению и изучению свойств новых кремнеорганических полимеров, а также наноструктур и супрамолекул на основе кремния.

Заметное место в программе симпозиума заняли доклады, посвященные синтезу новых кремнийсодержащих гетероциклов и изучению их свойств. К ним относятся гетероциклы, содержащие кратную связь кремний–элемент, новые силацикланы, циклосиланы, циклосилоксаны и ряд новых гетероциклических систем, содержащих координационную связь кремния с электронодонорным гетероатомом.

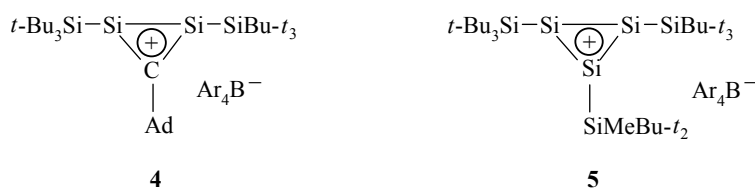
Недавно реакцией  $\text{RSiX}_3$  ( $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) с  $\text{NpLi}$  в тетрагидрофуране при  $-78^\circ\text{C}$  были получены первые стабильные дилитиосиланы  $\text{RSiXLi}_2$ , содержащие функциональные группы у атома кремния. Эти соединения ( $\text{X} = \text{Br}$ ) вступают в реакции 1,2-присоединения с нафталином и 1,4-присоединения с антраценом. При этом в первом случае образуется циклическое соединение **1** с атомом кремния в трехчленном

\* The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, June 1–6, 2008, Jeju, Korea.

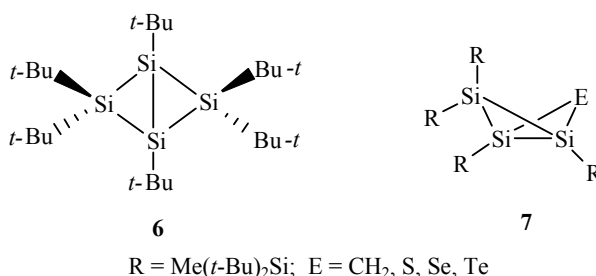
цикле, а во втором – соединения **2** и **3**, содержащие мостиковый атом кремния (Young Mook Lim, Университет Ионсея, Вонджу, Корея).



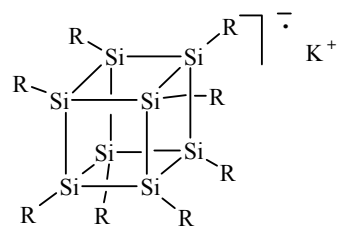
Дилитиосиланы использованы и для синтеза дисилациклопропена и циклотрисилена. Для этого в первом случае 2,2-дилитиотрисилан вводили в реакцию с 1-адамантоилхлоридом, а во втором – с 2,2,3,3-тетрабромтетрасиланом. Последующая обработка образовавшихся силациклопропенов тетраарилборатом трифенилметилия в толуоле привела к катионам дисилациклопропенилия **4** и циклотрисиленилия **5**. Исследование их спектров ЯМР и рентгеноструктурный анализ показали, что эти катионы являются 2π-ароматическими системами (А. Sekiguchi, Университет Цукубы, Япония).



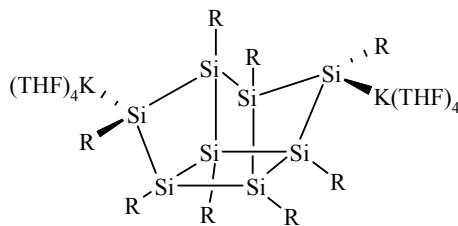
Изучая строение и свойства бицикло[1.1.0]тетрасилана **6**, авторы приходят к выводу, что в этих соединениях мостиковая связь Si-Si является ординарной π-связью. Такая связь формируется из двух  $sp^2$ -атомов кремния и, в отличие от углерод-углеродной двойной связи, не сопровождается образованием σ-связи (S. Kyushin, Университет Гунмы, Кирью, Япония). Короткая мостиковая связь Si-Si наблюдается и в других силан-аналогах бицикло[1.1.0]бутана **7** (V. Y. Lee, Университет Цукубы, Япония).



Восстановлением тетра-*трет*-бутилтетрахлорциклотетрасилана 5.2 экв. металлического калия получен анион-радикал октасилакубана **8**. Если же эту реакцию проводить с 6.2 экв. калия, то образуется дианион **9** (S. Ishida, Университет Гунмы, Кирью, Япония).



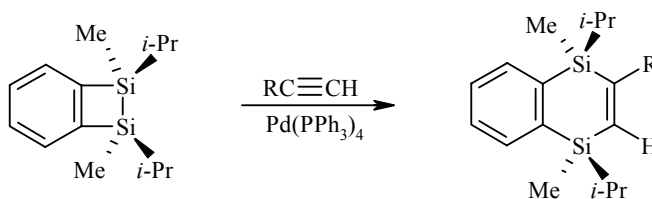
8



9

R = *t*-Bu

Показано, что 1,2-дисилациклобутены **10** являются весьма реакционноспособными соединениями, вступающими в реакции внедрения по связи Si–Si. Таким образом, их реакция с алкинами в присутствии палладиевых катализаторов приводит к образованию 1,4-дисилацикло-гекса-2,5-диенов **11** (А. Naka, Университет науки и искусств Курашики, Япония).

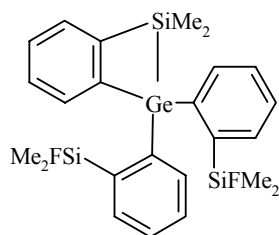


10

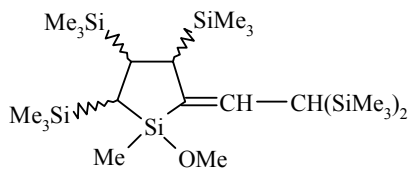
11

R = *n*-Bu, *t*-Bu, Ph, Me<sub>3</sub>Si

Образование германиевого аналога **12** бензо-1,2-дисилациклобутенов **10** неожиданно наблюдалось в реакции *o*-(фторсилил)фениллития с диоксановым комплексом GeCl<sub>2</sub>. Это литиевое производное, которое нормально реагировало с галогенсиланами и галогенборанами, при взаимодействии с хлоридом двухвалентного германия образовало промежуточное производное триарилгермиллития, которое затем при внутримолекулярной циклизации дает бензосилагермациклобутен **12** (А. Kawachi, Университет Хиросимы, Япония).



12

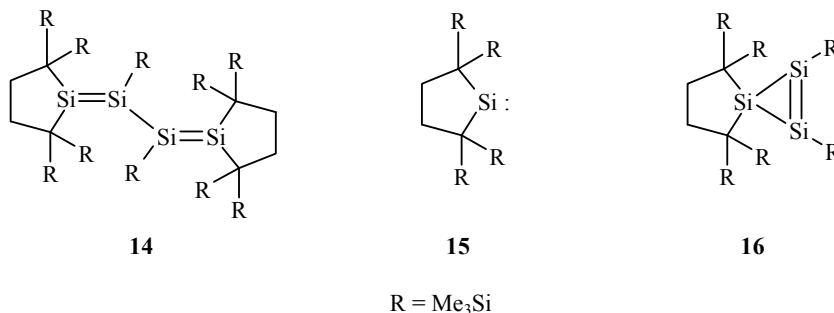


13

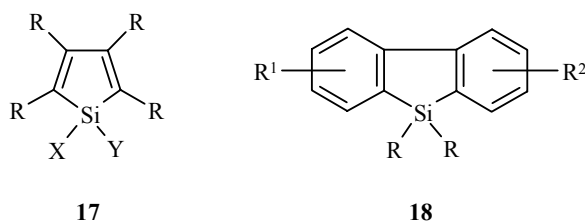
Неожиданная реакция, протекающая с превращением шестичленного ароматического цикла в пятичленный и внедрением в него атома кремния, наблюдалась при взаимодействии метилфенилдиметоксисилана с литием в присутствии избытка триметилхлорсилана. При этом фенильная группа легко восстанавливалась до циклогексена, замещенного четырьмя

триметилсилильными группами в положениях 3,4,5,6 (выход 45%), но одновременно с этим происходило сокращение цикла с образованием двух диастереомерных силоланов **13** (20 и 8%) (Myong Euy Lee, Университет Ионсея, Вонджу, Корея).

Изучение свойств тетрасила-1,3-диенов **14** подтвердило существенное сопряжение в них двух  $\pi(\text{Si}=\text{Si})$ -систем. Их термолиз и фотолиз в бензоле привел к образованию силилена **15** и циклотрисилена **16** с высокими выходами (T. Iwamoto, M. Kira, Университет Тохоку, Сендай, Япония).



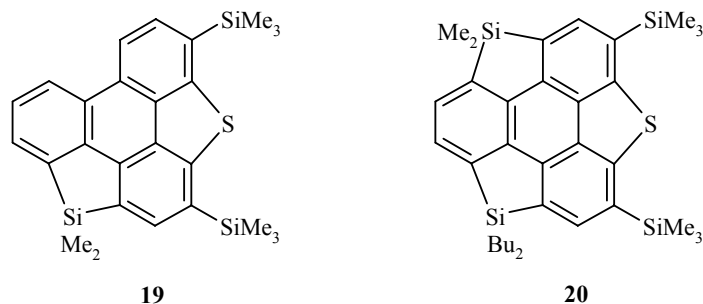
В связи с обнаружением у силолов ценных электрооптических свойств интенсивно проводятся работы по синтезу их функциональнозамещенных производных **17**. На базе 1-амино-1-метил-2,3,4,5-тетрафенилсилола и 1-(3-аминопропил)-1-метил-2,3,4,5-тетрафенилсилола созданы хемосенсоры для определения неорганических кислот (Honglae Sohn, Университет Чосуна, Гвангджу, Корея), для получения биосенсоров флуоресцентные силолы связывают с биотином (Youngde Koh, Университет Чосуна, Гвангджу, Корея), для усиления интенсивности фотолюминесценции синтезированы различные полисилолы (Myong-Hee Kim, Национальный университет Чоннама, Гвангджу, Корея; In-Sook Lee, Национальный университет Куингпука, Даэгу, Корея; Honglae Sohn, Университет Чосуна, Гвангджу, Корея).



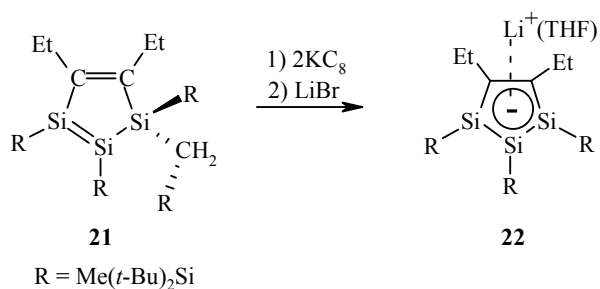
Разработаны два новых метода синтеза дибензосилолов **18** (9-силафлуоренов). Обычно их получают из 2,2'-дилитиевых производных бифенила силилированием дигалогенсиланами, что не всегда дает хорошие результаты, если молекула содержит еще и другие функциональные группы. Новые методы основываются на внутримолекулярных циклизациях (2-арилсилил)фенилтрифлатов в присутствии палладиевых катализаторов (K. Mochida, Университет Киото, Япония) и 2-бифенилгидросиланов в условиях реакции сила-Фриделя-Крафтса (S. Furukawa, Университет Токио, Япония).

Установлено, что суманен может быть металлизирован бутиллитием и

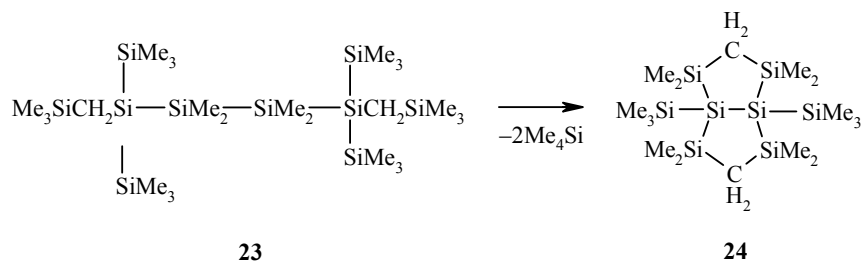
циклизован в силол **19** в реакции с диорганилдихлорсиланом. При дальнейшей реакции полученного гексациклического соединения **19** с бутиллитием и диметилдихлорсиланом происходят обмен метильных групп у атома кремния в силольном цикле на бутильные, металлизирование и замыкание второго силольного цикла с образованием соединения **20** (M. Saito, Университет Сайтамы, Япония).



Восстановлением 1,2,3-трисилациклопента-1,4-диена **21** 2 экв.  $\text{KC}_8$  в тетрагидрофуране с последующей обработкой избытком LiBr получен первый циклопентадиенилид лития, содержащий три атома кремния в цикле **22** (H. Yasuda, Университет Цукубы, Япония).

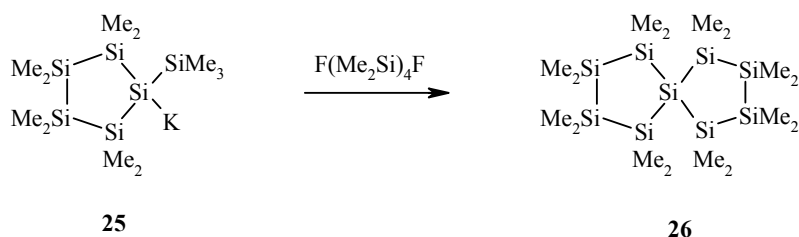


Ряд новых превращений, приводящих к образованию пятичленных кремнеорганических бициклов и спироциклов, обнаружен у олигосиланов и циклопентасиланов. Так, циклизация октасилана **23** под действием  $\text{AlCl}_3$  протекает с отщеплением тетраметилсилана и образованием бициклического соединения **24**.

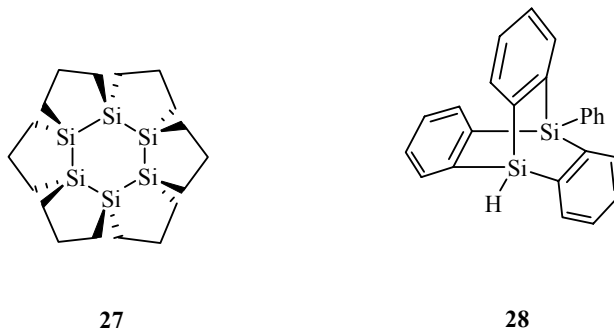


Реакция калиевого производного циклопентасилана **25** с 1,4-дифтороктаметилтетрасиланом происходит не только с выделением KF, но и расщеплением связи Si-Si с образованием спироцика **26** (C. Marschner,

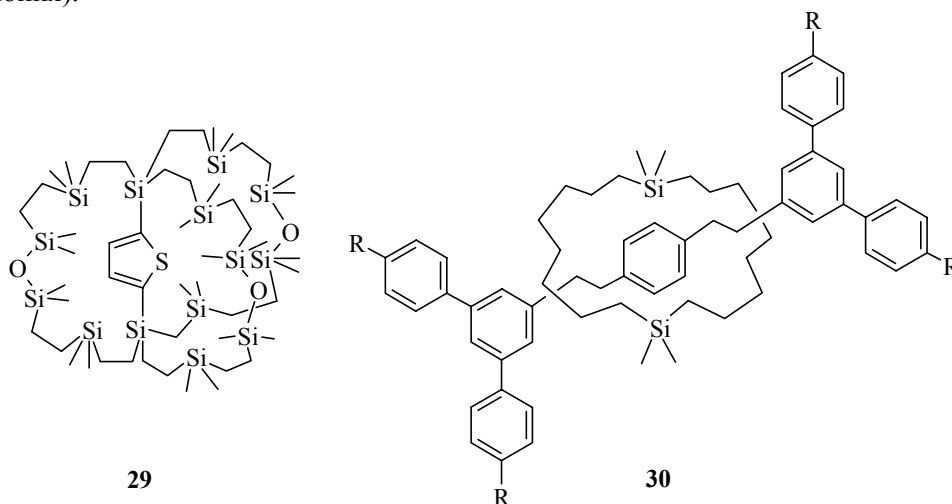
Технический университет Граца, Австрия).



При восстановительной конденсации 1,1-дихлор-1-силациклобутана с  $\text{KC}_8$  в ТГФ при  $-78^\circ\text{C}$  с низким выходом (0.1 %) образуется гексasila-[6.5]коронан **27**, который, в отличие от [6.5]коронана, существующего в конформации *кресла*, имеет планарный циклогексасилановый цикл (М. Kira, Университет Тохоку, Сендаи, Япония). Восстановление же бис-(2-бромфенил)гидросилана магнием дает 9-фенил-9,10-дисилаатриптицен **28** с выходом 31%. В отличие от углеродного аналога кристаллы **28** фосфоресцируют при комнатной температуре (Т. Kuribara, Университет Гунмы, Кирью, Япония).



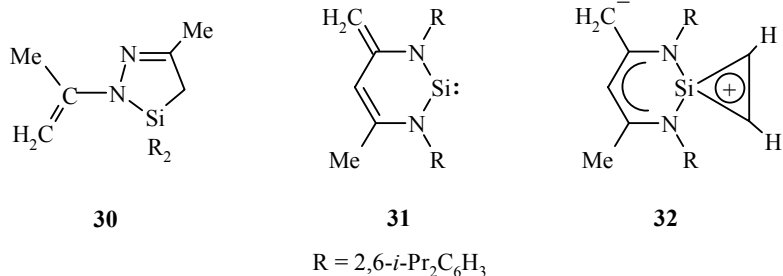
Синтезированы также первые кремнесодержащие макроциклические роторы **29** и ротаксаны **30** (М. Kira, W. Setaka, Университет Тохоку, Сендаи, Япония).



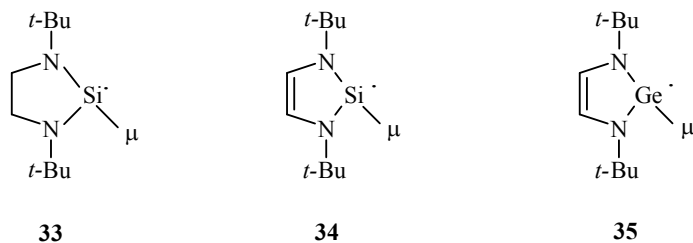
Новые сила-гетероциклы, содержащие в кольце кроме атомов кремния и атомы азота, получены реакциями циклоконденсации N-литиевых соединений с галогенсиланами и реакциями присоединения к стабильным

азотсодержащим силиленам и соединениям, содержащим кратные связи кремний–кремний.

Так, реакцией литиированных гидразонов с фторсиланами получены производные 1,2-дiazасилациклопентена **30** (U. Klingebiel, Университет Гёттингена, Германия), а синтезированный ранее необычайно устойчивый силилен **31** был превращен в первый бетаин силациклопропена **32** (M. Driess, Технический университет Берлина, Германия).

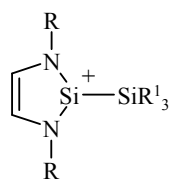


Используя пригодные для мюон-спин-резонанса спин-поляризованные мюоны, генерированные на циклотроне TRIUMF (Ванкувер, Канада), впервые получили мюон-содержащие радикалы кремния и германия. Мюоний ( $\mu$ ), образовавшийся при захвате электрона мюоном, присоединяется к стабильным N-гетероциклическим силиленам и гермиленам, которые превращаются в мюонированные силилены **33** и **34** (константы сверхтонкого расщепления 154.9 и 236.4 МГц меньше, чем у ненасыщенного углеродного аналога – 286.4 МГц) и гермилена **35** с очень большой КСТС – 694.3 МГц (P. West, Университет Висконсина, Медисон, США).

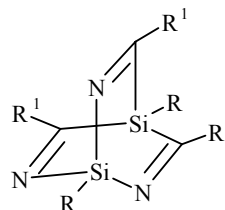


Если присоединение свободных радикалов к этим diaзасилиленам приводит к новым силил-радикалам, то их реакция с силилкатионами дает ионы силаимидазолия **36** (T. Müller, Университет Карла фон Осцики, Олденбург, Германия).

В Университете Цукубы показано, что полученные в 2004 г. первые стабильные дисилины, содержащие тройную связь Si≡Si, вступают в многочисленные реакции присоединения с образованием новых силациклических соединений. Своеобразно протекают их реакции с ацетонитрилом и бензонитрилом, приводящие к образованию производных новой гетероциклической системы 2,6,7-триаза-1,4-дисилабицикло[2.2.2]-окта-2,5,7-триена **37** (A. Sekiguchi, K. Takeuchi).



36



37

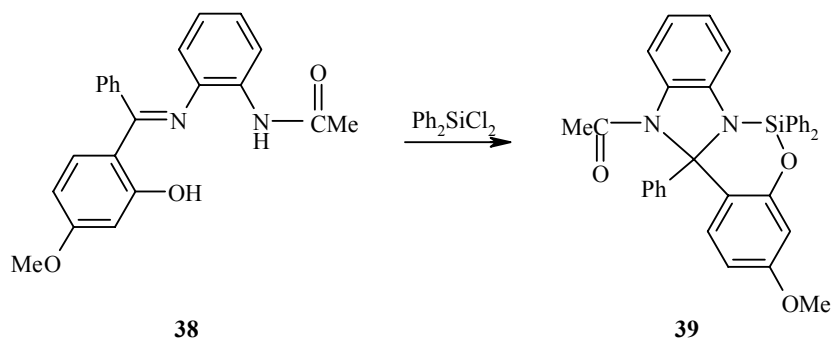
36 R = *t*-Bu, 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R<sub>13</sub> = Et<sub>3</sub>, *i*-Pr<sub>3</sub>, MeMes<sub>2</sub>, Cy<sub>3</sub>;  
 37 R = [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>SiPr-*i*, R<sup>1</sup> = Me, Ph

Исследования в области циклосилоксанов сосредоточены на получении кремнефункциональных соединений с различным количеством функциональных групп в молекуле, изучении их структуры и реакционной способности. Для этого используют гидролиз алкоксипроизводных в присутствии Bu<sub>4</sub>NF (А. Kowalewska, Центр молекулярных исследований Польской академии наук, Лодзь, Польша), конденсацию с циклосиланолами в присутствии Et<sub>2</sub>NOH (Н. Seki, Токийский университет науки, Япония), дегидроконденсацию циклогидросилоксанов с силанолами (Т. Shioda, Токийский университет науки, Япония) и гидросилилирование винилциклосилоксанов гидросиланами (К. Yoshida, Нефтехимическая корпорация Чиссо, Ичихара, Япония). Для получения фотополимеризующихся циклосилоксанов в их молекулу вводятся непредельные группы, в основном группировки, содержащие фрагменты непредельных карбоновых кислот (Т. Hamada, Университет префектуры Осаки, Япония; R. M. Laine, Университет Мичигана, Анн Арбор, США; Н. Maciejewski, Университет Адама Мицкевича, Познань, Польша). Синтезированы также циклометаллосилоксаны, содержащие связь Si–O–Ti (Е. Eujolfsdottir, Институт науки, Рейкьявик, Исландия), Si–O–Ru (Т. Tanabe, Университет Киото, Япония) и Si–O–Pd (К. Osakada, Лаборатория химических ресурсов, Иокогама, Япония).

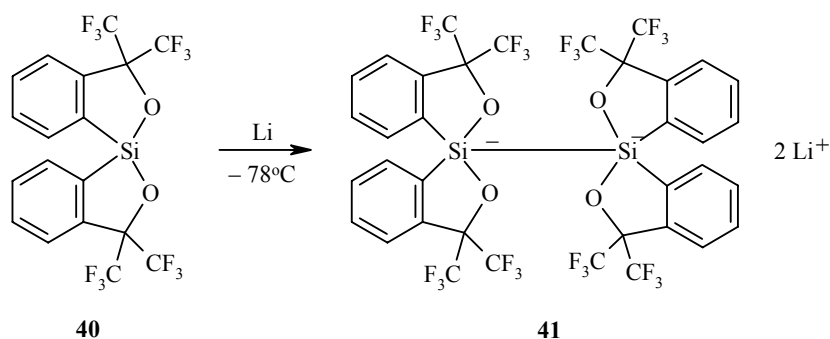
При использовании образования донорно-акцепторной связи O→Si или N→Si синтезирован ряд новых гетероциклов, содержащих атом пента- или гексакоординированного кремния. В качестве лигандов использовались дибензоилметан (G. González-García, Университет Гванахато, Мексика), пирокатехин (F. Riedel, Технологический университет Хемница, Германия), смесь амидов с пирокатехином (Ю. И. Бауков, Российский государственный медицинский институт, Москва, Россия), аминспирты (Jee Min Yu, Университет Ионсея, Вонджу, Корея), 2-гидроксиамиды (С. Ю. Быликин, Российский государственный медицинский институт, Москва, Россия), гидразиды (D. Kost, Университет Бен Гуриона, Бершева, Израиль) и азобензол (N. Kano, Университет Токио, Япония).

Показано, что O,N,N-хелатирующий лиганд **38**, который в реакции с хлорсиланами в результате O- и N-силилирования может образовать циклические производные пентакоординированного кремния, может реагировать с дифенилдихлорсиланом также и с замыканием цикла **39**, содержащего атом тетракоординированного кремния (J. Wagler, Технический университет Горной академии Фрайбурга, Германия).

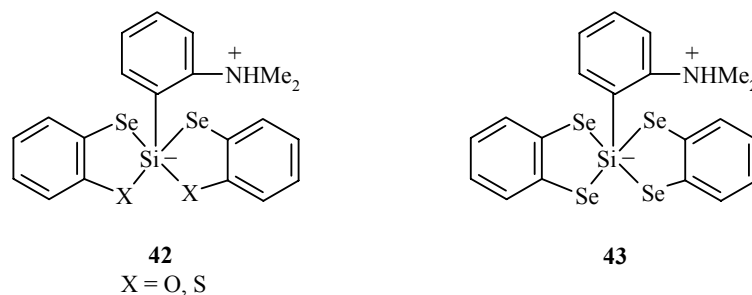




Реакция спироциклического силана **40** с 1.2 экв. мелкодисперсного лития при  $-78^\circ\text{C}$  в диметоксиэтаноле дала дианион дисилана **41**, содержащий два пентакоординированных атома кремния ( $\delta^{29}\text{Si}$   $-58.9$  м. д.) (Т. Kawashima, Университет Токио, Япония).



Синтезированы первые представители соединений пентакоординированного кремния (аналоги производных пирокатехина), содержащие в лиганде от двух (соединение **42**) до четырех атомов селена (соединение **43**) (В. Theis, Университет Вюрцбурга, Германия).



Следующий Международный симпозиум по кремнеорганической химии состоится в 2011 г. в Гамильтоне (Онтарио, Канада).

Э. Лукевиц