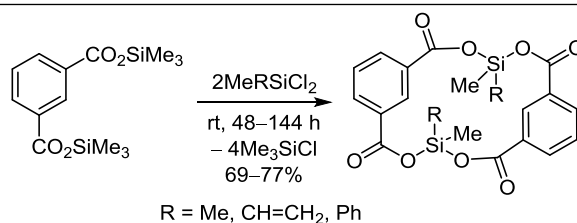


Силациклофаноны – циклические кремнийорганические эфиры изофталевой кислоты

Сергей В. Басенко^{1*}, Анастасия С. Солдатенко¹

¹ Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия; e-mail: sv_basenko@iriioch.irk.ru

Поступило 28.06.2017
Принято 10.10.2017



Реакции метил(органил)дихлорсиланов (MeRSiCl₂, R = Me, CH=CH₂, Ph) с триметилсилиловым эфиром изофталевой кислоты приводят к образованию ранее неизвестных 16-членных циклических кремнийорганических эфиров изофталевой кислоты (силациклофанонов) с выходами 69–77%. При реакции изофталевого эфира с 1,3-дивинил-1,3-диметил-1,3-дихлордисилоксаном основным продуктом является 14-членный циклосилоксановый эфир, тогда как при взаимодействии дисилоксана с триметилсилиловым эфиром фталевой кислоты с выходом 65% образуется 9-членный циклический эфир.

Ключевые слова: изофталевая кислота, триметилсилиловые эфиры карбоновых кислот, 1,3-диметил-1,3-диорганилдихлорсиланы, циклические эфиры карбоновых кислот.

Фталевые кислоты и некоторые их производные достаточно хорошо изучены и находят применение в промышленности,^{1,2} в частности, в качестве ингибиторов коррозии.³ В то же время циклические кремнийорганические эфиры фталевых кислот мало изучены.^{1,2,4} Известно лишь, что 3-метил-3-фенил-2,4,3-бензодиксасилепин-1,5-дион предложен в качестве компонента катализатора для полимеризации олефинов.^{5,6}

Ранее нами было показано,⁴ что реакция бис(триметилсилилового) эфира фталевой кислоты (**1**) с метил(хлорметил)- и метил(фенил)дихлорсиланами при комнатной температуре приводит к образованию 7-членных циклических кремнийсодержащих эфиров (соответственно 3-метил-3-хлорметил- и 3-метил-3-фенил-2,4,3-бензодиксасилепин-1,5-дионов) с практически количественными выходами (схема 1).

Продолжая исследования в этой области, мы установили, что реакция бис(триметилсилилового) эфира изофталевой кислоты (**2**) с метил(органил)дихлорсиланами при комнатной температуре (мольное соотношение 1:1) отличается от реакции с эфиром **1** и приводит к образованию ранее неизвестных 16-членных гетероциклов (силациклофанонов) – 4,10-диметил-4,10-диорганил-3,5,9,11-тетраокса-4,10-дисила-1,7(1,3)-добензолациклододекафан-2,6,8,12-тетронов **3a–c** (схема 2). В отсутствие растворителя или в среде хлороформа реакция протекает медленно, в течение 48–144 ч. В среде ацетонитрила, в отличие от слабополярного хлороформа (по данным спектроскопии ЯМР), на порядок быстрее, однако выходы целевых продуктов при этом существенно меньше – 40%.

Схема 1

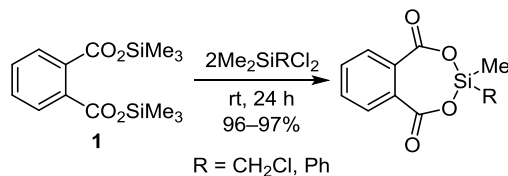
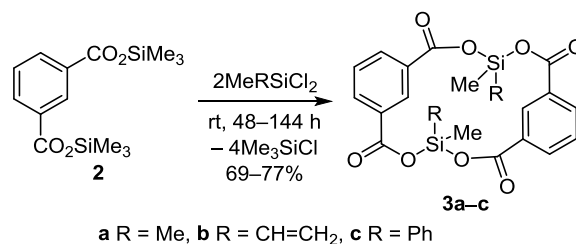


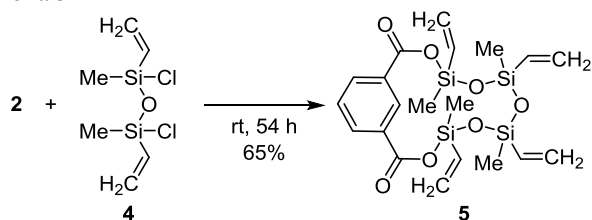
Схема 2



Полученные циклические эфиры представляют собой белые кристаллы (соединения **3a,b**) или густое стеклообразное масло (соединение **3c**), устойчивые при хранении в аргоновой среде и легко растворимые в большинстве полярных органических растворителей (хлороформе, диэтиловом эфире, ацетонитриле).

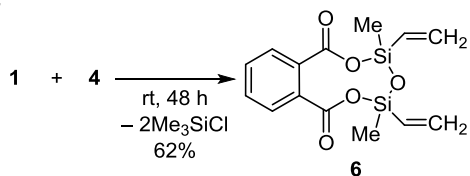
При реакции эфира **2** с 1,3-дивинил-1,3-диметил-1,3-дихлордисилоксаном (**4**) еще большего увеличения размера цикла не происходит. Основным продуктом реакции является 14-членный 4,6,8,10-тетраметил-4,6,8,10-тетравинил-3,5,7,9,11-пентаокса-4,6,8,10-тетрасила-1(1,3)-бензолациклододекафан-2,12-дион (**5**) (схема 3).

Схема 3



При реакции бис(триметилсилилового) эфира фталевой кислоты (**1**) с дисилоксаном **4** основным направлением реакции является внутримолекулярная циклизация с образованием 3,5-диметил-3,5-дивинил-2,4,6,3,5-бензотриоксодисилонин-1,7-диона (**6**) с выходом 62% (схема 4). Склонность бис(триметилсилилового) эфира фталевой кислоты к образованию малых циклов согласуется с наблюдаемой нами ранее подобной реакцией с бис(триметилсилиловым) эфиром салициловой кислоты, который также характеризуется *орто*-расположением заместителей ароматического цикла.⁷

Схема 4



Таким образом, разработан метод синтеза ранее неизвестных циклических кремнийорганических эфиров изофталевой кислоты (силациклофанонов). Показана склонность реакций бис(триметилсилилового) эфира фталевой кислоты с органил(хлор)дисилоксанами к внутримолекулярной циклизации, в отличие от реакций с соответствующими эфирами изофталевой кислоты, которые протекают по межмолекулярному механизму.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Specord IR 75 в области 400–4000 см⁻¹ в KBr. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ²⁹Si записаны на приборе Bruker DPX 400 (400, 100 и 162 МГц соответственно) в CDCl₃, 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) проведен на анализаторе FLASH EA 1112 Series. Анализ содержания кремния проведен по методике Гельмана.⁸ Температуры плавления определены на приборе Кофлера. Диметил-, метил(винил)- и метил(фенил)дихлорсиланы – промышленные продукты, очищенные перегонкой. 1,3-Дивинил-1,3-диметил-1,3-дихлордисилоксаном (**4**) синтезирован по известной методике.⁹ Бис(триметилсилиловые) эфиры орто- и изофталевых кислот синтезированы по литературной методике.³ Их физико-химические характеристики соответствуют литературным данным.

4,4,10,10-Тетраметил-3,5,9,11-тетраокса-4,10-дисила-1,7(1,3)-добензолациклододекафан-2,6,8,12-тетрон (3a). Смесь 1.29 г (0.01 моль) диметилдихлорсилана с 3.10 г (0.01 моль) бис(триметилсилиловым) эфиром изофталевой кислоты выдерживают при комнатной температуре в течение 72 ч. Реакцию проводят в трехгорлой колбе с обратным холодильником в отсутствие растворителя в атмосфере аргона. Образовавшийся в ходе реакции триметилхлорсилан декантируют от выпавшего осадка (масса 1.89 г), который промывают гептаном и сушат при пониженном давлении, осадок перекристаллизовывают из хлороформа. Выход 1.71 г (77%). Бесцветные кристаллы. Т. пл. 155–158 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3083 (C–H Ar), 2967, 2916 (C–H CH₃), 1703 (C=O), 1610, 1453 (C=C Ar), 1265, 818 (Si–CH₃), 1091 (Si–O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.92 (12H, с, 4CH₃); 7.44–8.95 (8H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: –0.2 (CH₃); 128.9, 130.8, 132.1, 132.2, 132.5, 134.7, 135.2 (C Ar); 164.94 (C=O). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ, м. д.: 8.3. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 444 [M]⁺ (19), 429 [M–CH₃]⁺ (100), 416 [M–CO]⁺ (11), 399 [M–COOH]⁺ (23), 398 (22), 385 [M–CH₃–COO]⁺ (63), 357 (3), 341 (10), 295 (13), 207 (15), 179 (15), 149 [C₆H₄(CO)(COOH)]⁺ (80), 121 (10), 104 (14), 76 (29). Найдено, %: С 54.14; Н 4.55; Si 12.31. C₂₀H₂₀O₈Si₂. Вычислено, %: С 54.04; Н 4.53; Si 12.63.

4,10-Дивинил-4,10-диметил-3,5,9,11-тетраокса-4,10-дисила-1,7(1,3)-добензолациклододекафан-2,6,8,12-тетрон (3b) получают аналогично соединению **3a**. Время реакции 48 ч. Выход 71%. Бесцветные кристаллы. Т. пл. 185–187 °С ИК спектр, ν, см⁻¹: 3061 (C–H Ar), 2965 (C–H CH₃), 1701 (C=O), 1609, 1415 (C=C Ar), 1259, 803 (Si–CH₃), 1087 (Si–O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.82 (6H, с, 2CH₃); 6.20–6.32 (6H, м, 2CH=CH₂); 7.51–8.77 (8H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: –3.34 (CH₃); 128.9, 130.3, 130.8, 132.2, 132.5, 135.3, 138.3 (CH=CH₂, C Ar); 164.7 (C=O). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ, м. д.: –9.8. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 468 [M]⁺ (9), 453 [M–CH₃]⁺ (9), 441 [M–CH=CH₂]⁺ (58), 397 [M–CH=CH₂–COO]⁺ (4), 223 (42), 213 (10), 207 (10), 179 (18), 166 (36), 149

$[C_6H_4(CO)(COOH)]^+$ (100), 121 (21), 103 (13), 76 (24). Найдено, %: С 56.14; Н 4.55; Si 12.32. $C_{22}H_{20}O_8Si_2$. Вычислено, %: С 56.39; Н 4.31; Si 11.99.

4,10-Диметил-4,10-дифенил-3,5,9,11-тетраокса-4,10-дисила-1,7(1,3)-дибензолациклододекафан-2,6,8,12-тетрон (3с) получают аналогично соединению **3а**. Время реакции 144 ч. Выход 69%. Слегка желтое масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3074 (C–H Ar), 2964, 2909 (C–H CH_3), 1711 (C=O), 1604, 1431 (C=C Ar), 1252, 807 (Si– CH_3), 1126 (Si– C_6H_5), 1072 (Si–O). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.02 (6H, с, $2CH_3$); 7.41–8.63 (18H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: –0.1 (CH_3); 129.1, 129.2 (2C), 130.5, 132.4, 132.7, 134.4, 134.9 (C Ar); 165.4 (C=O). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м. д.: 5.2. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 553 $[M-CH_3]^+$ (6), 491 $[M-C_6H_5]^+$ (3), 166 (55), 149 $[C_6H_4(CO)(COOH)]^+$ (100), 121 (24), 65 (50). Найдено, %: С 63.04; Н 4.55; Si 9.41. $C_{30}H_{24}O_8Si_2$. Вычислено, %: С 63.36; Н 4.26; Si 9.88.

4,6,8,10-Тетраметил-4,6,8,10-тетравинил-3,5,7,9,11-пентаокса-4,6,8,10-тетрасила-1(1,3)-бензолациклододекафан-2,12-дион (5) получают аналогично соединению **3а**. Время реакции 54 ч. Выход 62%. Бесцветное масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3062 (C–H Ar), 2962 (C–H CH_3), 1709 (C=O), 1603, 1410 (C=C Ar), 1257, 799 (Si– CH_3), 1077 (Si–O). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 0.54 (12H, с, $4CH_3$); 6.02–6.22 (12H, м, $CH=CH_2$); 7.38–8.61 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: –0.2; –2.2 (CH_3); 128.6, 131.2, 131.4, 132.0, 132.1, 132.7, 134.5, 136.5 ($CH=CH_2$, C Ar); 164.9 (C=O). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м. д.: –8.28; –21.99. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 492 $[M]^+$ (1), 477 $[M-CH_3]^+$ (14), 465 $[M-CH=CH_2]^+$ (5), 279 (10), 159 (100), 147 (24), 131 (16), 104 (15), 76 (19). Найдено, %: С 48.44; Н 5.55; Si 22.41. $C_{20}H_{28}O_7Si_4$. Вычислено, %: С 48.74; Н 5.74; Si 22.79.

3,5-Диметил-3,5-дивинил-2,4,6,3,5-бензотриоксодисилонин-1,7-дион (6) получают аналогично соединению **3а**. Время реакции 48 ч. Выход 65%. Бесцветное

масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3062 (C–H Ar), 2963 (C–H CH_3), 1711 (C=O), 1596, 1446 (C=C Ar), 1265, 852 (Si– CH_3), 1067 (Si–O). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 0.54 (612H, с, CH_3); 6.02–6.22 (612H, м, $CH=CH_2$); 7.38–8.61 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: –2.2 (CH_3); 129.0, 129.3, 130.8, 131.1, 132.9, 133.2, 134.6, 135.8, 136.4 ($CH=CH_2$, C Ar); 166.4 (C=O). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м. д.: –8.4. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 320 $[M]^+$ (6), 305 $[M-CH_3]^+$ (59), 293 $[M-CH=CH_2]^+$ (100), 157 (54), 145 (72), 131 (19), 119 (39), 105 (17), 75 (18). Найдено, %: С 52.59; Н 4.88; Si 17.67. $C_{14}H_{16}O_5Si_2$. Вычислено, %: С 52.47; Н 5.03; Si 17.53;

Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Список литературы

- Lorz, P. M.; Towae, F. K.; Enke, W.; Jäckh, R.; Bhargava, N.; Hillesheim, W. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley: New York, 2007. DOI: 10.1002/14356007.a20_181.pub2.
- Sheehan, R. J. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley: New York, 2011. DOI: 10.1002/14356007.a26_193.pub2.
- Liston, T. V. US Patent 3631084.
- Basenko, S. V.; Bormashev, P. A.; Mirskov, R. G.; Voronkov, M. G. *Dokl. Chem.* **1993**, 331, 173. [*Докл. АН* **1993**, 331, 177.]
- Yi, J.; Cui, C.; Li, H.; Li, Z.; Yin, B.; Cui, L.; Zhang, J.; Wang, L. CN Patent 102746426; *Chem. Abstr.* **2012**, 157, 663527.
- Yi, J.; Cui, C.; Li, H.; Li, Z.; Yin, B.; Cui, L.; Zhang, J.; Wang, L. WO Patent 2012142733; *Chem. Abstr.* **2012**, 157, 634798.
- Basenko, S. V.; Zelenkov, L. E. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51, 295. [*Химия гетероцикл. соединений* **2015**, 51, 295.]
- Гельман, Н. Э. *Методы количественного органического элементного микроанализа*; Химия: Москва, 1987, с. 165.
- Basenko, S. V.; Soldatenko, A. S.; Voronkov, M. G. *Dokl. Chem.* **2013**, 451, 203. [*Докл. АН* **2013**, 451, 528.]