

Силациклофаноны

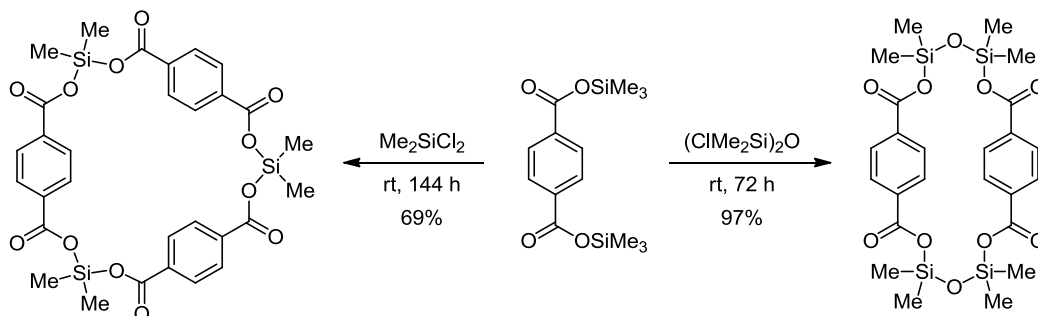
2*. Циклические кремнийорганические эфиры терефталевой кислоты

Сергей В. Басенко^{1*}, Анастасия С. Солдатенко¹,
Александр В. Ващенко¹, Владимир И. Смирнов¹

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

Поступило 5.06.2018

Принято 25.06.2018



Реакции диметилдихлорсилана или 1,3-дихлортетраметилдисилоксана с бис(триметилсилиловым) эфиром терефталевой кислоты (1:1, 20 °С, 72–144 ч) приводят к образованию ранее неизвестных соответственно 27- и 22-членных циклических кремнийорганических эфиров терефталевой кислоты с выходами 69–97%. Молекулярные структуры 22-членного эфира 4,4,6,6,12,12,14,14-октаметил-3,5,7,11,13,15-гексаокса-4,6,12,14-тетрасила-1,9(1,4)-дибензациклогексадекафан-2,8,10,16-тетраона и триметилсилилового эфира терефталевой кислоты были изучены методом РСА.

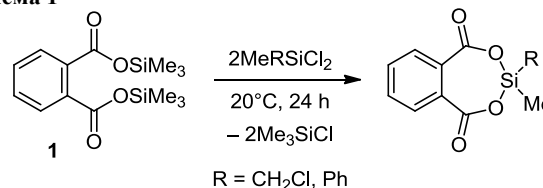
Ключевые слова: диметилдихлорсилан, 1,3-дихлортетраметилдисилоксан, терефталевая кислота, триметилсилиловые эфиры карбоновых кислот, циклические эфиры карбоновых кислот.

Кремнийорганические производные терефталевой кислоты, в отличие от органических производных,^{2,3} мало исследованы. Известно лишь, что полимерный электролит на основе бора и бис(триметилсилил)-терефталата используют в литий-ионных аккумуляторах,⁴ а сам бис(триметилсилил)терефталат является ингибитором коррозии.⁵

Ранее нами было показано,⁶ что реакции триметилсилилового эфира фталевой кислоты (1) с метил(хлорметил)- и метил(фенил)дихлорсиланами при комнатной температуре приводят к образованию 7-членных циклических кремнийсодержащих эфиров, 3-метил-3-хлорметил- и 3-метил-3-фенил-2,4,3-бензодиоксасилепин-1,5-диона соответственно, с практически количественными выходами (схема 1).

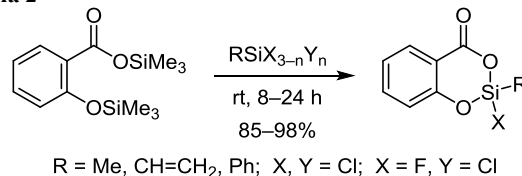
Подобным образом протекают реакции триметилсилилового эфира 2-(триметилсилилокси)бензойной кислоты

Схема 1



с органигалогенсиланами $RSiX_{3-n}Y_n$ ($R = Me, CH=CH_2, Ph$; $X, Y = Cl$; $X = F, Y = Cl$), приводя к образованию 6-членных циклических кремнийорганических эфиров салициловой кислоты⁷ (схема 2).

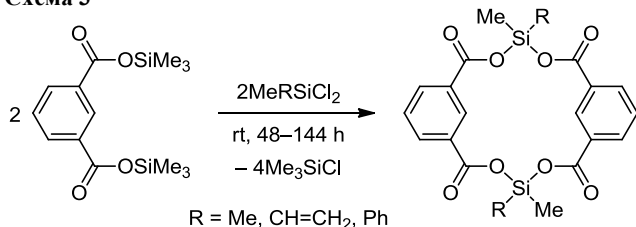
Схема 2



* Сообщение 1 см.¹

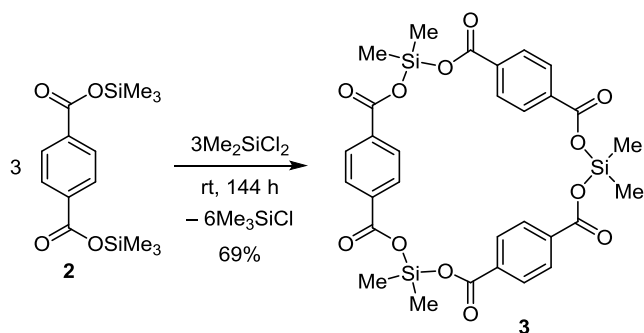
Реакции бис(триметилсилилового) эфира изофталевой кислоты с метил(органил)дихлорсиланами MeRSiCl_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{Ph}$; мольное соотношение 1:1, 20–25 °С) протекают отлично от реакций эфира **1** с подобными дихлорсиланами и приводят к образованию 16-членных гетероциклов (силациклофанов) – 4,10-диметил-4,10-диорганил-3,5,9,11-тетраокса-4,10-дисила-1,7(1,3)-дибензациклододекафан-2,6,8,12-тетраон¹ (схема 3).

Схема 3



Продолжая исследования в этой области, мы установили, что реакция диметилдихлорсилана с бис(триметилсилиловым) эфиром терефталевой кислоты (**2**) (рис. 1) (мольное соотношение 1:1, 20 °С, 144 ч) приводит к образованию ранее неизвестного 27-членного циклического кремнийорганического эфира терефталевой кислоты – 4,4,10,10,16,16-гексаметил-3,5,9,11,15,17-гексаокса-4,10,16-трисила-1,7,13(1,4)-трибензациклооктадекафан-2,6,8,12,14,18-гексаона (**3**) с выходом 69% (схема 4). Его образование доказано методами спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Схема 4



Взаимодействие 1,3-дихлортетраметилдисилоксана с эфиром **2** (мольное соотношение 1:1, 20 °С, 72 ч) приводит к образованию ранее неизвестного 22-членного циклического кремнийорганического эфира терефталевой кислоты – 4,4,6,6,12,12,14,14-октаметил-3,5,7,11,13,15-гексаокса-4,6,12,14-тетрасила-1,9(1,4)-дибензациклогексадекафан-2,8,10,16-тетраона (**4**) с выходом 97% (схема 5). Его образование доказано методами РСА (рис. 2), спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа. Расстояние 3.561 Å между центроидами связи $\text{C}=\text{C}$ и ненасыщенного цикла предполагает образование π -стекинга между фенильными циклами.

Полученные циклические эфиры **3** и **4** представляют собой аморфное и кристаллическое соединения соот-

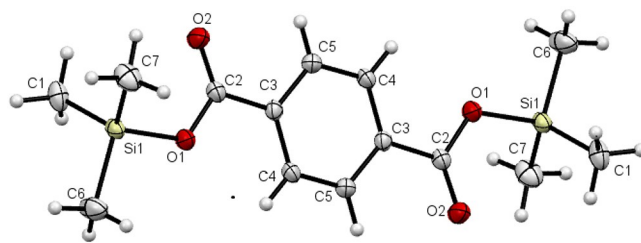


Рисунок 1. Молекулярная структура бис(триметилсилилового) эфира терефталевой кислоты (**2**) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

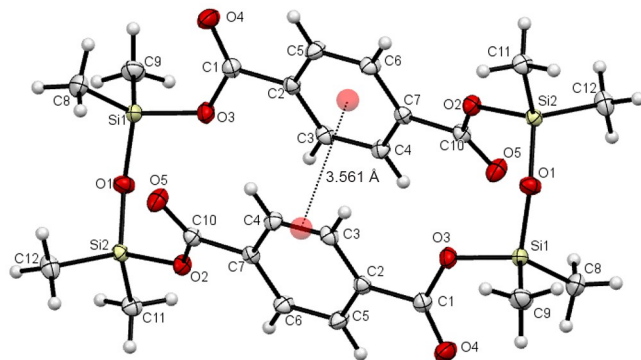
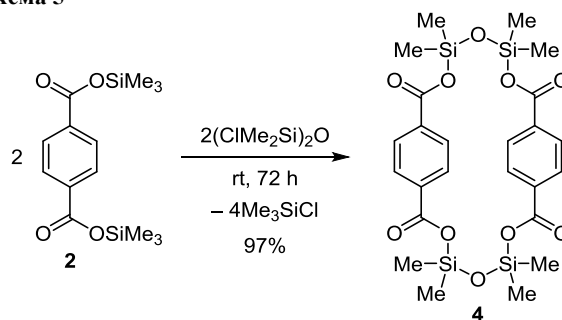


Рисунок 2. Молекулярная структура эфира **4** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Красные кружки, соединенные пунктиром, показывают расстояние (3.561 Å) между центроидами связи $\text{C}=\text{C}$ и ненасыщенного цикла.

Схема 5



ветственно, устойчивые при хранении в инертной среде и легко растворимые в большинстве полярных органических растворителей (CHCl_3 , Et_2O , MeCN).

Таким образом, предложен эффективный метод получения ранее неизвестных циклических кремнийорганических эфиров терефталевой кислоты.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Specord IR 75 в КВг. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{29}Si зарегистрированы на спектрометре Bruker DPX 400 (400, 100 и 162 МГц соответственно) в CDCl_3 , 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, температура 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 кремния проведен по методике Гельмана.⁸ Температуры плавления определены на приборе Кофлера.

Диметилдихлорсилан – коммерческий продукт, очищенный перегонкой. 1,3-Дихлортетраметилдисилоксан синтезирован по литературной методике.⁹ Бис(триметилсилиловый)эфир терефталевой кислоты (2) синтезирован по литературному методу.^{6,10} Его физические константы соответствуют литературным данным.^{11,12}

4,4,10,10,16,16-Гексаметил-3,5,9,11,15,17-гексаокса-4,10,16-трисила-1,7,13(1,4)-грибензациклооктадекафан-2,6,8,12,14,18-гексаон (3). Смесь 1.29 г (0.01 моль) диметилдихлорсилана с 3.10 г (0.01 моль) бис(триметилсилилового) эфира терефталевой кислоты (2) выдерживают при комнатной температуре в течение 144 ч. Реакцию проводят в колбе с обратным холодильником в отсутствие растворителя в атмосфере аргона. Образовавшийся в ходе реакции триметилхлорсилан (1.93 г, 89%) декантируют с выпавшего осадка, осадок промывают гептаном и сушат при пониженном давлении. Выход 1.53 г (69%), белое аморфное вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3075 (C–H C₆H₄), 2975, 2915 (C–H CH₃), 1960, 1720, 1695 (C=O), 1595, 1450 (C=C C₆H₄), 1291, 1133 (Si–O), 831 (Si–CH₃). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.52 (18H, с, 6CH₃); 7.36–7.41 (12H, м, 3C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: –1.4 (CH₃); 129.9; 130.0; 130.2; 130.4; 133.9; 134.2; 134.5; 135.6 (C₆H₄); 165.6 (C=O). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ , м. д.: 8.47. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 666 [M]⁺ (0.2), 651 [M–Me]⁺ (16), 577 [M–Me–Me₂SiO]⁺ (3), 517 [M–C₆H₄(CO)(COOH)]⁺ (2), 503 (11), 443 [M–C₆H₄(COOSiMe₂)(COOH)]⁺ (1), 429 (28), 369 [M–C₆H₄(COOSiMe₂)(COOH)–Me₂SiO]⁺ (3), 295 [C₆H₄(COOSiMe₂)(COOSiMe₂H)]⁺ (10), 281 (4), 267 (2), 223 [C₆H₄(COOSiMe₂)(COOH)]⁺ (44), 177 (11), 166 (48), 149 [C₆H₄(CO)(COOH)]⁺ (100), 133 (5), 121 [C₆H₄(COOH)]⁺ (20), 93 [C₆H₄OH]⁺ (4), 75 [Me₂SiOH]⁺ (16). Найдено, %: С 54.11; Н 4.33; Si 12.16. C₃₀H₃₀O₁₂Si₃. Вычислено, %: С 54.04; Н 4.53; Si 12.64.

4,4,6,6,12,12,14,14-Октаметил-3,5,7,11,13,15-гексаокса-4,6,12,14-тетрасила-1,9(1,4)-добензациклогексадекафан-2,8,10,16-тетраон (4) синтезирован аналогично из 1.29 г (0.01 моль) эфира 2 и 2.03 г (0.01 моль) 1,3-дихлортетраметилдисилоксана. Осадок продукта перекристаллизуют из СНCl₃. Выход 2.83 г (97%), бесцветные кристаллы, т. пл. 185–186 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3060 (C–H C₆H₄), 2974 (C–H CH₃), 1705 (C=O), 1626, 1410 (C=C C₆H₄), 1263, 1069 (Si–O), 817 (Si–CH₃). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.47 (24H, с, 8CH₃); 7.25–8.14 (8H, м, 2C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: –0.4 (CH₃); 129.7; 134.5

(C₆H₄); 164.9 (C=O). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ , м. д.: –5.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 592 [M]⁺ (2), 577 [M–Me]⁺ (100), 429 [M–Me–C₆H₄(CO)₂O]⁺ (2), 327 (2), 295 (2), 281 [M–Me–2C₆H₄(CO)₂O]⁺ (54), 267 (2), 253 (6), 251 (2), 236 (2), 223 (3), 214 (2), 207 (2), 193 (2), 179 (4), 166 (9), 149 [C₆H₄(CO)(COOH)]⁺ (18), 133 (9), 129 (2), 121 (5), 118 (6), 103 (31), 90 (2), 75 [Me₂SiOH]⁺ (17). Найдено, %: С 48.14; Н 5.55; Si 18.52. C₂₄H₃₂O₁₀Si₄. Вычислено, %: С 48.62; Н 5.44; Si 18.95.

Рентгеноструктурный анализ соединений 2, 4 проведен на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором Photon 100 (ω - ϕ -сканирование). Интенсивность рефлексов проинтегрирована с использованием программного обеспечения Bruker SAINT. Учет поглощения рентгеновских лучей кристаллом введен из анализа интенсивностей эквивалентных рефлексов. После усреднения интенсивностей эквивалентных рефлексов использованы только независимые рефлексы. Поиск модели проведен с помощью программы SHELXS¹³ прямыми методами. В результате найдены координаты всех неводородных атомов. Положения водородных атомов вычислены из разностной схемы. Полученная структура уточнена МНК с помощью программы SHELXL.¹³ Кристаллографические данные соединений 2, 4 депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 1553758 и CCDC 1846662 соответственно).

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

Список литературы

1. Basenko, S. V.; Soldatenko, A. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, *54*, 100. [*Химия гетероцикл. соединений* **2018**, *54*, 100.]
2. Lorz, P. M.; Towae, F. K.; Enke, W.; Jäckh, R.; Bhargava, N.; Hillesheim, W. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley, 2007.
3. Sheehan, R. J. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley, 2011.
4. Takayuki, T.; Hiroaki, W.; Atsuki, S.; Akiko, T.; Eiji, K. WO Patent 2013065723.
5. Liston, T. V. US Patent 3538000.
6. Basenko, S. V.; Bormashev, P. A.; Mirskov, R. G.; Voronkov, M. G. *Dokl. Chem.* **1993**, *331*, 173. [*Докл. АН* **1993**, *331*, 177.]
7. Basenko, S. V.; Zelenkov, L. E. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 295. [*Химия гетероцикл. соединений* **2015**, *51*, 295.]
8. Гельман, Н. Э. *Методы количественного органического элементного микроанализа*; Химия: Москва, 1987, с. 165.
9. Basenko, S. V.; Soldatenko, A. S.; Voronkov, M. G. *Dokl. Chem.* **2013**, *451*, 203. [*Докл. АН* **2013**, *451*, 528.]
10. Liston, T. V. US Patent US3631084.
11. Henglein, F. A.; Abelsnes, G.; Heneka, H.; Lienhard, Kl.; Nakhre, Pr.; Scheinost, K. *Makromol. Chem.* **1957**, *24*, 1.
12. Воронков, М. Г.; Долмаа, Г.; Путилова, Г. Г.; Дубинская, Э. И. *Журн. общ. химии* **1985**, *55*, 2297.
13. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.