

## ХРОНИКА

### СИЛА-ГЕТЕРОЦИКЛЫ В 2007 ГОДУ\*

С 9 по 11 сентября в Великобритании в городе Бас (Bath) состоялись 4-е "Европейские дни кремния". Эта серия конференций образовалась из "Мюнхенских дней кремния", проведенных в 2001 и 2003 гг. в Мюнхене (Германия). В 2005 г. в Вюрцбурге (Германия) одновременно с 14-м Международным симпозиумом по кремнеорганической химии проходили 3-и "Европейские дни кремния". Тогда было решено четвертую конференцию организовать уже вне Германии. Она была проведена на базе университета Баса под председательством Э. Питерса (E. Peeters, Dow Corning), профессора А. Бассиндейла (A. Bassindale, Свободный университет, Милтон Кейнс, Великобритания) и проф. К. Моллая (K. Molloy, университет Баса, Великобритания). Основными спонсорами конференции, в которой участвовал 291 ученый из 27 стран, явились фирмы-производители силиконов – Dow Corning, Wacker Chemie, Degussa и Momentive. Наряду с химиками европейских стран (наибольшие делегации из Германии, Австрии и Великобритании) в работе конференции участвовали также и ученые из США, Японии, Израиля, Мексики и Южной Кореи (страна-организатор 15-го Международного симпозиума по кремнеорганической химии в 2008 г.).

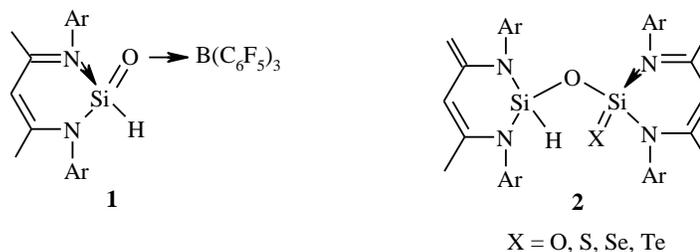
Основные вопросы, рассмотренные на конференции, относились к теоретическим и промышленным (более одной трети участников представляли промышленность) аспектам химии кремния, синтезу и изучению свойств кремнеорганических соединений с атомом кремния пониженной или повышенной валентности, соединений кремния, 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 циклосиланы, силицикланы, циклосилазаны, циклосилоксаны и ряд новых гетероциклических систем, содержащих координационную связь кремния с электронодонорным гетероатомом.

К наиболее выдающимся достижениям кремнеорганической химии последнего времени относится синтез первого стабильного кремнеорганического соединения, содержащего двойную связь Si=O. В течение целого столетия все попытки получить соединения такого типа оказались безуспешными, так как силаноны – кремниевые аналоги кетонов – являются

\* 4th European Silicon Days, September 9–11, 2007, Bath, UK.

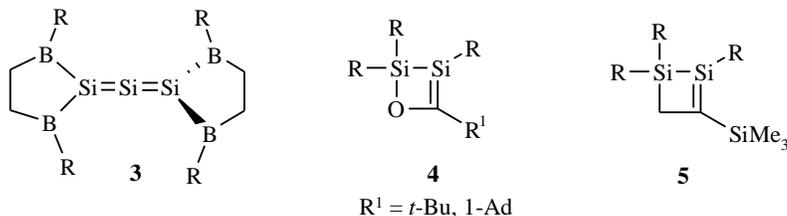
чрезвычайно неустойчивыми соединениями, моментально превращаясь в силосаны; их удалось стабилизировать лишь на инертных матрицах при очень низкой температуре (77 К). В Техническом университете Берлина под руководством проф. М. Дрисса (M. Driess) удалось синтезировать и выделить при комнатной температуре первые достаточно стабильные соединения типа R(H)Si=O **1** и **2** (X = O), используя таутомеризацию гидроксисилиленов R(OH)Si: или мягкое окисление силиленов R<sub>2</sub>Si:, содержащих пространственно объемистые 2,6-диизопропилфенильные (Ar) группы у атомов азота.



Аналогично при реакции силилена R<sub>2</sub>SiHOR<sub>2</sub>Si: с халькогенами в толуоле при комнатной температуре образуются стабильные силантионы **2** (X = S), силанселеноны **2** (X = Se) и силантеллоны

**3** (X = Te). Рентгеноструктурным анализом установлена длина связи Si=S (1.979 Å), Si=Se (2.117 Å) и Si=Te (2.346 Å) в этих соединениях.

Лауреат премии фирмы Wacker Chemie 2007 г. И. Апелойг (Y. Apeloig, Технион, Хайфа, Израиль) показал, что в новых типах силагетероциклов **3**, содержащих экзоциклическую двойную связь Si=Si, цепочка Si=Si=Si является линейной, чем они отличаются от всех других известных трисилаалленов, в которых кумуленовый фрагмент согнут.

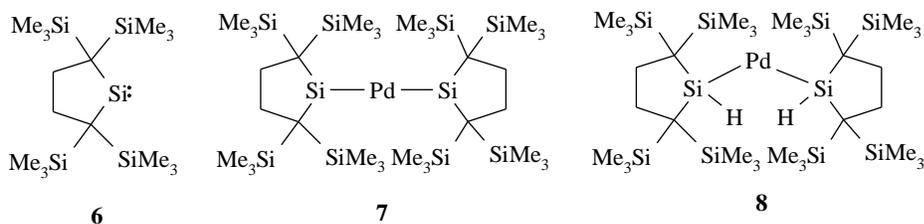


Синтезированы и новые силагетероциклы, содержащие эндоциклическую связь Si=C или Si=Si.

В университете Вюрцбурга показано, что при реакции дисиленида лития  $R_2Si=SiLiR$  ( $R = 2,4,6$ -триизопропилфенил) с ацилхлоридами образуются удивительно стабильные циклические силены **4**, которые реагируют с водой или метанолом только в условиях катализа основаниями. Если вместо ацилхлорида ввести в реакцию 1-триметилсилилвинилбромид, то образуется циклический силен **5** (D. Scheschkewitz).

Продолжая исследования свойств стабильного циклического силелена **6**, лауреат премии Wacker Chemie 2005 г. М. Кира (M. Kira, Тохоку университет, Сендай, Япония) обнаружил, что этот силелен реагирует с

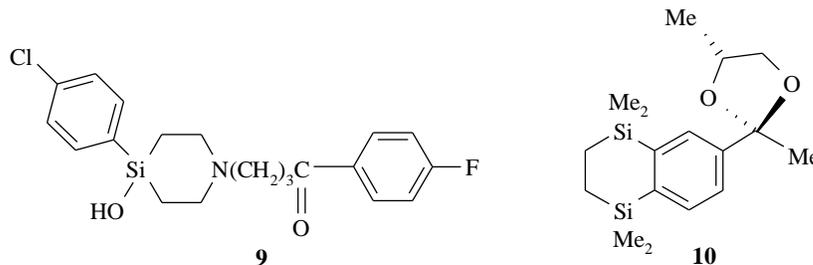
$(Cu_3P)_2Pd$  (Cu – циклогексил) с элиминированием фосфинного лиганда и образованием бис(диалкилсилелен)палладиевого комплекса **7**, содержащего линейный скелет Si–Pd–Si с взаимноперпендикулярными терминальными силеленовыми фрагментами. Его восстановление водородом при комнатной температуре приводит к необычному комплексу **8** с формально 12-электронным палладиевым центром, изогнутым фрагментом Si–Pd–Si и значительным агостическим взаимодействием между палладием и метильными группами триметилсилилзаместителей.



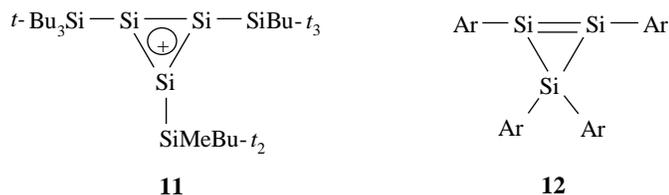
Ряд силагетероциклов привлекают внимание своими практически ценными свойствами. Так, хиральные 6-арил-1-сила-3-циклогексены были использованы для синтеза гидроксизамещенных тетрагидронафталинов, содержащих четыре рядом стоящих хиральных центра, и различных тетрациклических природных соединений (P. G. Steel, университет Дерхема, Великобритания), а 1,3,5-трисилациклогексаны дегидроконденсационной полимеризацией в присутствии  $Cr_2TiR_2$  превращены в поликарбосиланы, пиролизом которых с  $SiO_2$ -темплатом получен пористый карбид кремния (J. Garcia, Высшая национальная школа химии, Монпелье, Франция).

Многие силагетероциклы обладают выраженной биологической активностью. Показано, что силагалоперидол **9** отличается от галоперидола (антагониста допамин-рецептора  $D_2$ ) селективностью к различным субтипам D и  $\sigma$  рецепторов; существенно отличаются и пути метаболизма этих Si/C аналогов. Синтезированы четыре изомерных дисила-аналога душистого вещества Okoumal<sup>®</sup> в энантиомерно чистой форме и показано, что наиболее сильным запахом, как в C-, так и Si-сериях,

обладает (2R,4R)-изомер **10** с несколько меньшим порогом запаха Si-изомера (0.31 и 0.4 нг в 1 л воздуха соответственно) (R. Taske, университет Вюрцбурга).

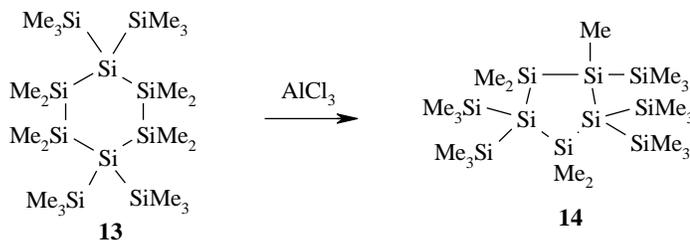


В ряду циклосиланов наиболее существенным достижением является синтез ароматического катиона циклотрисиленилия **11** реакцией стерически затрудненного циклотрисилена ( $t\text{-Bu}_2\text{MeSi}$ )<sub>2</sub>SiSi<sub>2</sub>(SiBu- $t_3$ )<sub>2</sub> с тетраарилборатом трифенилметилия (A. Sekiguchi, университет Цукубы, Япония).

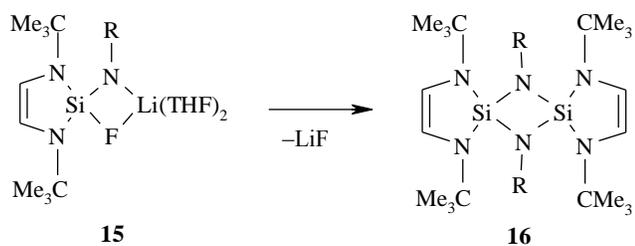


Дехлорированием соответствующих хлорциклотрисиланов синтезирован арилзамещенный циклотрисилен **12** (D. Scheschkewitz, университет Вюрцбурга).

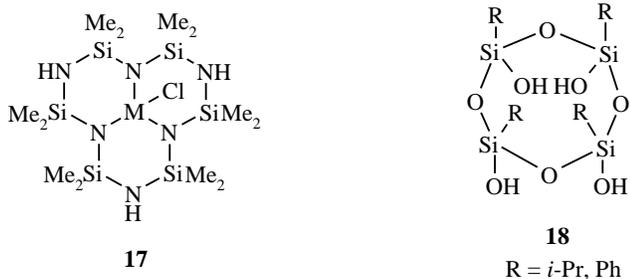
Обнаружена новая перегруппировка циклогексасилана **13** в циклопента-силан **14**, протекающая под каталитическим действием AlCl<sub>3</sub> (C. Marschner, Технический университет Граца, Австрия):



Синтезированы новые гетероциклы, содержащие одну или несколько связей Si-N в цикле. Литиевые соли этендиаминов реагируют с фтор-силанами с образованием пятичленных 1,3-диаза-2-силациклопентенов. Если в этих соединениях у атома кремния находятся атом фтора и аминогруппа, то они с бутиллитием дают спироциклы **15**, одним из колец которых является четырехчленный цикл SiFLiN. Элиминируя LiF, эти соединения превращаются в иминосилан или в его трициклический димер **16** (V. Klingebiel, университет Геттингена, Германия):



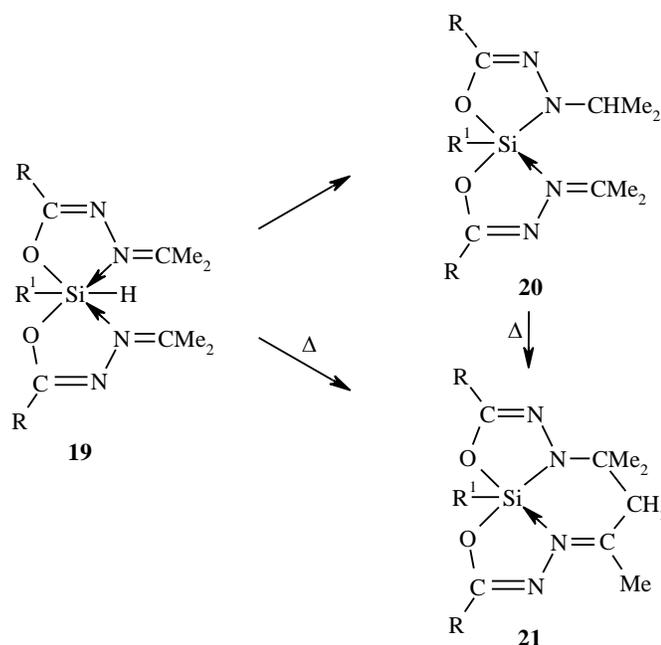
Реакцией гексаметилциклотрисилазана с тетрахлоридами металлов  $\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}$ ) получены новые металациклосилазаны **17**, которые являются хорошими кандидатами в прекурсоры керамических материалов на основе систем  $\text{SiCNGe}$  или  $\text{SiCNTi}$  (С. Lehnert, Технический университет Горной академии Фрайберга, Германия).



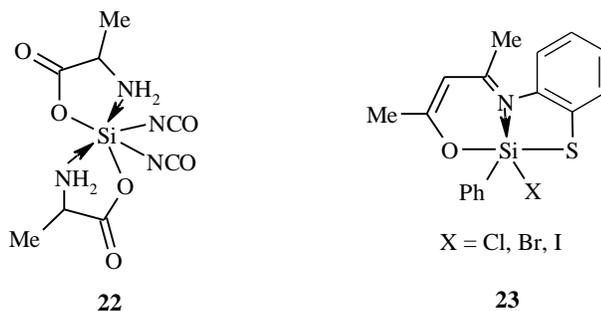
Исследования в области циклосилоксанов сосредоточены на получении кремнефункциональных соединений с различным количеством функциональных групп в молекуле, изучении их структуры и реакционной способности. Синтезирован ряд циклических полисилоксанов, содержащих 3–6 или 12 атомов кремния в цикле и от одной до двенадцати гидроксильных групп, в том числе и стереорегулярные *цис*- $[\text{RSi}(\text{O})\text{OH}]_4$  (**18**) и *цис*- $[\text{PhSi}(\text{O})\text{OH}]_6$ . Кристаллографические исследования показали, что в кристалле они имеют супрамолекулярную структуру вследствие образования множества водородных связей (М. Унпо, Гунма университет, Кирю, Япония; О. Щеголихина, Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия). Силанольные группы этих соединений были силилированы триметилхлорсиланом, полученные продукты могут быть использованы для создания новых нанокomпозитных материалов (Y. Kawakami, Японский институт современной науки и технологии, Ишикава, Япония). Циклосилоксаны, содержащие группы Si–H, после алкоголиза, сол-гель процесса и пиролиза были превращены в  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$  материалы регулярной структуры (А. Kowalevska, Центр молекулярных и макромолекулярных исследований ПАН, Лодзь, Польша).

При использовании образования донорно-акцепторной связи  $\text{N} \rightarrow \text{Si}$  или  $\text{O} \rightarrow \text{Si}$  синтезирован ряд новых гетероциклов, содержащих атом пента- или гексакоординированного кремния. В качестве лигандов использовались винная кислота (В. Theis, университет Вюрцбурга), аминокислоты, производные бензотриазолина (R. Taske, университет Вюрцбурга), аминокислоты (С. А. Лермонтов, Институт физиологически активных соединений РАН, Черноголовка, Россия; Е. Н. Офицеров, Химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия), амиды (Ю. И. Бауков, Российский государственный медицинский институт, Москва, Россия), производные иминофенолов и бензоксазолин-2-она (J. Wagler, G. Roewer, Технический университет Горной академии Фрайберга) и производные гидразина (D. Kost, I. Kalikhman, Университет Бен Гуриона, Бершева, Израиль).

При исследовании превращений циклических производных гидразинов были обнаружены необычные циклизации: в соединениях **19** происходило внутримолекулярное гидросилилирование связи  $\text{C}=\text{N}$  с превращением координационной связи  $\text{N} \rightarrow \text{Si}$  в ковалентную  $\text{N}-\text{Si}$  и образованием соединений **20**. При кипячении раствора соединения **20** в хлороформе происходит весьма своеобразное образование новой связи  $\text{C}-\text{C}$  и замыкание третьего хелатного цикла **21** (D. Kost, I. Kalikhman, Университет Бен Гуриона).

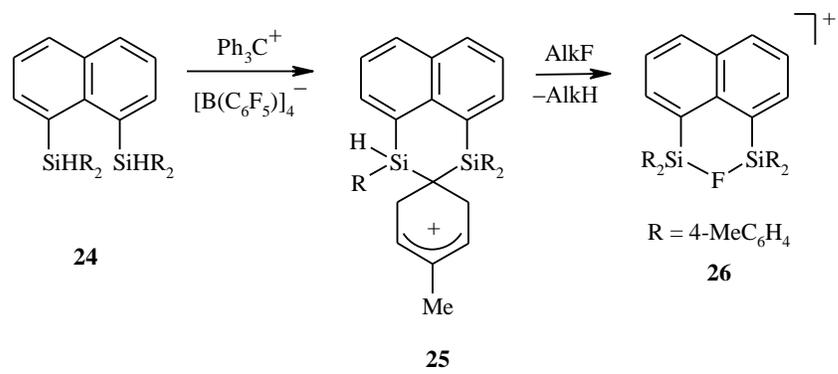


В реакции силилированных аминокислот с тетраизоцианатосиланом вместо ожидаемых уреидокислот получено соединение удивительной структуры **22**. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в нем одновременно содержатся две первичные аминогруппы, координированные с атомом кремния, и две изоцианатные группы, связанные с атомом гексакоординированного атома кремния (S. Cota, университет Вюрцбурга).



Реакцией фенилтрихлорсилана с 2-(2-оксопропил)бензтиазолином получен первый комплекс пентакоординированного кремния с пятью различными лигандными атомами у атома кремния  $\text{SiClOSNC}$  **23** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ). Действием  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  или  $\text{Me}_3\text{SiI}$  атом хлора у кремния в соединении **23** может быть заменен на атом брома или иода (S. Metz, университет Вюрцбурга).

Лауреат премии фирмы Dow Corning 2007 г. Р. Паньш (R. Panisch, университет Карл фон Осцики, Олденбург, Германия) синтезировал катион дисилагетероциклов, в которых гетероцикл образован мостиковой связью  $\text{Si}-\text{F}-\text{Si}$ . Для этого сначала отщепляют гидрид-ион от дисилилнафталина **24**, а затем, действуя алкилфторидами на промежуточный катион **25**, получают биссилилированный фторониевый ион **26**.



Следующая конференция "Европейские дни кремния" состоится в 2009 г. в Вене (Австрия).

*Э. Лукевиц*