

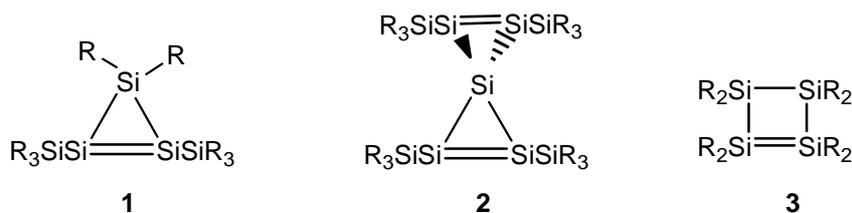
Х Р О Н И К А

**Силациклы в 2003 году
Конференция "2-nd European Organosilicon Days"**

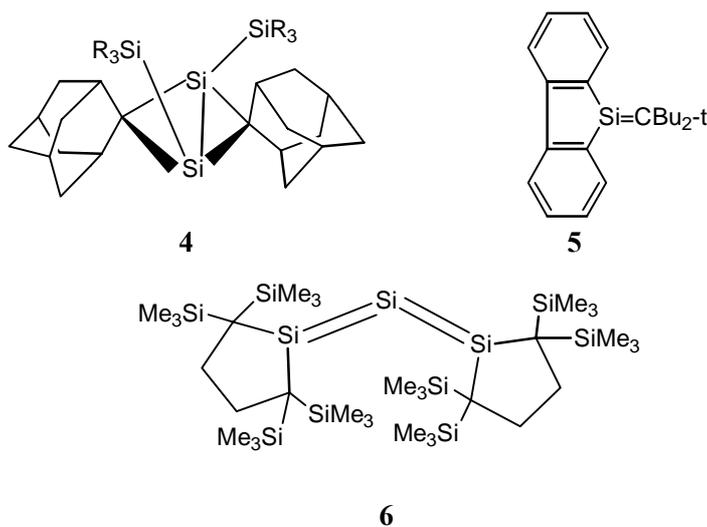
С 11 по 12 сентября 2003 г. в Мюнхене в Техническом университете состоялась конференция "2-nd European Organosilicon Days". Первая конференция, посвященная химии кремния, проходила в Мюнхене в 2001 г. В работе конференции приняли участие около 400 ученых из Европы, США, Канады, Японии, Китая, России.

На конференции обсуждались все аспекты химии кремнийорганических соединений, в том числе синтеза новых силациклов и силоксанов, а также биологическая активность новых органических производных кремния, применение полисилоксанов в медицине и промышленности.

Пленарная лекция профессора М. Kira (Tohoku University, Japan) была посвящена синтезу малых силациклов, содержащих связь Si=Si в цикле (1–3):



Благодаря различию электронных и стерических эффектов триалкилсилильных заместителей эти дисилены являются интересными объектами для изучения структуры, электронных спектров и химических реакций. Тетрасилилдисилены являются полезными реагентами для синтеза новых типов кремнийорганических соединений, таких как η^2 -дисиленовые комплексы переходных металлов, а также 1,3-дисилабицикло[1.1.0]бутана 4.



Профессор R. West (University of Wisconsin, USA) сообщил о получении силэфульвена **5** реакцией дианиона 9-силафлуорена с ди-*трет*-бутилкетонем, а также об изучении его структуры и химических превращений.

Синтезирован первый представитель трисилаалленов **6**, у которого атом кремния находится в *sp*-гибридизации (профессор M. Kira, Tohoku University, Japan).

Химия алкилзамещенных октасилакубанов, впервые полученных в 1992 г., получила дальнейшее развитие в работах японских ученых (профессор M. Unno, Gunma University, Japan). Так, осуществлены реакции галогенирования Br₂ или I₂ октасилакубана (RSi)₈ (R = CMe₂CHMe₂, *t*-BuMe₂Si), в результате которых получены соответствующие дибромиды и диiodиды. Реакция октасилакубана (R = CMe₂CHMe₂) с PCl₅ протекает через внутримолекулярную перегруппировку с образованием дихлорпроизводного. Полученные дигалогпроизводные легко восстанавливаются натрием до первоначальных октасилакубанов. Изучено фотохимическое окисление октасилакубана (R = CMe₂CHMe₂) диметилсульфоксидом, в результате которого образуются монооксаоктасилагомокубан и диоксаоктасилабисгомокубан, а также изучены его фотолиз и фотолуминисцентные свойства.

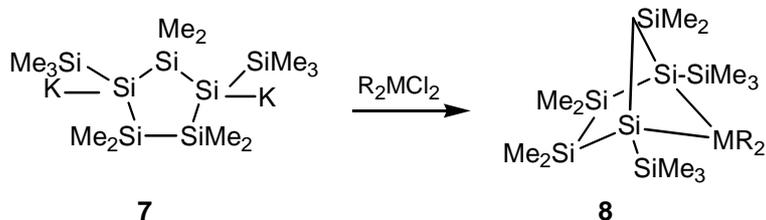
Циклические силсесквиоксаны (RSiO_{1,5})₈ с винильной группой в боковой цепи получены в результате реакций кросс-метатезиса (Ru=C) или силольного сочетания (Ru-H, Ru-Si) (профессор B. Marciniak, Adam Mickiewicz University, Poland).

О серии новых замещенных циклогексасиланов, полученных австрийскими исследователями, сообщил профессор H. Stuger (Technical University of Graz, Austria). Изучены их фотолуминисцентные свойства. Показано, что для получения новых люминисцентных материалов необходимо наличие силациклогексанового кольца и кислородсодержащей группы в боковой цепи.

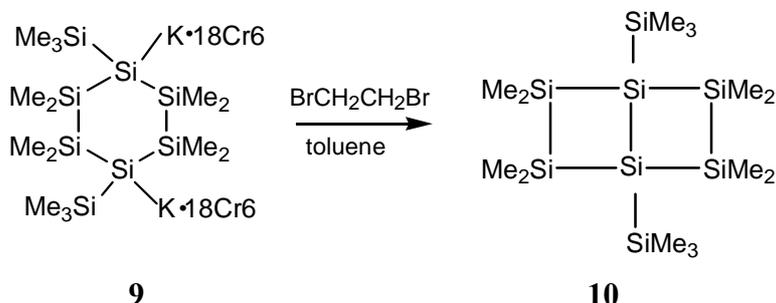
Силациклы, содержащие связи Si-P и Si-As, получены реакцией 2-(хлордиметилсилил)-1,3-дихлорпентаметилтрисилана с фосфидом и 2,3-бис(хлордиметилсилил)-1,4-дихлоргексаметилтетрасилана с арсенидом Na/K и изучены их кристаллические структуры (G. Tekautz, Technical University of Graz, Austria).

Циклы, содержащие связь Si-Sn, синтезированы по реакции Вюрца из соответствующих дихлорсиланов и дихлорстаннанов. Интересно отметить, что в результате взаимодействия диметилдихлорсилана и дифенилдихлорстаннана образуется 6-членный цикл, тогда как, этот же силан реагирует с ди(*трет*-бутил)-дихлорстаннаном с образованием 4-членного цикла (профессор F. Uhlig, University of Dortmund, Germany).

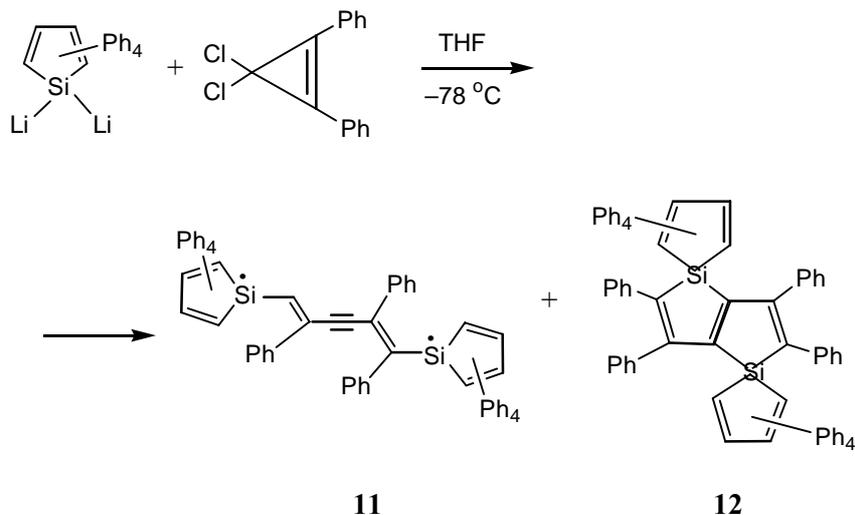
Профессор R. Fischer (Technical University of Graz, Austria) рассказал об интересных превращениях 1,1,3,3-тетраakis(триметилсилил)гексаметилциклопентасилана с *трет*-бутилатом калия, в результате которых получены циклические моно- и дианионы (**7**), легко вступающие в реакции с различными дигалогенидами с образованием новых соединений и бициклических систем **8**.



Циклогексасиланил-1,4-дикалий (**9**) является полезным предшественником [2.2.n]олигосиланов, легко вступает в реакцию с 1,2-дибромэтаном с образованием бициклопроизводного **10**. Изучены реакции центральной связи Si–Si (A. Wallner, Technical University of Graz, Austria).

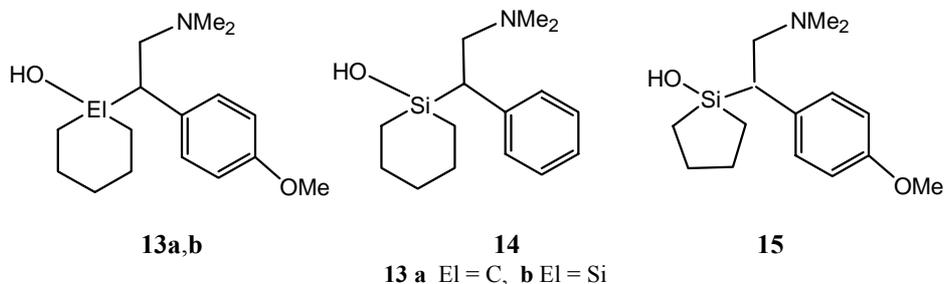


Лекция профессора R. West (University of Wisconsin, USA) была посвящена реакции 1,1-дилитий-2,3,4,5-тетрафенилсилола с 1,1-дихлор-2,3-дифенилциклопропеном, которая привела к дирадикалу **11** как основному продукту и 1,4-дисилапентану **12** (25%) – новому делокализованному силициклу. Дирадикал **11** достаточно стабилен и инертен, он не взаимодействует с водой, спиртами или хлороформом, при нагревании переходит в соединение **12**.

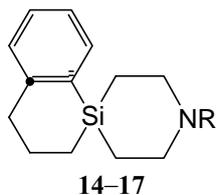


О синтезе серии фенил-, 2-фурил-, 2-(4,5-дигидрофурил)- и 2-тиенилсилициклопентанов и -силициклогексанов реакцией 1,1-дихлор-1-силициклопентана или 1,1-дихлор-1-силициклогексана с соответствующими литийсодержащими гетероциклами сообщили латвийские ученые (профессор E. Lukevics, L. Ignatovich, J. Popelis, Latvian Institute of Organic Synthesis, Latvia). Изучены спектры ЯМР ¹H, ¹³C и ²⁹Si и установлено, что δ ²⁹Si существенно зависит от типа гетероцикла. Так, в ряду силициклопентана сигнал ²⁹Si (от -9.72 до +9.23 м. д.) смещается в слабое поле в следующем порядке: 2-фурил-, 2-(4,5-дигидрофурил)-, 2-тиенил- и фенилсилициклопентан. Константы спин-спинового взаимодействия J ²⁹Si-¹³C_(Ar) уменьшаются в том же порядке.

Ряд докладов был посвящен биологической активности органических соединений кремния, содержащих кремний в цикле. Синтезирован кремниевый аналог **13b** препарата венлафаксина **13a**, обладающий антидепрессивными свойствами. Получен ряд его модификаций **14**, **15**, изучены их фармакологические свойства (профессор R. Tacke University of Wurzburg, Germany, W. Bains Amedis Pharmaceutical Ltd., UK).



Профессор R. Tacke (University of Wurzburg, Germany) сообщил о синтезе ряда биологически активных производных новой гетероциклической системы 1,4'-силаспиро[тетралин-1,4'-пиперидина].



14 R = CH₂Ph; **15** R = 4-CH₂C₆H₄OMe; **16** R = (CH₂)₂Ph; **17** R = CH₂CH=CMe₂

Согласно сложившейся традиции, 3-я Европейская конференция по химии кремния состоится в Мюнхене в 2005 г.

Л. Игнатович, Э. Лукевиц