

СИЛА-ГЕТЕРОЦИКЛЫ В 2005 ГОДУ*

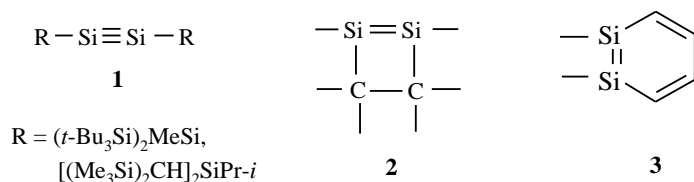
С 31 июля по 5 августа в университете Вюрцбурга (Германия) состоялся 14-й Международный симпозиум по кремнеорганической химии (председатель орг- комитета проф. Р. Таке, Вюрцбург). Одновременно проходили и 3-и Европейские "Кремнеорганические дни".

В работе симпозиума принимали участие 546 ученых из 33 стран. Наибольшим количеством участников была представлена страна-организатор Германия (281). Большие делегации прибыли из Японии (63), США (35), России (26), Польши (23), Австрии (22), Франции (15), Великобритании (12), Израиля (12) и Южной Кореи (11).

Основные вопросы, рассмотренные на симпозиуме, относились к теоретическим и промышленным аспектам химии кремния, применению кремнеорганических соединений в органическом синтезе и медицинской химии, синтезу и изучению свойств кремнеорганических соединений с атомом кремния пониженной или повышенной валентности и соединений кремния с переходными металлами, получению новых кремнеорганических полимеров, а также наноструктур и супра- молекул на основе кремния.

Заметное место в программе симпозиума заняли доклады, посвященные синтезу новых кремнеорганических гетероциклов и изучению их свойств.

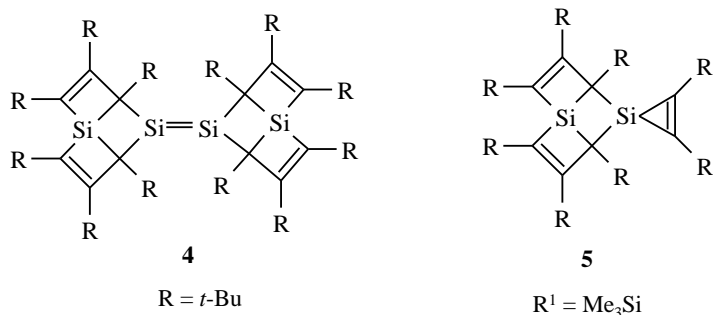
Наиболее выдающимся достижением кремнеорганической химии последних лет является синтез первых стабильных кремнеорганических соединений, содержащих тройную связь Si≡Si, **1**. Это оказалось возможным в результате введения пространственно объемистых заместителей у атомов кремния, образующих тройную связь, – (*t*-Bu₃Si)₂MeSi (**N. Wiberg**, университет Мюнхена, Германия) и [(Me₃Si)₂CH]₂SiPr-*i* (**A. Sekiguchi**, университет Цукубы, Япония). В первом случае длина связи Si≡Si составляет 2.072 Å (δ ²⁹Si 91.5 м. д.), во втором – 2.062 Å (δ ²⁹Si 89.5 м. д.). Эти соединения оказались весьма реакционно-способными в реакциях циклоприсоединения с олефинами и ацетиленами, которые приводят к образованию новых типов ненасыщенных силагетероциклов **2** и **3**.



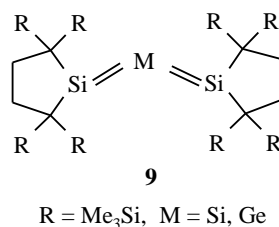
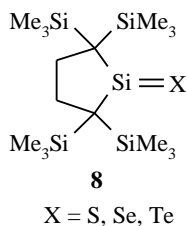
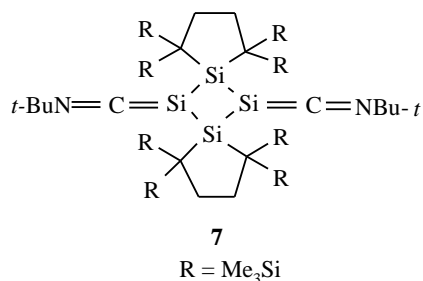
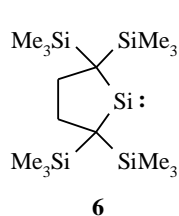
Ненасыщенные силагетероциклы другого типа синтезированы в Центре фотодинамических исследований Института физических и химических исследований (RIKEN) и в Тохоку университете (**K. Sakamoto, Sh. Tsutsui**, Сендаи, Япония). При восстановлении три(*mpem*-бутил)циклопропенилтрибром-силана KC₈ при –130 °C в метилтетрагидрофуране получен дисилен **4**, который

* The 14th International Symposium on Organosilicon Chemistry and the 3rd European Organosilicon Days, July 31 – August 5, 2005, Würzburg, Germany.

формально является тетрамером три(*mpem*-бутил)циклопропенилсилилина. Этот дисилен находится в равновесии с силиленом, который образуется при термической или фотохимической диссоциации связи Si=Si и вступает в реакцию циклоприсоединения с ацетиленом с образованием новой тетрациклической системы **5**, содержащей спиросилациклопропеновый фрагмент.

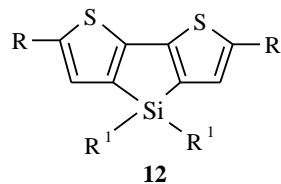
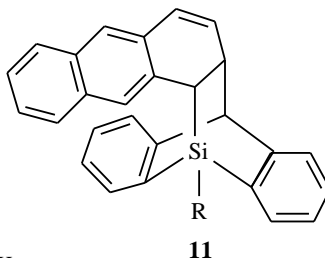
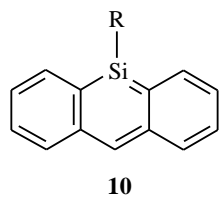


Используя стабильные циклические силилены **6**, лауреат премии Вакер Силиконы (фирмы Wacker-Chemie GmbH) 2005 г. М. Кира (**M. Kira**, Тохоку университет, Сендаи, Япония) получил ряд соединений, в которых атом кремния гетероцикла связан экзоциклической двойной связью с атомами углерода (**7**), серы, селена, теллура (**8**), кремния или германия (**9**).

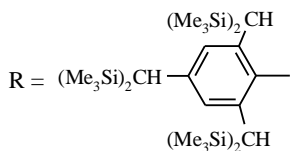


В последних, в отличие от углеродных аналогов, кумуленовый фрагмент не линейный, а согнут. Для M = Si, например, угол Si=Si=Si составляет 136°.

9-Силаантрацен **10**, стабилизированный объемистым 2,4,6-трис[бис(триметил-силил)метил]фенильным заместителем, стереоселективно присоединяет CCl₄ с образованием 9-SiCl, 10-CCl₃ аддуктов. 9-Силаантрацен **10** вступает в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с нафталином и антраценом с образованием аддуктов типа **11**, в то время как с тетраценом и пентаценом образуются продукты более обычного [4+4]-циклоприсоединения (**N. Tokitoh**, университет Киото, Япония).

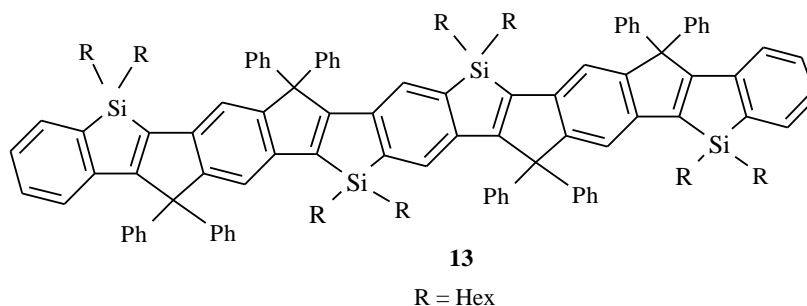


R, R' = алкил, циклоалкил

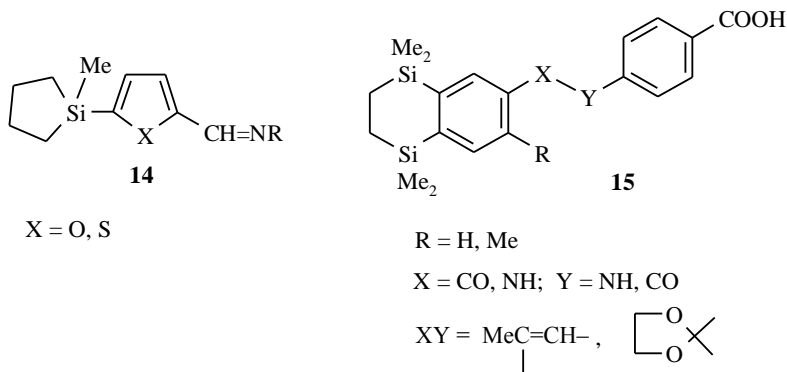


Ряд силаетероциклов привлекает внимание своими практически ценными свойствами. В первую очередь, к ним относятся силолы и их производные (например, типа **12** и **13**), которые проявляют люминесцентные

свойства с высоким квантовым выходом (**M. Tanaka**, Токийский технологический институт; **Sh. Yamaguchi**, университет Нагойя; **J. Oshita**, университет Хиросимы, Япония; **Sang Ook Kang**, корейский университет, Южная Корея).



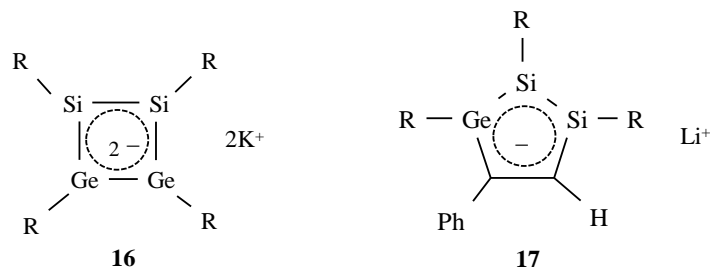
Другую группу составляют силаетероциклы, обладающие выраженной биологической активностью. Так, силациклоалкиламещенные производные фурановых и тиофеновых альдегидов **14** обладают высокой цитотоксичностью по отношению к ряду опухолевых клеток (**L. Ignatovich**, Латвийский институт органического синтеза, Рига), а дисилааналоги бензоретиноидов **15** являются более сильными агонистами ретиноидных X-рецепторов, чем их углеродные аналоги (**R. Tacke**, университет Вюрцбурга, Германия).



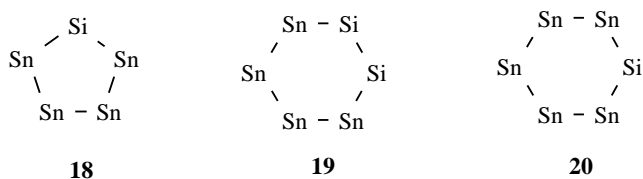
Фталоцианиновое производное Pс-4, $\text{HOSiPcOSiMe}_2(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$, содержащее в цикле атом шестикоординированного кремния, проходит клинические испытания как средство для фотодинамической терапии опухолей (**M. E. Kenney**, университет Кливленда, США).

Синтезированы многочисленные металагетероциклы, содержащие в цикле, кроме кремния, еще один или больше других гетероатомов.

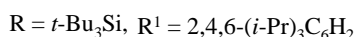
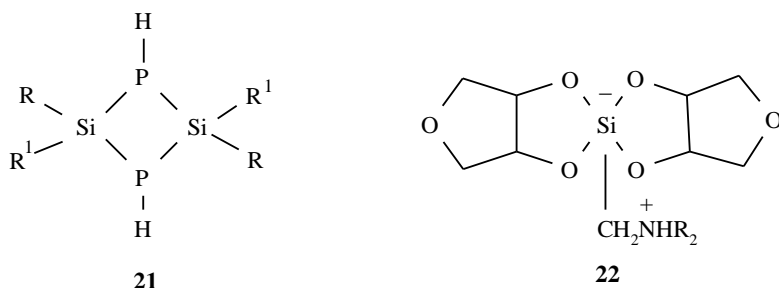
Восстановлением соответствующих прекурсоров щелочными металлами получены аналоги дианиона циклобутана – дианион 1,2-дисила-3,4-дигерма-циклобутана **16** – и циклопентадиениланиона Sr^- – 1,2-дисила-3-герма-циклопентадиениллитий **17**. Последний аналогично углеродному аналогу Sr^- является ароматическим, в то время как дианион **16** такими свойствами не обладает (**V. Y. Lee**, университет Цукубы, Япония).



Ранее были получены четырехчленные и шестичленные сила–станна гетероциклы с одинаковым количеством атомов кремния и олова в цикле. В продолжение этих исследований в Техническом университете Граца (Австрия) реакцией α,ω -дихлорполистаннанов с дихлорсиланами синтезирован ряд новых гетероциклов типа **18–20**, в которых соотношение Sn : Si больше единицы (**F. Uhlig**).

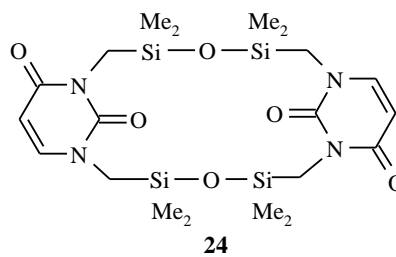
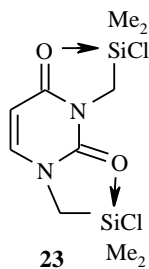


Расчетами было показано, что из мало изученных гетероядерных сопряженных систем кремния, например с фрагментом Si=P–P=Si, наиболее стабильным является 1,4-дисила-2,3-дифосфобутадиен. Однако попытка синтезировать его из 1,4-дисила-2,3-дифосфобутана привела к получению новой четырехчленной Si₂P₂ гетероциклической системы **21** (**M. Driess**, Технический университет Берлина, Германия).

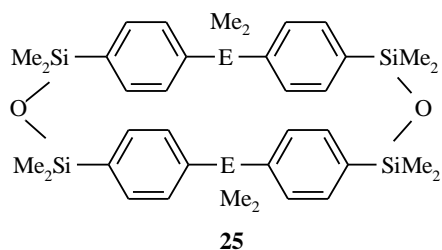


Синтезирован ряд новых силоксацикланов, содержащих атом пентакоординированного кремния. Так, при взаимодействии аминотриалкоксиланов с *мезо*-оксолан-3,4-диолом получены цвиттерионные комплексы **22**, содержащие два бидентатных *мезо*-оксолан-3,4-диолато(2) лиганда. Эти соединения в отличие от обычных алкоксиланов, содержащих группировку Si–OR, устойчивы в водных растворах при pH 7.0–8.0 и даже могут быть синтезированы в воде (**S. Dragota**, университет Вюрцбурга, Германия).

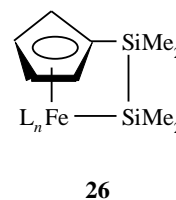
При реакции 1,3-бис(триметилсилил)урацила с диметил(хлорметил)хлорсиланом образуется циклический комплекс пентакоординированного кремния **23**. Его гидролиз дал макроцикл **24**, содержащий две дисилоксановые группировки (**D. Kost**, университет Бен Гуриона, Израиль).



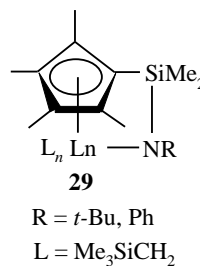
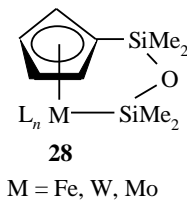
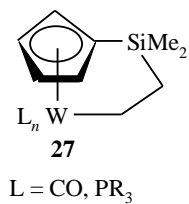
Получены и парациклофаны элементов 14-й группы **25**, содержащие дисилоксановые мостики (**A. Duthie**, университет Дикина, Австралия).



E = C, Si, Ge, Sn



Другой ряд силаметаллациклов **26–29** синтезирован на основе цикло-пентадиенильных производных металлов. Эти гетероциклы кроме атома кремния содержат еще и атом железа (**К. Н. Pannell**, Эл Пасо университет Техаса, США), молибдена, вольфрама (**W. Malisch**, университет Вюрцбурга, Германия) или лантанида (**D. Robert**, университет Ахена, Германия). Последние являются активными катализаторами гидросилилирования олефинов и ацетиленов.



Пятнадцатый симпозиум по кремнеорганической химии состоится в 2008 г. в Южной Корее.

Э. Лукевиц