

Макромолекулярные и макроциклические полиненасыщенные кремнеуглеводороды

О.Г.Ярош, М.Г.Воронков, Э.И.Бродская

*Иркутский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, факс (395–2)46–0331*

Впервые обобщены и систематизированы результаты исследований полиненасыщенных макромолекулярных и макроциклических кремнеуглеводородов, скелет которых построен из атомов кремния и группировок $-\text{C}\equiv\text{C}-$ или $-\text{CH}=\text{CH}-$ либо является сочетанием этих и некоторых других фрагментов. Особое внимание уделено исследованиям в области полиненасыщенных макроциклических кремнеуглеводородов. Рассмотрены методы синтеза макромолекулярных и макроциклических кремнеуглеводородов, их строение, физические и химические свойства.

Библиография — 110 ссылок.

Оглавление

I. Введение	896
II. Высокомолекулярные полиненасыщенные кремнеуглеводороды	896
III. Макроциклические полиненасыщенные кремнеуглеводороды	900
IV. Физические свойства	908

I. Введение

Макромолекулярные полиненасыщенные углеводороды, содержащие изолированные или конъюгированные кратные связи, изучены очень хорошо. К ним, в частности, относятся синтетические или природные каучуки, полиацетилены и т.д.¹ В то же время полимеры, построенные из звеньев $-\text{CR}_2\text{CH}=\text{CH}-$ и $-\text{CMe}_2\text{C}\equiv\text{C}-$, малоизвестны и труднодоступны. Вопрос существования органических макроциклов аналогичного строения, многие годы даже не ставился, так же как и возможность включения $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей в углеводородный цикл в свое время считалась весьма проблематичной.² Лишь недавно в серии публикаций Скотта и соавт.^{3–10} были описаны макроциклы, синтезированные многостадийным путем, с общей формулой $(\text{Me}_2\text{CC}\equiv\text{C})_n$, где $n = 5 \div 8$, и $(\text{Me}_2\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{C})_n$, с $n = 5, 6$.

Возможность существования макромолекулярных полиненасыщенных кремнеуглеводородов, построенных из звеньев $-\text{SiR}_2\text{CH}=\text{CH}-$ и $-\text{SiR}_2\text{C}\equiv\text{C}-$, была предска-

зана в 1952 г.¹¹ Было предложено называть их полидиалкилсилэтенами и полидиалкилсилэтенами соответственно. Получить полимеры этого типа удалось в 1960 г.¹² В настоящее время синтезировано значительное количество таких полимеров самого различного строения и, кроме теоретического, они приобрели практическое значение для получения керамических материалов и волокон, фото- и радиационно чувствительных материалов. В 1973 г. был синтезирован первый макроциклический кремнеуглеводород — октаметилциклотетрасилэтин $(\text{Me}_2\text{SiC}\equiv\text{C})_4$. Его получение инициировало фундаментальные исследования в этом направлении авторов настоящего обзора и их зарубежных коллег. Синтезу и исследованию макромолекулярных и макроциклических кремнеуглеводородов и посвящен настоящий обзор, охватывающий публикации периодической и патентной литературы с 1960 по 1994 гг.

Что касается номенклатуры рассматриваемых соединений, то для регулярно построенных полимеров и макроциклов она достаточно проста. Звенья, из которых они построены, именуются по названию соответствующего углеводородного фрагмента с приставкой сил-. Например, полисилбута-1,3-диен $\text{H}(\text{H}_2\text{SiCH}=\text{CHCH}=\text{CH})_n\text{SiH}_3$ или перметилциклооктасил-1,4-бут-2-ин $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCCH}_2)_8$. Для наименования рассматриваемых полимеров и макроциклов нерегулярного строения требуется использование окса-аза-номенклатуры.

II. Высокомолекулярные полиненасыщенные кремнеуглеводороды

1. Полисилэтены

Первое сообщение о макромолекулярных полиненасыщенных кремнеуглеводородах ацетиленового ряда — перорганополисилэтенах $(\text{R}_2\text{SiC}\equiv\text{C})_n$ появилось в 1960 г., когда

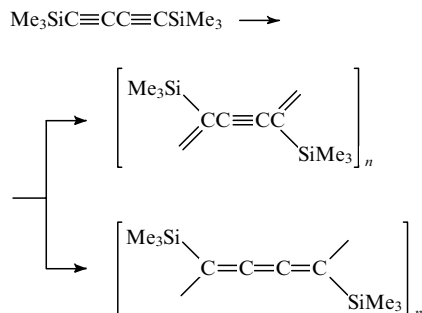
О.Г.Ярош. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИриОХ СО РАН. Телефон (395–2)46–0685. Область научных интересов: химия элементоорганических соединений, в частности, этинилсиланов.

М.Г.Воронков. Академик РАН, заведующий отделом ИриОХ СО РАН. Телефон (395–2)46–2400. Область научных интересов: химия элементоорганических соединений, органическая химия, физико-органическая химия, фармакология.

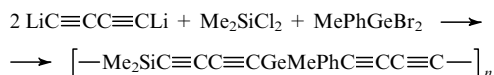
Э.И.Бродская. Доктор химических наук, руководитель группы молекулярной спектроскопии ИриОХ СО РАН. Телефон (395–2)46–2711. Область научных интересов: спектроскопия органических, элементоорганических соединений и полимеров.

Дата поступления 18 января 1995 г.

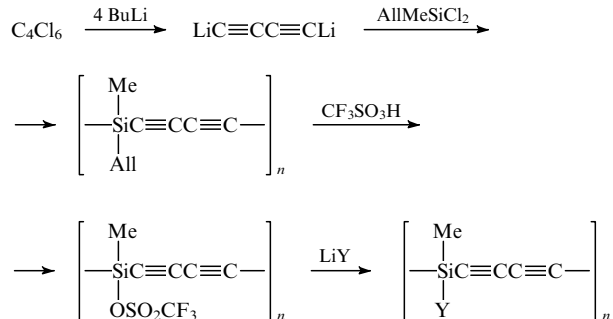
При нагревании до 200°C (в течение 30 дней) бис(триметилсилил)-бутадиин образует полимер с бутадиениновыми и бутатриеновыми фрагментами.²⁷



Синтезированы также полимеры бутадиинового ряда, содержащие в основной цепи одновременно атомы кремния и германия.²⁵

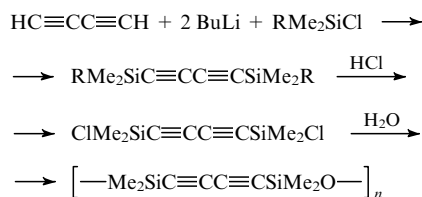


Реакцией дилитийдиацетилена с метилаллилдиалкхлорсиланом получен полиметилаллилсилбутадиин.²⁰ Взаимодействие его с трифторметилсульфоновой кислотой протекает с отщеплением аллильного радикала и образованием соответствующего трифлата. Последний реагирует с литийэтинил-триметилсиланом с образованием полиметил(триметилсилилэтинил)силбутадиина. Аналогично протекают реакции с виниллитием и трифенилсилиллитием.



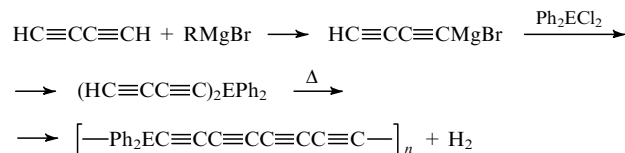
Y = CH₂=CH, Me₃SiC≡C, Ph₃Si

Полимеры с чередующимися фрагментами SiC≡CC≡C и SiOSi, стабильные до 700°C, синтезированы реакцией дилитийдиацетилена с метокси-, диметиламино- и гидродиметилхлорсиланами с последующей обработкой полученных мономеров хлористым водородом и водой.³²



R = H, MeO, Me₂N

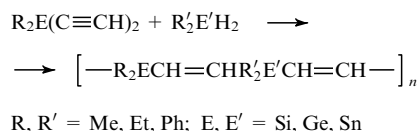
Термической полидегидроконденсацией дифенилдибутадиинилсилана или -германа синтезированы полимеры, содержащие октатетраинильные фрагменты — перфенилполисилоктатетраины.³³



E = Si, Ge

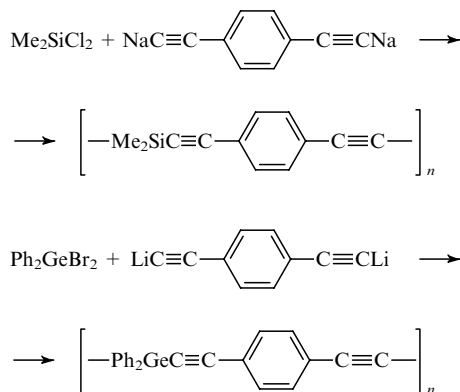
3. Полисилэтены

Полидиорганосилэтены получены гидросилированием диорганилдиэтинилсиланов соответствующими диорганосиланами.³⁴ Сходным путем синтезированы их германо- и оловоаналоги.

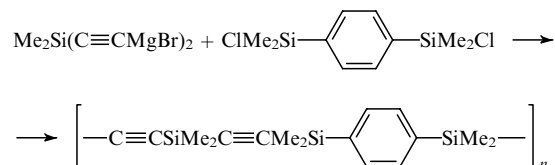
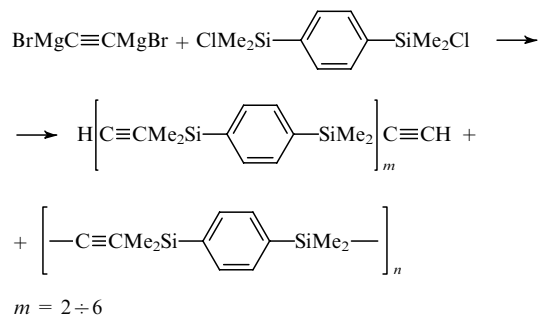


4. Полимеры, содержащие кратные связи C≡C и C=C, ариленовые или гетероариленовые фрагменты

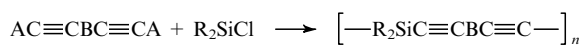
Высокомолекулярные полиненасыщенные кремнеуглеродороды, одновременно содержащие в макроцепи тройные связи и фениленовые фрагменты, синтезированы взаимодействием натриевых или литиевых производных 1,4-диэтинилбензола с диметилдихлорсиланом^{35,36} или дифенилдибромгерманом.³⁷



Аналогичные олигомеры и полимеры получены из 1,4-бис(диметилхлорсил)бензола и реактива Иочица или диметилбис(броммагнийэтинил)силана.³⁸



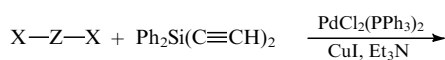
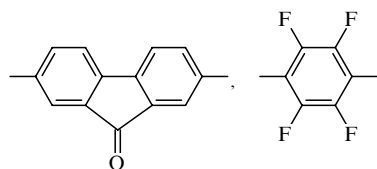
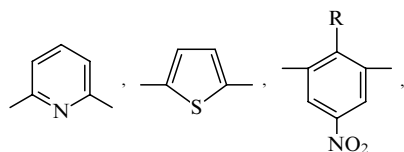
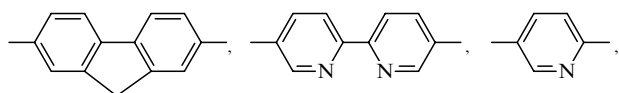
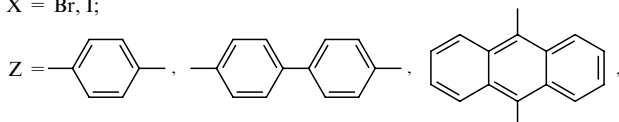
Кремнеацетиленовые полимеры, содержащие в макроцепи ферроцениленовые ядра, синтезированы из дилитий- или бис(броммагнийэтинил)ферроцена с диалкилдихлорсиланами.³⁹



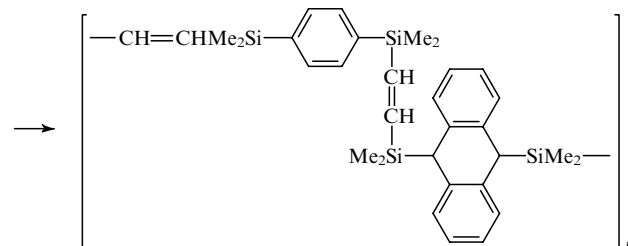
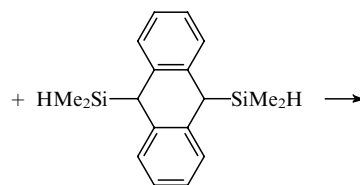
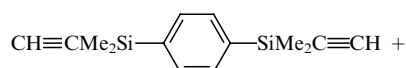
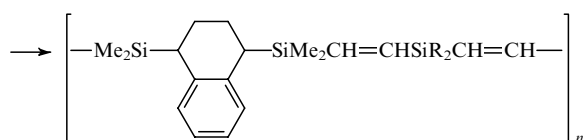
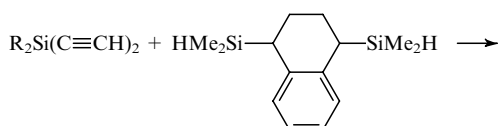
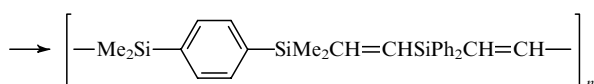
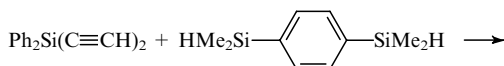
A = Li, MgBr; B = σ -связь, ферроценилен;

R = H, Me, $\text{CH}_2=\text{CH}$, Ph, ферроценил

Катализируемая хлористым палладием кросс-поликонденсация дигалогенаренов с диэтинилсиланами дает большой ряд кремнеацетиленовых полимеров, с ариленовыми или гетероариленовыми фрагментами в цепи.⁴⁰

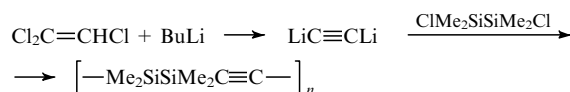

$$X = \text{Br, I;}$$

$$R = \text{NH}_2, \text{NMe}_2, \text{OH}$$

Полимеры, содержащие в основной цепи двойные связи $C=C$ и ариленовые фрагменты, получены гидросилированием диорганилдистинилсиланов 1,4-бис(диметилсил)бензолом⁴¹ и 1,4-бис(диметилсил)тетралином,⁴² а также гидросилированием 1,4-бис(диметилдистинилсил)бензола 9,10-бис(диметилсил)дигидроантраценом.⁴³

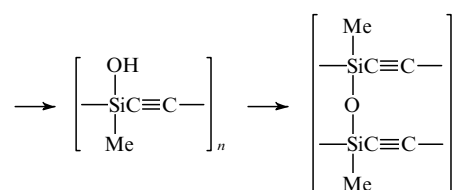
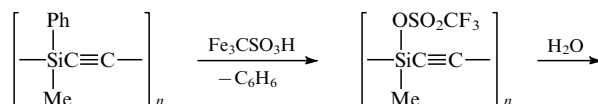


5. Полимеры, содержащие группы $C \equiv C$ и $(R_2Si)_n$

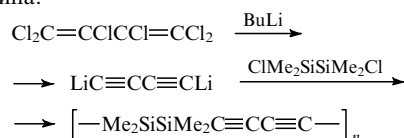
Полимеры с тройными связями и дисиланильными фрагментами в основной цепи синтезированы из дилийтиацетилена и 1,2-дихлортетраметилдисилана.^{44, 45}



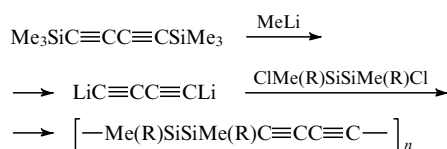
Аналогично получены и полисилэтины.^{44, 45} На основе этих полимеров приготовлены волокна, которые после обработки их парами F_3CSO_3H и последующего омыления или УФ-облучения сшивались без изменения формы. Последующее нагревание их до $1300^\circ C$ привело к волокнам из карбида кремния.^{44, 45}



Таким же путем из дилитийдиацетилена и 1,2-дихлортетраметилдисилана синтезированы полимеры ряда бутадиена.^{46, 47}

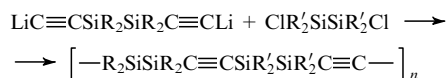


Такие же полимеры получены из бис(триметилсилил)-бутадиина.⁴⁸



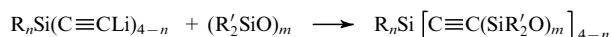
R = Et, Ph

Реакция 1,2-бис(литийэтинил)тетраалкилдисиланов с 1,2-дихлортетраалкилдисиланами приводит к полимерам, содержащим у атомов кремния метильные и бутильные радикалы.⁴⁹

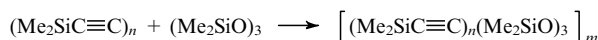


R, R' = Me, Bu

Наконец, полимеры, содержащие кроме тройных связей C≡C группировки R₂SiO, синтезированы из бис(литийэтинил)диалкилдисиланов и циклодиалкилсилоксанов.⁵⁰

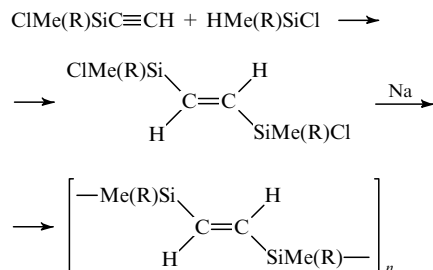


Полимеры этого типа также образуются из перметилциклосилэтинов (Me₂SiC≡C)_n с n = 5, 6 (см. гл. III) и гексаметилциклотрисилоксана в присутствии BuLi, MeLi, Ph₂Si(OLi)₂, Me₂Si(C≡CLi)₂ и Ph₂Si(C≡CLi)₂ в качестве катализаторов.⁵¹



Полимеры, полученные из 1,4-диэтинилбензола и 1,2-диметил-1,2-дифенилдихлордисиана, рекомендованы в качестве фото- и радиационно-чувствительных материалов.⁵²

Реакция (E)-1,2-бис(диорганилхлорсил)этиленов с металлическим натрием в бензоле приводит к полимерам, одновременно содержащим фрагменты CH=CH и R₂SiSiR₂.⁵³



R = Me, Ph

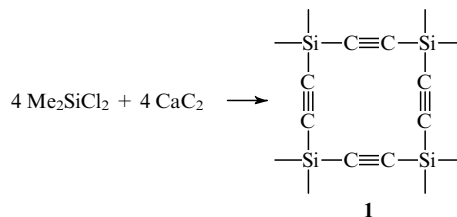
III. Макроциклические полиненасыщенные кремнеуглеводороды

1. Циклосилэтины

Циклические полиацетиленовые кремнеуглеводороды, построенные из чередующихся группировок –R₂SiC≡C– и отвечающие общей формуле (R₂SiC≡C)_n, предложено называть циклосилэтинами.¹¹ Соединения этого типа, в которых фрагменты R₂SiC≡C отличаются замещением у атома кремния, приходится называть по весьма громоздкой оксо-аза-номенклатуре. Например, макроцикл (Me₂SiC≡C)₄ — октаметилциклотетрасилэтином, а [Me₂SiC≡CSiMe(CH=CH₂)C≡C]₂ — 1,4,4,7,10,10-гексаметил-1,7-дивинил-1,4,7,10-тетрасилациклододека-2,5,8,11-тетраином.

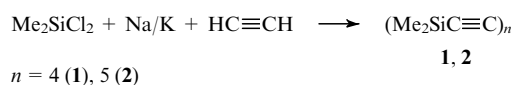
Первый макроциклический (12-членный) кремнеуглеводород, построенный из четырех чередующихся фрагментов Me₂SiC≡C — 1,1,4,4,7,7,10,10-октаметил-1,4,7,10-тетрасилациклододека-2,5,8,11-тетраин или октаметилциклотетрасилэтин (1) — синтезирован Воронковым и Павловым⁵⁴ в 1973 г.

реакцией диметилдихлорсилана с карбидом кальция в расплавленной эвтектической смеси LiCl–KCl при 400°C.[†]

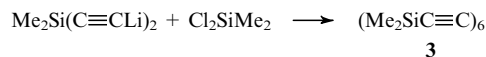


В литературе⁵⁵ было отмечено большое значение данной работы.

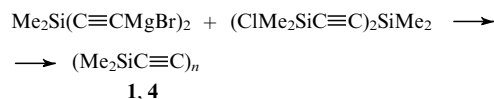
Позднее этот кремнеуглеводород, а также декаметилциклопентасилэтин (2) были получены взаимодействием сплава калия и натрия с ацетиленом и диметилдихлорсиланом в среде ТГФ.^{56, 57}



Реакция диметилбис(литийэтинил)силана с диметилдихлорсиланом дает додекаметилциклогексасилэтин (3).⁵⁸

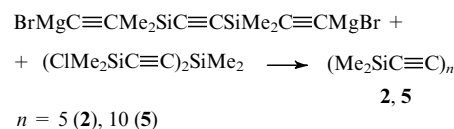


Гомологический ряд перметилциклосилэтинов (Me₂SiC≡C)_n, n = 4 ÷ 10 синтезирован Воронковым и Ярошем.^{59, 60} Так, реакцией диметилбис(броммагнийэтинил)силана (ДМЭС) с диметилбис(диметилхлорсил)этинилсиланом (ДМХС) получены октаметилциклотетрасилэтин (1) и гексадекаметилциклооктасилэтин (4).^{59, 60}

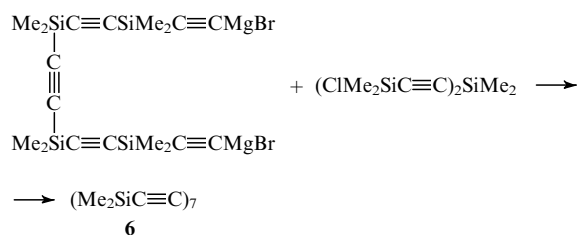


n = 4 (1), 8 (4)

Аналогично взаимодействие бис(броммагнийэтинилдиметилсил)ацетилена (БЭСА) с диметилбис(диметилхлорсил)этинилсиланом дает декаметилциклопентасилэтин (2) и эйкозаметилциклодекасилэтин (5).^{59, 60}

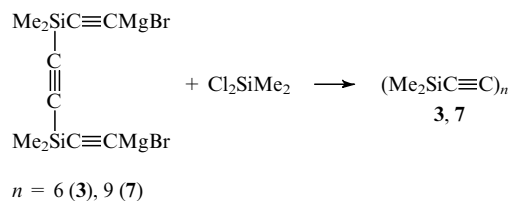


Реакция бис(броммагнийэтинилдиметилсил)этинилдиметилсил)ацетилена (ДБЭС) с ДМХС привела к тетрадекаметилциклопентасилэтину (6).^{59, 60}

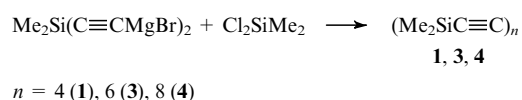


[†] В этой и ряде последующих структурных формул метильные радикалы, обрамляющие макроциклический остов, не указываются, а обозначаются лишь валентными связями.

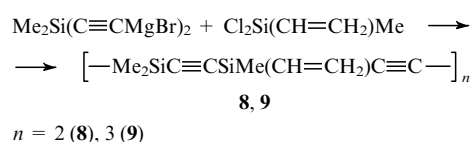
Взаимодействием БЭСА с Me_2SiCl_2 синтезированы додекаметилциклогексасилэтин (3) и октадекаметилциклононасилэтин (7).⁶⁰



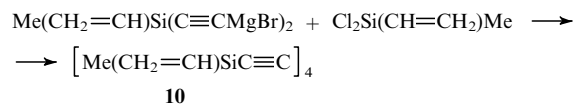
Из продуктов реакции ДМЭС с Me_2SiCl_2 удалось выделить октаметилциклотетрасилэтин (1), додекаметилциклогексасилэтин (3) и гексадекаметилциклооктасилэтин (4).^{59, 60}



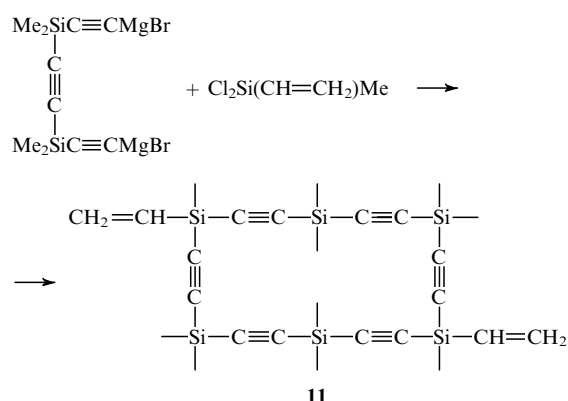
Воронковым и Ярошем^{59, 60} синтезированы также циклосилэтины, содержащие у некоторых атомов кремния помимо метильных групп заместители H , $\text{CH}=\text{CH}_2$, $(E)\text{-CH}=\text{CHSiMe}_3$ и $\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$. Так, взаимодействием ДМЭС с метил(винил)дихлорсиланом получены циклосилэтины 8 и 9.^{59, 60}



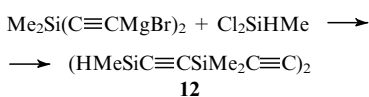
Реакцией метил(винил)сиб(броммагнийэтинил)силана с метил(винил)дихлорсиланом синтезирован 1,4,7,10-тетраметил-1,4,7,10-тетравинил-1,4,7,10-тетрасилациклододека-2,5,8,11-тетраин (10).^{59, 60}



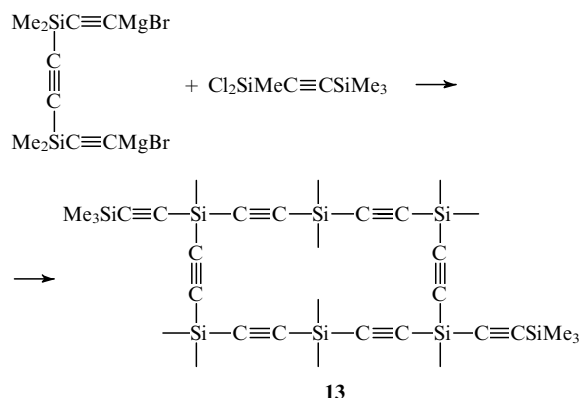
Взаимодействие БЭСА с метил(винил)дихлорсиланом привело к 1,4,4,7,10,13,13,16-декаметил-1,10-дивинил-1,4,7,10,13,16-гексасилациклооктадека-2,5,8,11,14,17-гексаину (11).^{59, 60}



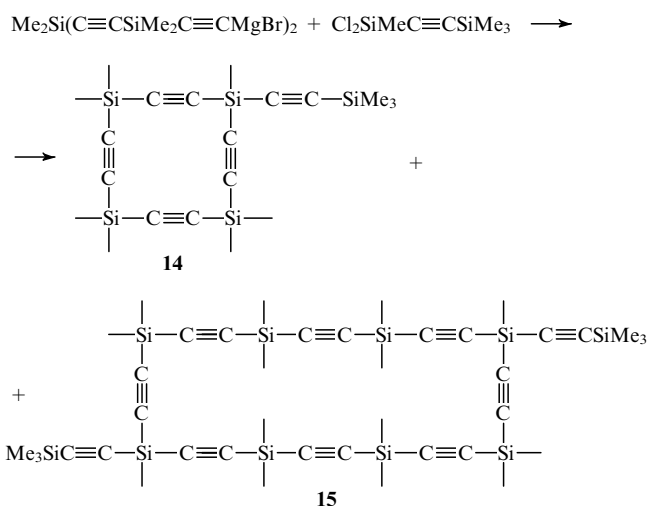
В результате реакции ДМЭС с MeHSiCl_2 выделен 1,4,4,7,10,10-гексаметил-1,7-дигидро-1,4,7,10-тетрасилациклододека-2,5,8,11-тетраин (12).^{59, 60}



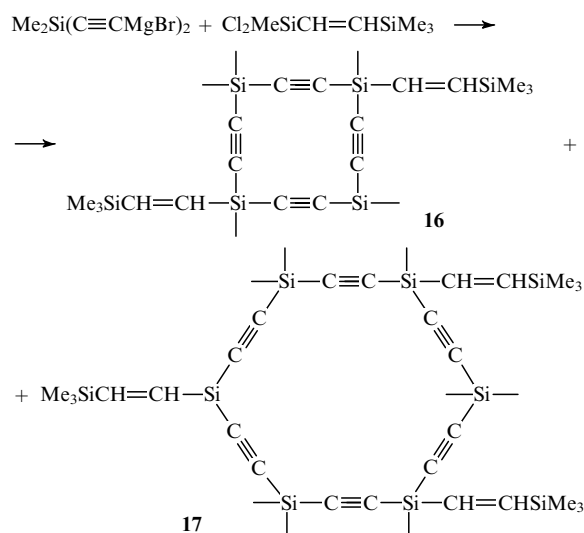
Взаимодействие БЭСА с метил(триметилсилилэтинил)дихлорсиланом (ТМСА) в тех же условиях дает дизамещенный 18-звенный макроцикл 13.⁶¹



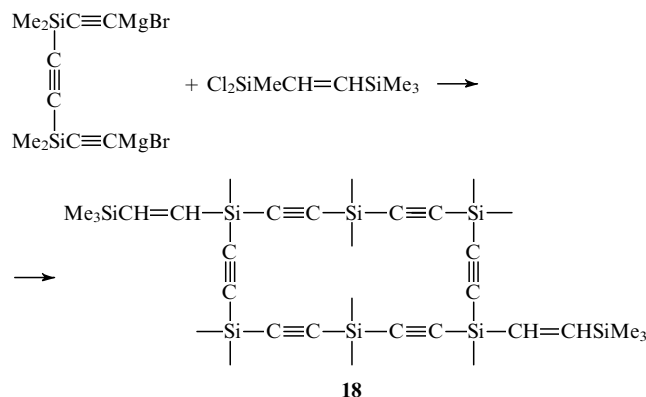
Аналогично реагирует диметилбис[(броммагнийэтинил)диметилсилил]этинилсилан (ДМДС) с $\text{Cl}_2\text{SiMe}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$, образуя замещенные макроциклические ацетиленовые кремнеуглеводороды — гептаметилпроизводное 1-(триметилсилилэтинил)-1,4,7,10-тетрасилациклододека-2,5,8,11-тетраина (14) и тетрадекаметилпроизводное 1,13-бис(триметилсилилэтинил)-1,4,7,10,13,16,19,22-октасилациклотетракоза-2,5,8,11,14,17,20,23-октаина (15).⁶¹



При взаимодействии ДМЭС с (E) -2-триметилсилилвинилметилдихлорсиланом (ЕТМС) получены циклосилэтины 16 и 17.⁶²



Аналогом **13** является соединение **18** — продукт реакции БЭСА с ЕТМС.⁶²



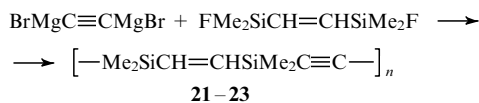
В свою очередь, взаимодействием ДМДС с ЕТМС синтезированы аналоги **14** и **15** — гептаметилпроизводное 1-[(*E*)-2-триметилсиллилвинил]-1,4,7,10-тетрасилациклододека-2,5,8,11-тетраина (**19**) и тетрадекаметилпроизводное 1,13-бис[(*E*)-2-триметилсиллилвинил]-1,4,7,10,13,16,19,22-октасилациклотетракоза-2,5,8,11,14,17,20,23-октаина (**20**) (схема 1).⁶²

Соединения **1–20** получены в условиях высокого разбавления в среде ТГФ и выделены фракционированной ректификацией или сублимацией в высоком вакууме (10^{-4} – 10^{-5} Торр). Их выходы невелики и составляют 4–13%.

2. Макроциклы, одновременно содержащие тройные и двойные связи

Методами тонкого кремнеорганического синтеза Воронков и Ярош^{63–69} синтезировали ряд полиненасыщенных макроциклических кремнеуглеводородов, одновременно содержащих тройные и двойные связи с различным числом и порядком чередования (кремнеуглеводороды **21–42**). В их число также входят соединения, содержащие экзоциклические непредельные группы (**37–42**).^{67–69}

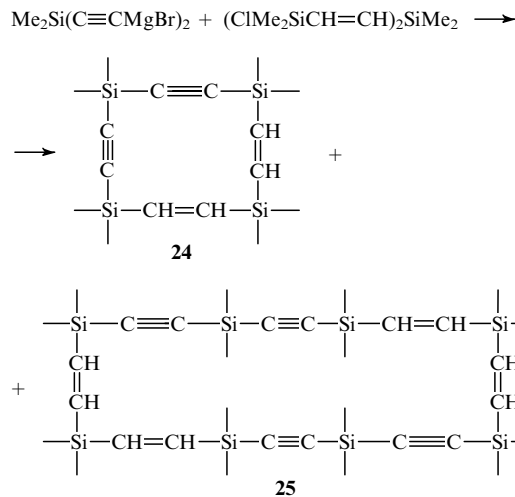
Взаимодействием реактива Иочича с (*E*)-1,2-бис(диметилфторсиллил)этиленом ((*E*)-ФСЭ) получены 12-, 18- и



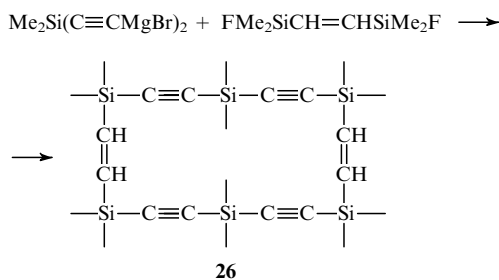
$n = 2$ (**21**), 3 (**22**), 4 (**23**)

24-членные макрогетероциклы **21–23** с чередующимися двойными и тройными связями.^{63, 64}

Макроциклические кремнеуглеводороды **24** и **25** с чередующимися двойными и тройными связями синтезированы реакцией ДМЭС с (*E,E*)-бис(2-диметилхлорсиллилвинил)диметилсианом (БХЭС).^{63, 64}



При взаимодействии ДМЭС с (*E*)-ФСЭ выделен 1,1,4,4,7,7,10,10,13,13,16,16-додекаметил-1,4,7,10,13,16-гексасилациклооктадека-2,11-диен-5,8,14,17-тетраин (**26**).^{64, 65}



Аналогично из бис(броммагнийэтинилдиметилсил)ацетилена и (*E*)-ФСЭ синтезированы полиненасыщенные макроциклы **27** и **28**.^{64, 65}

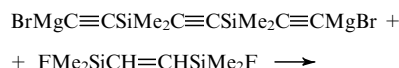
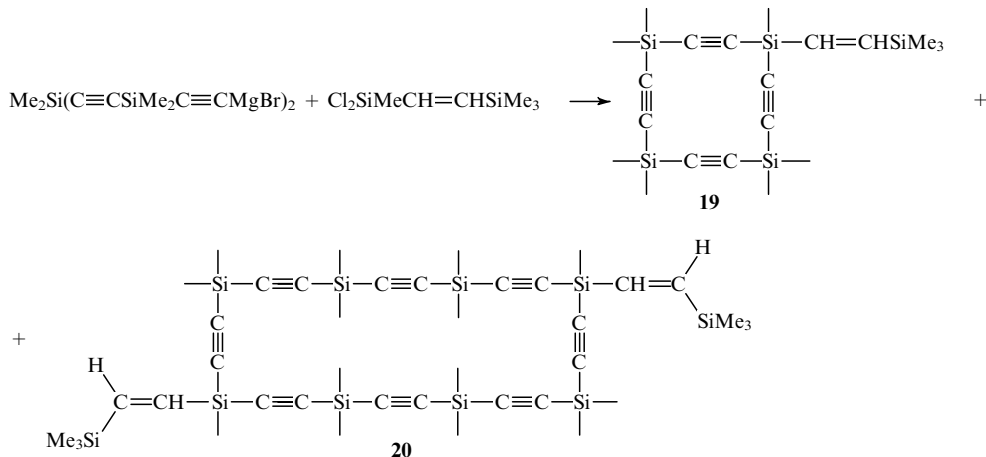
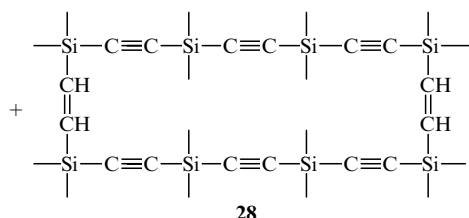
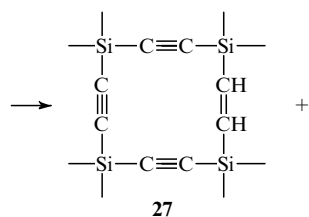
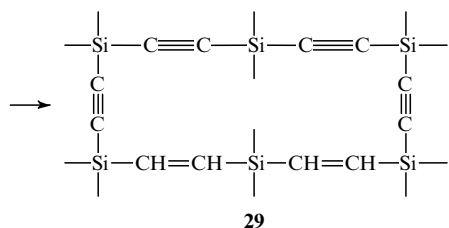


Схема 1

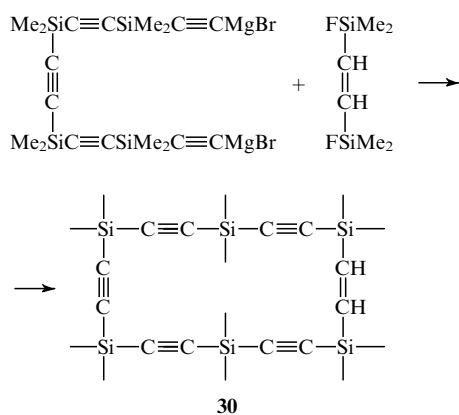




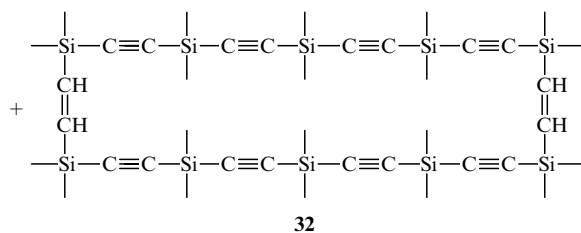
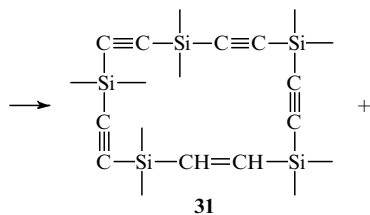
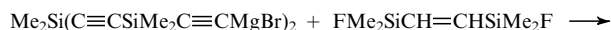
Взаимодействие ДМДС с БХЭС привело к додекаметилпроизводному 1,4,7,10,13,16-гексасилациклооктадека-2,5-диен-8,11,14,17-тетраина (29).^{64, 65}



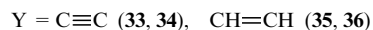
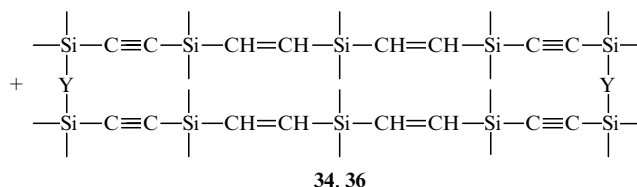
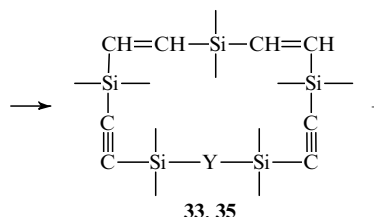
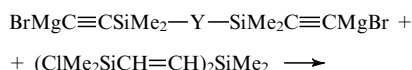
Продуктом реакции ДБЭС с (E)-ФСЭ является 1,1,4,4,7,7,10,10,13,13,16,16-додекаметил-1,4,7,10,13,16-гексасилациклооктадека-2-ен-5,8,11,14,17-пентаин (30).^{64, 65}



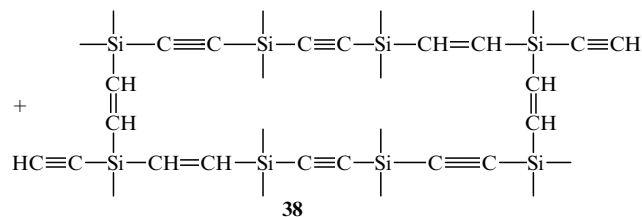
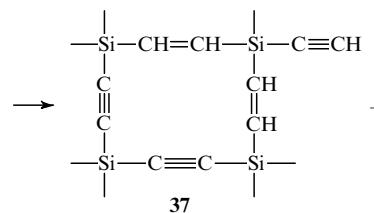
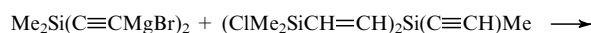
Взаимодействие ДМДС с ЕФСЭ дает макроциклы 31 и 32.^{64, 66}



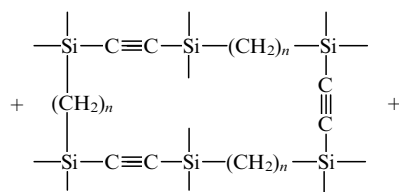
Аналогично реакцией бис(броммагнийэтинилдиметилсилил)ацетилена или (E)-1,2-бис(броммагнийэтинилдиметилсилил)этилена с БХЭС получены высоконасыщенные циклические системы 33–36.^{64, 66}



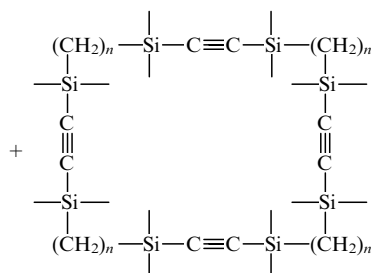
При конденсации ДМЭС с (E,E)-бис-(2-диметилхлорсилвинил)метилэтинилсианом (БХЭЭС) образуются гептаметилпроизводное 1-этинил-1,4,7,10-тетрасилациклододека-2,11-диен-5,8-диина (37) и тетрадекаметилпроизводное 1,13-диэтинил-1,4,7,10,13,16,19,22-октасилациклотетракоза-2,11,14,23-тетраен-5,8,17,20-тетраина (38), содержащие экзоциклические группы $\text{HC}\equiv\text{C}$.⁶⁷



Аналогично при взаимодействии ДМДС с (E)-1-диметилфторсил-2-метил(этинил)фторсилэтиленом получен 1,4,4,7,7,10,10,13,13-нонаметил-1-этинил-1,4,7,10,13-пентасилациклопентадека-2-ен-5,8,11,14-тетраин (39).⁶⁸



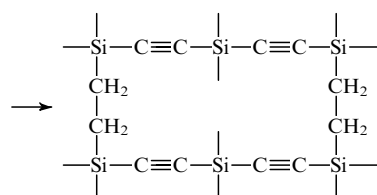
52, 53

 $n = 1$ (52), 2 (53)

54, 55

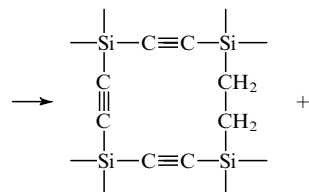
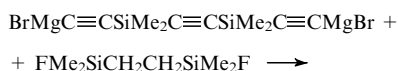
 $n = 1$ (54), 2 (55)

В то же время реакцией ДМЭС с 1,2-бис(диметилфторсилил)этаном синтезирован 18-членный 1,1,4,4,7,7,10,10,13,13,16,16-додекамethyl-1,4,10,13,16-гексасилациклооктадека-2,5,11,14-тетраин (56).^{64, 74, 75}

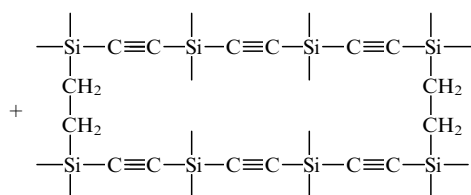


56

Аналогично реакция БЭСА с 1,2-бис(диметилфторсилил)этаном привела к макроциклам — октаметилпроизводному 1,4,7,10-тетрасилациклододека-2,5,8-триина (57) и гексадекамethylпроизводному 1,4,7,10,13,16,19,22-октасилациклотетракоза-2,5,8,14,17,20-гексаина (58).^{63, 64}



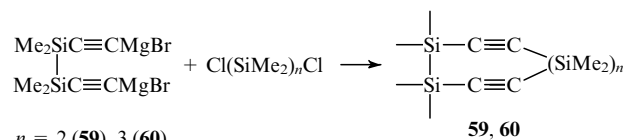
57



58

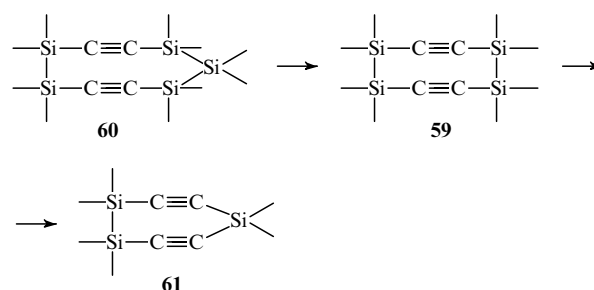
5. Макроциклы, содержащие фрагменты $(\text{SiR}_2)_n$, $n = 2, 3$

Первые циклические и макроциклические полиненасыщенные кремнеуглероды, одновременно содержащие группировки $\text{C}\equiv\text{C}$ и $(\text{SiR}_2)_n$, где $n = 2, 3$, синтезированы в 1983 г. Сакураи^{76–78} реакцией 1,2-бис(броммагнийэтинил)тетраметилдисиана с 1,2-дихлортетраметилдисианом и 1,3-дихлоргексаметилтрисианом.

 $n = 2$ (59), 3 (60)

59, 60

При нагревании кремнеуглерода 60 до 680°C в инертной атмосфере происходит выброс диметилсилилена с образованием соединения 59, которые этим же путем превращаются в 1,1,2,2,5,5-гексаметил-1,2,5-трисилациклопента-3,6-диин (61).⁷⁷



60

59

61

Позднее были синтезированы аналогичные циклические кремнеуглероды с этильными, бутильными, гексильными и фенильными радикалами.^{78–81}



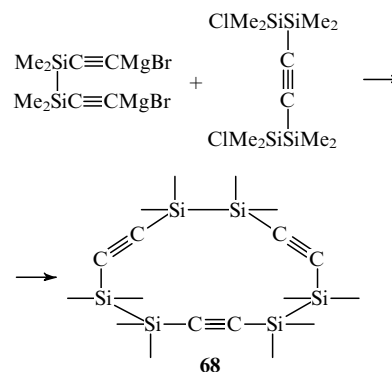
62–67

$\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ (62); $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Bu}$ (63); $\text{R} = \text{R}' = \text{Bu}$ (64);

$\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Et}$ (65); $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{13}$ (66);

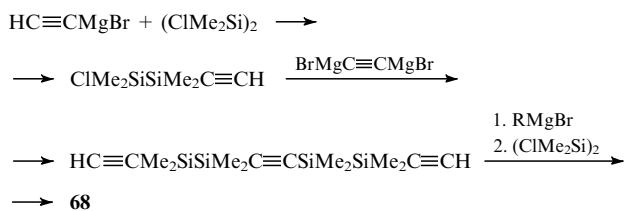
$\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Ph}$ (67)

Взаимодействие 1,2-бис(броммагнийэтинил)тетраметилдисиана с бис(2-хлортетраметилдисианил)ацетиленом привело к 1,1,2,2,5,5,6,6,9,9,10,10-додекамethyl-1,2,5,6,9,10-гексасилациклододека-3,7,11-триину (68).⁸²

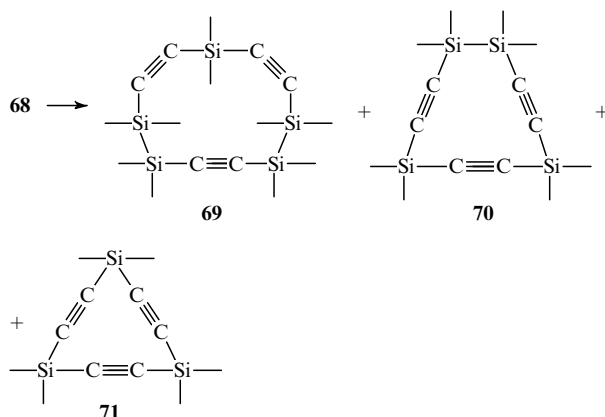


68

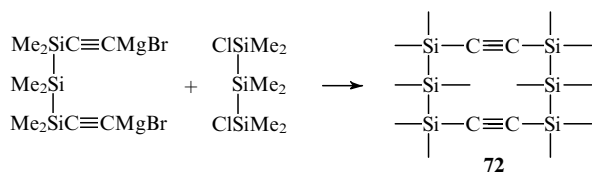
Это же соединение получено по следующей схеме:⁸³



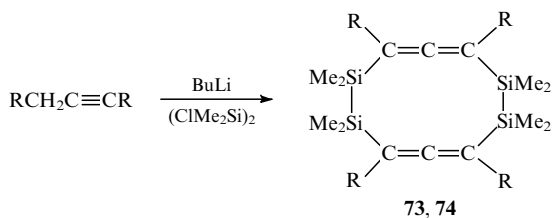
При нагревании **68** до 540°C получается смесь соединений **69–71** с выходами 8, 27 и 11% соответственно. В то же время при нагревании **68** до 690°C образуется только **71** с выходом 68%.⁸³



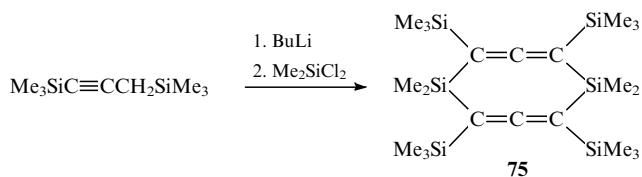
1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8-Додекамethyl-1,2,3,6,7,8-гексасила-циклододека-4,9-диин (**72**) получен реакцией 1,3-бис(бром-магнийэтинил)гексаметилтрисилана с 1,3-дихлоргексаметилтрисилоном.^{82, 84, 85}



Реакция 1,3-дифенилпропина или 1,3-бис(триметилсил)пропина с бутиллитием и 1,2-дихлортетраметилдисилоном или диметилдихлорсиланом приводит к соответствующим алленовым кремнеуглеводородам (**73–75**).^{86, 87}

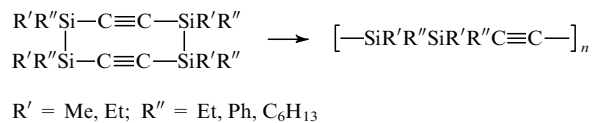


R = Ph (**73**), Me₃Si (**74**)



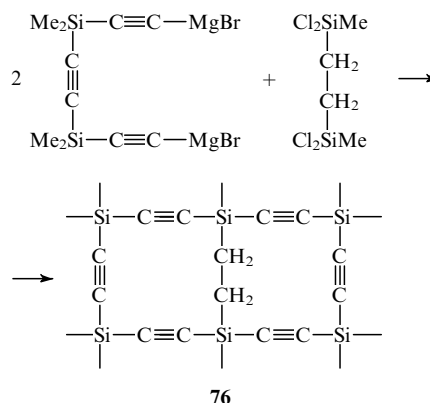
Ишикава с соавт.^{88, 89} показали, что 1,2,5,6-тетрасила-циклоокта-3,7-диины при нагревании до 230°C или при обработке каталитическим количеством бутиллития^{81, 88}

претерпевают раскрытие цикла с образованием полимерных соединений:

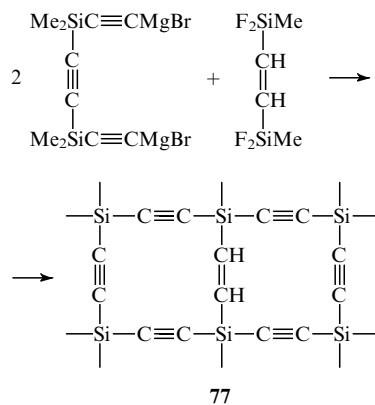


6. Би-, трициклические и спироновые системы

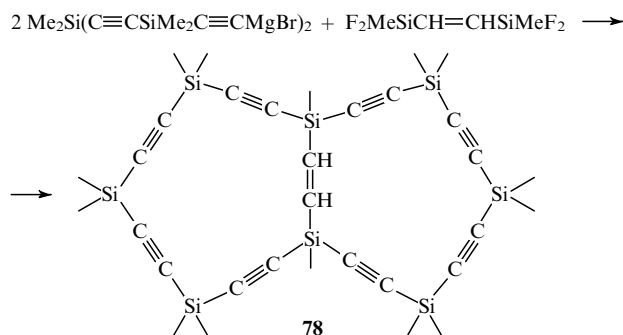
Методом тонкого металлоорганического синтеза получены би-, три- и спиромакроциклические высоконасыщенные кремнеуглеводороды. Так, в 1988 г. был получен^{64, 90} первый кремнеуглеводород этого типа — 1,4,4,7,7,10,13,13,16,16-декамethyl-1,4,7,10,13,16-гексасилабицикло[8',8',2']эйкоза-2,5,8,11,14,17-гексаин (**76**) взаимодействием БЭСА с 1,2-бис-(метилхлорсил)этаном (БХСЭ).



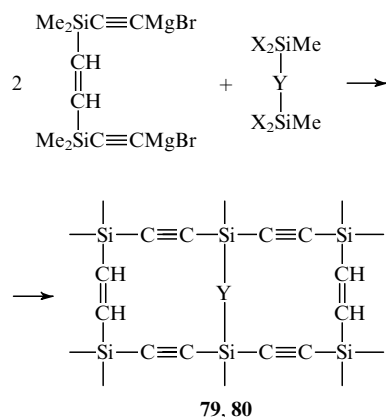
Аналогично из БЭСА и (E)-1,2-бис(метилдифторсил)этилена (ДФСЭ) синтезирован бицикл **77**.^{64, 65}



Точно также в результате реакции ДМДС с ДФСЭ был получен 1,4,4,7,7,10,10,13,16,16,19,19,22,22-тетрадекамethyl-1,4,7,10,13,16,19,22-октасилабицикло[11',11',2']гексакоза-25-ен-2,5,8,11,14,17,20,23-октаин (**78**).^{64, 65}

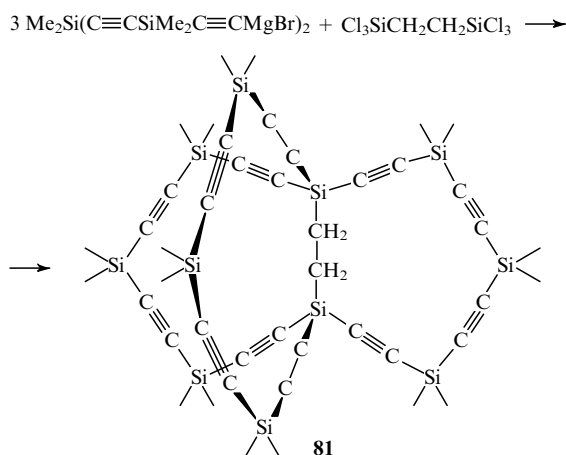


Новые бициклические высоконасыщенные кремнеуглеродороды — декаметилпроизводные 1,4,7,10,13,16-гексасилабицикло[8',8',2']эйкоза-5,14-диен-2,8,11,17-тетраина (**79**) и 1,4,7,10,13,16-гексасилабицикло[8',8',2']эйкоза-5,14,19-триен-2,8,11,17-тетраина (**80**) — синтезированы реакцией (*E*)-бис(броммагнийэтинилдиметилсил)этилена (БЭСЭ) с БХСЭ и ДФСЭ соответственно.⁹¹

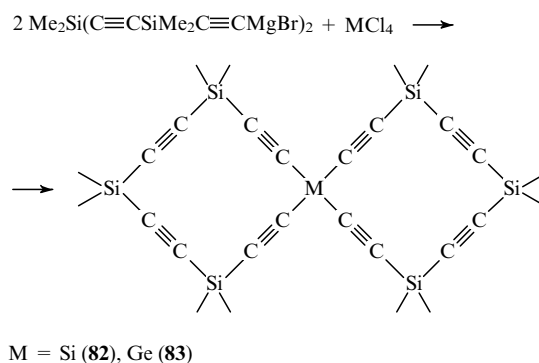


X = F, Cl; Y = CH₂CH₂ (**79**), CH=CH (**80**)

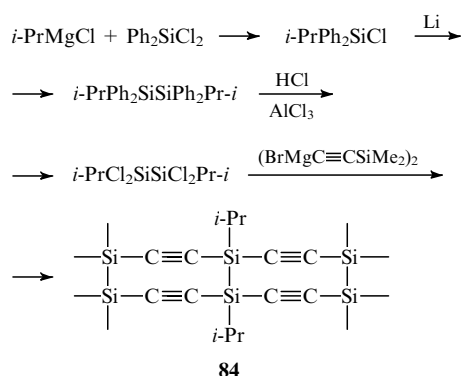
Взаимодействием ДМДС с 1,2-бис(трихлорсил)этаном синтезирован первый и пока единственный макро-трициклический кремнеуглеродород пропеллановой структуры — 3,3,6,6,9,9,15,15,18,18,21,21,27,27,30,30,33,33-октадекаметил-3,6,9,12,15,18,21,24,27,30,33-ундекасилатрицикло-[11',11',11',2']гептатриаконта-1,4,7,10,13,16,19,22,25,28,31,34-додекаин (**81**).⁹²



Наконец, в результате реакции ДМДС с SiCl₄ и GeCl₄ получен первый спиромакроциклический полиацетиленовый кремнеуглеродород — 3,3,6,6,9,9,15,15,18,18,21,21-додекаметил-3,6,9,12,15,18,21-гептаспиро[11',11']трикоза-1,4,7,10,13,16,19,22-октаин (**82**) и его 12-гермааналог **83**.^{60, 93}



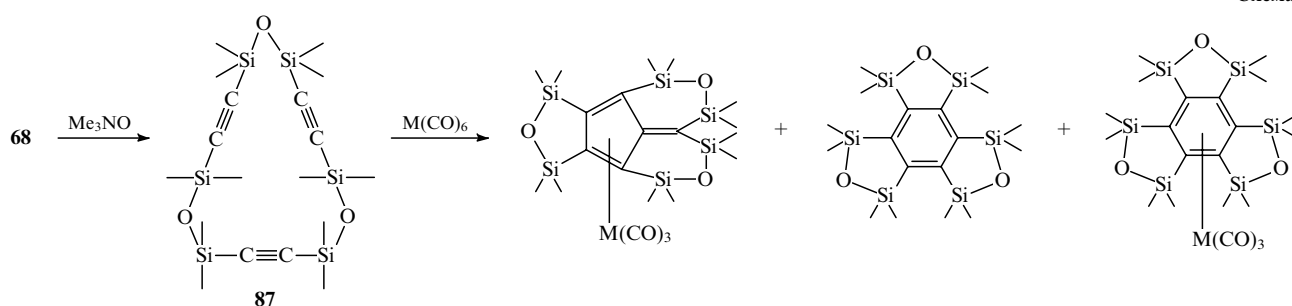
Соединения **5** и **15**, содержащие 10 тройных связей, и соединение **81**, содержащее 12 тройных связей, являются уникальными высоконасыщенными молекулами-рекордсменами. Недавно осуществлен синтез 4,4,5,5,11,11,12,12-октаметил-1,8-диизопропил-1,4,5,8,11,12-гексасилабицикло-[6',6',0']тетрадека-2,6,9,13-тетраина (**84**) — единственного известного бициклического кремнеуглеродорода, содержащего, кроме группировок C≡C, фрагменты Si—Si.⁹⁴



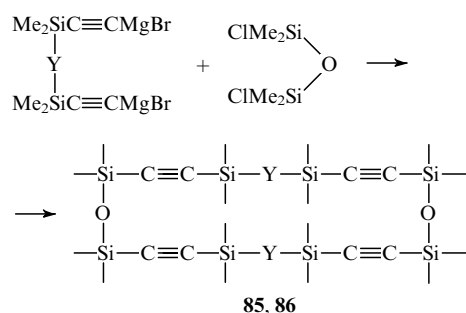
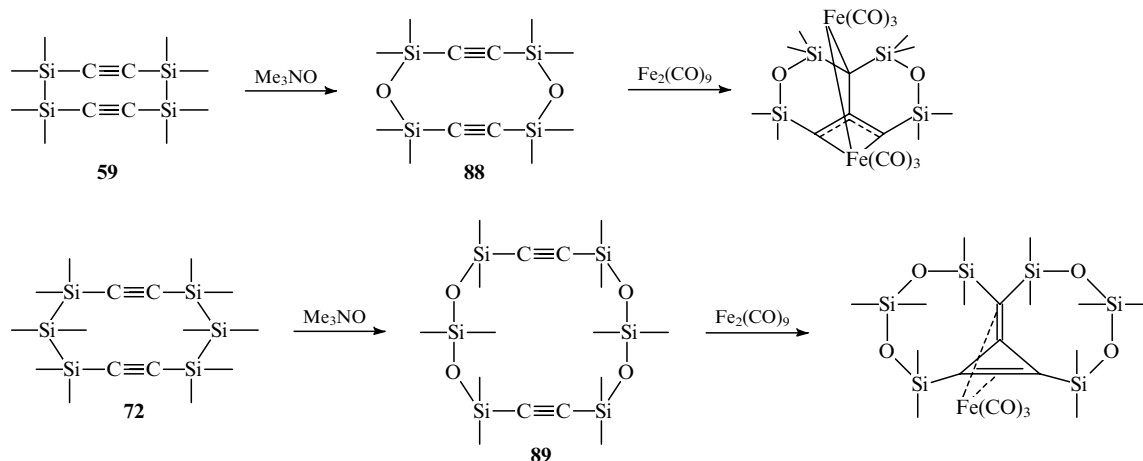
7. Макроциклы, содержащие эндоциклические атомы кислорода

Макроциклические полинасыщенные тетрасилоксаны **85** и **86** получены реакцией БЭСА и БЭСЭ с 1,3-дихлортетраметилдисилоксаном соответственно.^{95, 96}

Схема 2



M = Cr, Mo, W



Y = C≡C (85), (E)-CH=CH (86)

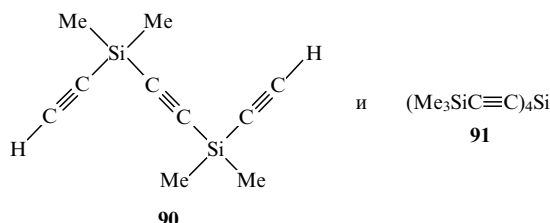
Окисление кремнеуглеводорода **68** триметиламиноксидом приводит к 1,1,4,4,6,6,9,9,11,11,14,14-додекамethyl-1,4,6,9,11,14-гексасила-5,10,15-триоксациклопентадека-2,7,12-триину (**87**). Взаимодействие последнего с гексакарбонилами хрома, молибдена или вольфрама привело к следующим любопытным производным бензола и фульвена (схема 2).⁹⁷

Изучены превращения циклических силоксанов **88** и **89** под действием $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (схема 3).^{84, 85}

IV. Физические свойства

1. Молекулярная структура

Молекулярная структура ряда полиненасыщенных макроциклических кремнеуглеводородов установлена методом рентгеноструктурного анализа. Для лучшего их понимания вначале рассмотрим модельные ациклические структуры:



Молекула **90** является не линейной, а зигзагообразной.⁹⁸ Длины связей $\text{Si}-\text{C}(\text{sp})$ равны 1.832 и 1.834 Å и близки к стандартному расстоянию $\text{Si}-\text{C}(\text{sp})$ 1.837 Å.⁹⁸ Углы $\text{C}(\text{sp})-\text{Si}-\text{C}(\text{sp})$ в этой структуре (106.6°) меньше тетраэдрического. Так как в молекуле **90** отсутствует конформационная напряженность, искажение идеальной тетраэдрической координации атомов кремния обусловлено, скорее всего, стерическим взаимодействием метильных заместителей.

Центральный атом кремния в молекуле **91**, окруженный четырьмя линейными группами $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$, имеет тетраэдрическую конфигурацию.⁹⁹ Длины связей $\text{C}(\text{sp})-\text{C}(\text{sp})$ и $\text{Si}-\text{C}(\text{sp})$ равны соответственно 1.17–1.20 и 1.84–1.871 Å, а угол $\text{Si}-\text{C}(\text{sp})-\text{C}(\text{sp})$ близок к линейному (175–178°).⁹⁹

Циклические молекулы **46** и **88** содержат две тройные связи и имеют конформацию «кресла».¹⁰⁰ Длины связей $\text{Si}-\text{C}(\text{sp})$ и $\text{C}(\text{sp})-\text{C}(\text{sp})$ в них (1.839 и 1.842, 1.215 и 1.216 Å соответственно) практически одинаковы. Среднее значение угла $\text{Si}-\text{C}(\text{sp})-\text{C}(\text{sp})$ равно 175.5°.

Макроциклические молекулы **47–55** отличаются только числом метиленовых групп, разделяющих фрагменты $\text{SiC}\equiv\text{CSi}$.¹⁰¹ В единичной ячейке кристалла **47** содержатся три молекулы (пространственная группа $P1$), из которых одна находится примерно в центре симметрии, а другие — в общих положениях и связаны центром симметрии. Кристаллы **47** содержат два различных конформера — формы «кресла» и «ванны». Длины связей и величины валентных углов в молекулах **46**, **49–51** ($n = 1 \div 4$) приведены в табл. 1. Циклы с четным числом n более напряжены, чем с нечетным. Во всех этих молекулах атомы кремния находятся в одной плоскости. Длины связей $\text{Si}-\text{C}(\text{sp})$ и $\text{C}(\text{sp})-\text{C}(\text{sp})$ в молекуле **62** ($\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$) близки к стандартным величинам (1.838 ÷ 1.848 и 1.182 Å соответственно).⁵⁷ В соединении **67** ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Ph}$) в кристалле реализуются два конформера — с *цис-транс*- и *транс-транс*-конфигурациями.⁸¹ Восьмичленное кольцо первого конформера является плоским в пределах ± 0.5 Å и имеет центр симметрии. В первом конформере фенильные группы находятся в *транс*-положении друг к другу у каждой связи $\text{Si}-\text{Si}$ и в *цис*-положении к каждому фрагменту $\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}$. Во втором конформере фенильные группы у атома кремния в группировках $\text{Si}-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}$ находятся в *транс*-положениях. Восьмичленное кольцо в нем изогнуто (максимальное отклонение от среднеквадратичной плоскости — 0.27 Å).⁸¹

Макроциклические молекулы с общей формулой $(\text{Me}_2\text{SiC}\equiv\text{C})_n$, $n = 4 \div 6$ (**1–3**) имеют разные конформации цикла.^{57, 102} Молекула **1** ($n = 4$) — представляет собой 12-членное кольцо с плоскоквадратной структурой (симметрия D_{4h}).⁵⁷ Углы $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{Si}-\text{C}(\text{sp}^3)$ больше тетраэдрического (110.7, 112.6°), а углы $\text{C}(\text{sp})-\text{Si}-\text{C}(\text{sp})$ (102.96, 103.77°) — меньше. Тройные связи изогнуты наружу из-за напряженности цикла. Соединение **2** ($n = 5$) — неплоский цикл с конформацией конверта.⁵⁷ Тройные связи в ней слегка смещены внутрь кольца. Как и в молекуле **1**, валентные углы $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{Si}-\text{C}(\text{sp}^3)$ больше тетраэдрического (111.4–113.5°), а $\text{C}(\text{sp})\text{Si}-\text{C}(\text{sp})$ — меньше (104.73–106.83°). Молекула **3** ($n = 6$) имеет конформацию «кресла».¹⁰² Длины связей $\text{C}(\text{sp})-\text{C}(\text{sp})$ в молекулах **1–3** равны 1.205 ÷ 1.209, 1.210 ÷ 1.220 и 1.218 ÷ 1.222 Å при $n = 4, 5, 6$ соответственно, т.е. возрастают с увеличением размера цикла, и они больше,

Таблица 1. Значения длин связей (Å) и валентных углов (град) в молекулах соединений **46**, **49**–**51**¹⁰¹

Соединение	<i>n</i>	Si–C(<i>sp</i>)	Si–C(<i>sp</i> ²)	Si–C(<i>sp</i> ³)	C≡C	Si–C(<i>sp</i>)–C(<i>sp</i>)
46	1	1.867	1.872	1.842	1.216	176.9
49	2	1.866	1.879	1.844	1.213	173.7
50	3	1.862	1.877	1.851	1.216	179.5
51	4	1.867	1.877	1.843	1.220	178.1

чем в их С-аналогах (1.18–1.19 Å), что, очевидно, обусловлено их электронным взаимодействием с атомом кремния.

Длины связей Si–C(*sp*) (1.808 ÷ 1.829 Å), (1.818 ÷ 1.847 Å) в молекуле **27** короче,¹⁰³ чем в 1,1,4,4,7,7,10,10-октаметил-1,4,7,10-тетрасилациклододека-2,8-дине (**47**),¹⁰¹ но примерно такие же, как в соединении **2**.⁵⁷

У молекулы **56** в кристалле симметрия *C_i*, хотя ее собственная симметрия *C_{2h}*. Этот 18-членный макрогетероцикл имеет общую конформацию «кресла» и является в целом жестким. Среднее расстояние Si–C(*sp*) (1.850 Å) мало отличается от среднего расстояния Si–C(*sp*³) (1.857 Å), по-видимому, из-за неучета поправок на тепловые движения атомов (особенно метильных групп). Длина тройной связи (1.201 ÷ 1.207 Å) имеет обычное значение. Молекулы **56** в кристалле образуют стопки, наружные поверхности которых построены из фрагментов Si–C≡C–Si.⁷⁵

Особенностью макроциклических кремнеуглеводородов с эндоциклическими группировками Si–C≡C–Si и Si–CH=CH–Si является склонность к разупорядочению кристаллической структуры.^{95, 103, 104} Это часто обусловлено очень высокой гибкостью их в сочетании со значительной рыхлостью кристаллической структуры — следствием неучастия эндоциклических связей –C≡C– и –CH=CH– в межмолекулярных контактах, что приводит к сосуществованию в кристалле двух или более конформеров различной ориентации.^{75, 95}

Структура молекулы **85** с эндоциклическими группировками Si–O–Si (две) и Si–C≡C–Si (шесть), является упорядоченной.⁹⁵ Молекула **86** отличается от близкой ей по строению молекулы **85** наличием вместо двух групп C≡C группировок CH=CH (см.⁹⁶). Длины связей Si–O (1.630 Å) в молекуле **85** больше, чем в **86** (1.605 Å), что обусловлено большей напряженностью молекулы **85**. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению валентного угла Si–O–Si в **85** (148.9°) по сравнению с **86** (156.9°). Остальные длины связей и валентные углы в структуре **85** близки к наблюдаемым в молекуле **86** (длина связей Si–C(*sp*) составляют 1.839 и 1.834 Å соответственно).

Общая конфигурация бициклической молекулы **78** («бабочка»), обусловленная прежде всего тетраэдрическим валентным окружением «мостиковых» атомов Si, наиболее компактна.¹⁰⁴ *транс*-Строение мостика Si–CH=CH–Si нарушает симметрию этой молекулы. Разупорядоченность сравнительно невелика и связана с присутствием двух энантиомеров в каждой кристаллографической позиции. В упорядоченных фрагментах молекулы **78** длины связей и валентные углы имеют обычные значения. Так, среднее расстояние Si–C(*sp*) совпадает с наблюдаемым значением в других кремнеуглеводородах.¹⁰¹ Подобный тип разупорядоченности обнаружен и в кристаллах макроциклов **24**, **27**, **49** и **54** с четырьмя атомами кремния в цикле и несимметричным распределением группировок C≡C, CH=CH и CH₂–CH₂ (см.¹⁰³).

Структуру **31** можно рассматривать как один из конденсированных гетероциклов молекулы **78**.¹⁰³ Макроцикл **31** с пятью атомами кремния находится в кристалле в виде трех конформеров, что проявляется в сильной разупорядочен-

ности структуры. Все три конформера этого гетероцикла имеют фактически одинаковую, почти симметричную конфигурацию «большого конверта».

2. Температуры плавления

Температуры плавления циклодиметилсилэтинов (Me₂SiC≡C)_{*n*} (*n* = 3 ÷ 10) превышают 140°C и сильно осциллируют с изменением размера кольца. При этом соединения с четным значением *n* имеют более высокие температуры плавления (максимальная при *n* = 6). Среди соединений с нечетным числом *n* минимальная температура плавления наблюдается при *n* = 3 (рисунок).^{59, 60, 83} Аналогичная закономерность проявляется в случае первых трех известных аналогов этих соединений, содержащих одну двойную связь (Me₂SiC≡C)_{*n*}–1 (Me₂SiCH=CH), температура плавления 228, 198 и 257°C для *n* = 4, 5, 6 соответственно;^{64–66} а также циклодиметилсилэтинов ((Me₂SiCH=CH)_{*n*}, температура плавления 158, 110 и 230°C для *n* = 4, 5, 6 соответственно).⁷¹

Замена метильных групп в полиненасыщенных макроциклических кремнеуглеводородах такими заместителями как H, C₂H₅, CH=CH₂, C≡CH, CH=CHSiMe₃ и C≡CSiMe₃, приводящая к понижению симметрии кольца, уменьшает температуру плавления.^{59–62} К понижению температуры плавления также приводит уменьшение ненасыщенности макроцикла.

Би- и трициклические, а также спироциклические полиненасыщенные кремнеуглеводороды отличаются от моноциклических более высокими температурами плавления (табл. 2). Для них также наблюдается понижение температуры плавления с уменьшением ненасыщенности.

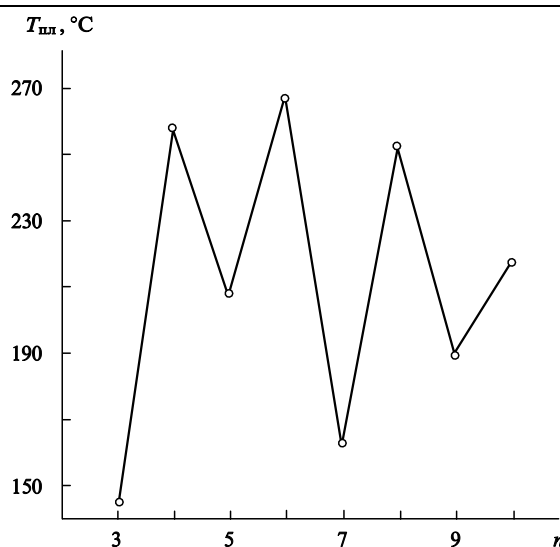


Рисунок. Температуры плавления циклодиметилсилэтинов (Me₂SiC≡C)_{*n*}, *n* = 3 ÷ 10 (см.^{59, 60, 83})

Таблица 2. Температуры плавления би-, три- и спироциклических макроциклов^{61, 65, 66, 90–92}

Соединение	Циклическая система	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Соединение	Циклическая система	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
76	Бицикл	277	80	Бицикл	274
77	»	305	81	Трицикл	269
78	»	280	82	Спиран	293
79	»	255	83	»	299

3. Спектры ЯМР

Химические сдвиги протонов метильных групп у атома кремния в полиненасыщенных макроциклических кремнеуглеводородах определяются природой соседних эндоциклических связей и практически не зависят от размера макроцикла (табл. 3).

Химические сдвиги протонов эндоциклических групп $\text{CH}=\text{CH}$ и CH_2-CH_2 имеют обычные значения для ациклических группировок $\text{SiCH}=\text{CHSi}$ и $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ — 6.00–7.10 и 0.62 м.д. соответственно.

Напротив, в спектрах ЯМР ^{13}C химические сдвиги С-атомов метильных групп определяются как размером цикла, так и природой соседних связей. С увеличением размеров макроцикла сигнал ^{13}C в Me_2Si смещается в слабое поле. Так, в спектрах ЯМР циклодиметилсилэтинов **1**, **2** и **3** ($n = 4 \div 6$) химический сдвиг ^{13}C в Me_2Si изменяется в следующем порядке: $-0.80 \div -0.69$, $0.12 \div 0.15$ и $0.62 \div 0.87$ м.д. соответственно.^{59, 60}

В спектре ЯМР фрагмента $\text{Me}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{C}\equiv)_2$ сигнал метильного углерода смещается в сильное поле ($\delta = -2.10 \div -2.21$ м.д.).^{59, 60} Еще сильнее происходит смещение сигнала метильного атома углерода во фрагментах $\text{Me}(\text{H})\text{Si}(\text{C}\equiv)_2$ ($\delta = -3.89$ м.д.)^{59, 60} и $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH})_2$ ($\delta = -3.37 \div -3.80$ м.д.).^{63, 65} Для фрагмента $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv)(\text{CH}=\text{CH})$ химический сдвиг $^{13}\text{C}(sp^3)$ равен $-2.43 \div -2.57$ м.д., а для $\text{Me}(\text{HC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{C}\equiv)(\text{CH}=\text{CH})$ — $-4.01 \div -4.90$ м.д. в зависимости от размера цикла. Химический сдвиг ^{13}C -углерода $-\text{CH}_2-$ в эндоциклическом фрагменте $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2)(\text{C}\equiv)$ равен 8.10 м.д.^{63, 75}

Химические сдвиги С(sp)-атомов в эндоциклическом фрагменте $\text{SiC}\equiv\text{CSi}$ находятся в пределах 105.1–117.2 м.д. ($\delta^{13}\text{C}$ в $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ 113.02 м.д.¹⁰⁵). Для экзоциклических этинильных групп, связанных с атомом кремния, химический сдвиг ^{13}C имеет следующие значения: 84.60–86.30 м.д. ($\text{C}\equiv$) и 95.51–95.76 м.д. ($\equiv\text{CH}$).

В эндоциклическом фрагменте $\text{SiCH}=\text{CHSi}$ сигнал ^{13}C находится при 146.15–150.45 м.д. (для сравнения в $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHSiMe}_3$ при 150.0 м.д.¹⁰⁶). Для экзоциклических

Таблица 3. Химические сдвиги (δ) метильных протонов в спектрах ЯМР ^1H макроциклических полиненасыщенных кремнеуглеводородов

Фрагмент	δ , м.д.	Ссылки
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv)_2$	$0.26 \div 0.32$	59–71
$\text{Me}_2\text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{C}\equiv \\ \diagdown \text{CH}=\end{array}$	$0.23 \div 0.24$	74
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH})_2$	$0.16 \div 0.19$	75
$\text{Me}_2\text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{C}\equiv \\ \diagdown \text{CH}_2-\end{array}$	$0.15 \div 0.16$	90–93

Таблица 4. Химические сдвиги атомов кремния (δ_{Si}) в спектрах ЯМР ^{29}Si высоконасыщенных макроциклических кремнеуглеводородов

Фрагмент	δ_{Si} , м.д.	Ссылки
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv)_2$	$-40.1 \div -42.7$	59–71
$\text{Me}_2\text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{C}\equiv \\ \diagdown \text{CH}=\end{array}$	$-26.1 \div -27.6$	74
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH})_2$	$-14.7 \div -17.4$	75
$\text{Si}(\text{C}\equiv)_4$	-66.9 (в спирани)	90–93
$\text{MeSi}(\text{C}\equiv)_3$	$-69.0 \div -70.0$ (в моноцикле)	
$\text{Me}(\text{HC}\equiv\text{C})\text{Si}(\text{CH}=\text{CH})_2$	-32.1	
$\text{Me}_2\text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{C}\equiv \\ \diagdown \text{CH}_2-\end{array}$	-14.5	
$\text{Me}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{C}\equiv)_2$	$-48.5 \div -49.0$	
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{C}\equiv)_3$	-54.6 (в трицикле)	

винильных групп, связанных с атомом кремния, химический сдвиг ^{13}C составляет 130.70–132.85 м.д. ($\text{CH}=\text{CH}$) и 135.60–136.25 м.д. ($=\text{CH}_2$).

Химические сдвиги кремния в спектрах ЯМР ^{29}Si не зависят от размеров макроцикла и определяются исключительно природой как эндо-, так и экзоциклических заместителей (табл. 4).

4. УФ-, КР- и фотоэлектронные спектры

Кремнеуглеводороды, содержащие фрагмент $\text{SiC}\equiv\text{CSi}$, поглощают в ближней ультрафиолетовой области. В УФ-спектре ($\text{Me}_2\text{SiC}\equiv\text{C}$)₄ (**1**) наблюдается максимум при 215 нм и плечо при 228 нм, тогда как в ($\text{Me}_2\text{SiC}\equiv\text{C}$)₅ (**2**) имеется только плечо при 230 нм.⁵⁷ Квантовохимические расчеты полуэмпирическим методом AM1 молекулы **2** указывают на сильное сопряжение π -МО связи $\text{C}(sp)-\text{C}(sp)$ и π -МО атома кремния, которое приводит к расщеплению соответствующих МО на величину 1.73 эВ. По данным УФ-спектроскопии сопряжение в молекулах возрастает от соединения **24** к **21** и к **19**.¹⁰⁷ Это сопровождается bathochromным сдвигом полос (210, 217 и 223 нм соответственно) по сравнению с ($\text{Me}_2\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_2\text{O}$)₂ (**88**) (202, 207 и 215 нм).¹⁰¹

Линейные (дисиланилен)этиниленовые полимеры типа ($\text{SiR}_2\text{SiR}_2\text{C}\equiv\text{C}$)_n ($\text{R} = \text{Alk}$) поглощают в области 241–244 нм с коэффициентом экстинкции на одно звено, равным $13000 \div 17000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.^{49, 82}). Электронный переход происходит с МО, включающей δ -связь $\text{Si}-\text{Si}$. Квантовохимические расчеты (CNDO/2) свидетельствуют о том, что верхняя занятая и нижняя вакантная МО являются орбиталями δ -типа.¹⁰⁸ Это согласуется с тем, что полимер типа ($\text{Et}_2\text{SiOSiEt}_2\text{C}\equiv\text{C}$)_n, не содержащий группы $\text{Si}-\text{Si}$, поглощает в более коротковолновой области при 216 нм.⁸²

Вследствие симметричности тройной связи в фрагменте $\text{SiC}\equiv\text{CSi}$ макроциклических ацетиленовых углеводородов валентные колебания тройной связи в ИК-спектрах проявляются неактивно, а в спектрах комбинационного рассеяния света наблюдается интенсивная линия валентного колебания $\text{C}\equiv\text{C}$. В спектрах КР циклодиметилсилэтинов ($\text{Me}_2\text{SiC}\equiv\text{C}$)_n с $n = 4 \div 6$ полоса $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ слегка смещается в высокочастотную область (2132, 2134 и 2137 см^{-1} соответственно).⁵⁷ В полученных нами спектрах КР кристаллических циклодиметилсилэтинов ($n = 4 \div 10$) полоса валентного коле-

Таблица 5. Частота валентного колебания тройной связи в спектрах КР соединений типа $(\text{Me}_2\text{SiC}\equiv\text{C})_n$

Соединение	<i>n</i>	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, см^{-1}	Соединение	<i>n</i>	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, см^{-1}
1	4	2113	6	7	2115
8	4	2118	4	8	2112.5
2	5	2119	7	9	2113, 2109 пл.
3	6	2118.5	5	10	2113

бания тройной связи находится в более низкочастотной области 2110–2120 см^{-1} и незначительно понижается при увеличении *n* от 5 до 10 (табл. 5). Более низкая частота $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ при *n* = 4 (2113), по-видимому, обусловлена «жесткой» структурой молекулы (см. выше). В спектрах КР спироциклических соединений **82** и **83** наблюдаются две линии, характерные для колебания тройной связи (2116, 2122 и 2116, 2127 см^{-1} соответственно). Дублетность линий, по-видимому, связана с резонансом тройных связей в ортогональных циклах. В спектрах КР модельных соединений $(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C})_4\text{E}$ (*E* = Si, Ge) колебание тройной связи проявляется одиночной линией (2114.5 и 2118.5 см^{-1} соответственно).

Получены He(I) фотоэлектронные спектры соединений **59**, **68** и **71**. Интерпретация первых полос в этих спектрах основана на сравнении с вычисленными орбитальными энергиями, выполненными полуэмпирическими методами MINDO/3 и MNDO.^{109, 110} Связи Si–Si имеют очень низкие энергии ионизации и поэтому могут дестабилизировать π -орбитали ацетиленовых фрагментов.¹⁰⁹ В соединении **59** наблюдается взаимодействие через σ -связи между внеплоскостными π -орбиталями и σ -связями Si–Si, приводящее к сильной дестабилизации орбитали $a_g(\pi)$ (8.13 эВ). Подобное взаимодействие через σ -связи отмечается и для соединения **68**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, код проекта 18405.

Литература

- Общая органическая химия. Т.1. (Под ред. Н.К.Кочеткова). Химия, Москва, 1981
- Н.А.Домнин. *Строение циклических соединений в свете теории напряжения*. ОНТИ, Ленинград, 1936
- L.T.Scott, G.J.DeCicco. *Tetrahedron Lett.*, 2663 (1976)
- L.T.Scott, G.J.DeCicco, J.L.Hyun, G.Reinhardt. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7760 (1983)
- L.T.Scott, G.J.DeCicco, J.L.Hyun, G.Reinhardt. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6546 (1985)
- L.T.Scott. *Pure Appl. Chem.*, **58**, 105 (1986)
- K.N.Houk, L.T.Scott, N.G.Rondan, D.C.Spellmeyer, G.Reinhardt, J.L.Hyun, G.J.DeCicco, R.Weiss, M.H.M.Chen, L.S.Bass, J.Clardy, F.S.Jorgensen, Th.A.Eabon, V.Sarkozi, Ch.M.Petit, K.D.Jordan. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6556 (1985)
- L.T.Scott, M.J.Cooney, D.W.Roger, K.Dejroongruang. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7244 (1988)
- L.T.Scott, M.J.Cooney, D.Johnels. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4054 (1990)
- A.De Meijere, F.R.Jackel, A.Simon, H.Borrmann, Ju.Köhler, D.Johnels, L.T.Scott. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3935 (1991)
- М.Г.Воронков, Б.Н.Долгов. *Учен. зап. ЛГУ. Сер. хим. наук*, 80 (1952)
- Пат. 1089552 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **55**, 26523 (1960)
- В.В.Коршак, Л.К.Лунева, А.М.Сладков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2251 (1962)
- Л.К.Лунева, А.М.Сладков, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **9A**, 910 (1967)
- В.Н.Шумов, Я.М.Паушкин, А.Ф.Лунин. *Высокомол. соединения*, **12B**, 101 (1970)
- Я.М.Паушкин, А.Ф.Лунин, В.Н.Шумов, А.А.Васильева. *Высокомол. соединения*, **13B**, 612 (1971)
- Пат. 2204041 Великобритания; *РЖХим.*, **14**, C524П (1988)
- Пат. 2241704 Великобритания; *РЖХим.*, **17**, C438П (1992)
- R.Bortolin, S.S.D.Brown, B.Parbhoo. *Macromolecules*, **23**, 2465 (1990)
- C.Tretner, B.Zobel, R.Hummeltenberg, W.Uhlig. *J. Organomet. Chem.*, **468**, 63 (1994)
- Пат. 3625981 ФРГ; *РЖХим.*, **24**, T161П (1988)
- Л.К.Лунева, А.М.Сладков, В.В.Коршак. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 170 (1968)
- R.J.P.Corriu, Ch.Guerin, B.Henner, T.Kuhlmann, A.Jean. *Chem. Mater.*, **2**, 351 (1990)
- J.L.Brefort, R.J.P.Corriu, Ph.Gerbier, Ch.Guerin, B.J.L.Henner, A.Jean, Th.Kuhlmann. *Organometallics*, **11**, 2500 (1992)
- J.L.Brefort, R.J.P.Corriu, Ch.Guerin, B.J.L.Henner. *J. Organomet. Chem.*, **464**, 133 (1994)
- R.J.P.Corriu, Ch.Guerin, B.Henner, A.Jean, P.H.Mutin. *J. Organomet. Chem.*, **396**, C35 (1990)
- R.J.P.Corriu, Ph.Gerbier, Ch.Guerin, B.J.L.Henner, A.Jean, P.H.Mutin. *Organometallics*, **11**, 2507 (1992)
- Л.К.Лунева, Н.А.Васнева, А.М.Сладков, В.В.Коршак. *Журн. общ. химии*, **45**, 1036 (1975)
- Н.А.Васнева, О.Н.Гаврилова, А.М.Сладков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2149 (1978)
- А.М.Фомин, Н.А.Васнева, Л.А.Лежава, А.М.Сладков. *Высокомол. соединения*, **24B**, 143 (1982)
- R.Corriu, Ph.Gerbier, C.Guerin, B.Henner, R.Fourcade. *J. Organomet. Chem.*, **449**, 111 (1993)
- Пат. 2037343 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **74**, 125834 (1971)
- В.В.Коршак, А.М.Сладков, Л.К.Лунева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2121 (1972)
- Л.К.Лунева, А.М.Сладков, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **7**, 427 (1965)
- В.В.Коршак, А.М.Сладков, Л.К.Лунева. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 728 (1962)
- И Wun Shin, W.M.Risen. *J. Organomet. Chem.*, **260**, 171 (1984)
- Л.К.Лунева, Л.А.Кондратенко, А.М.Сладков, В.В.Коршак. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2095 (1967)
- И.М.Гвердцители, М.С.Мелуа, Т.П.Доксупуло. *Тр. Тбилисского ун-та*, **5A**(147), 91 (1972)
- Пат. 2646162 Франция; *РЖХим.*, **16**, C559П (1991)
- R.J.P.Corriu, W.E.Douglas, Yang Zhi-xin, Yu.Karakus, G.H.Cross, D.Bloor. *J. Organomet. Chem.*, **455**, 69 (1993)
- И.М.Гвердцители, М.С.Мелуа, Т.П.Доксупуло. *Сообщ. АН ГССР*, **66**, 77 (1972)
- И.М.Гвердцители, М.С.Мелуа, Т.П.Доксупуло. *Сообщ. АН ГССР*, **65**, 349 (1972)
- И.М.Гвердцители, М.С.Мелуа, Т.П.Доксупуло. *Журн. общ. химии*, **42**, 2022 (1972)
- S.Ijadi-Maghsoodi, Yi.Pang, Th.J.Barton. *J. Pol. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **28**, 955 (1990)
- Пат. 4940767 США; *РЖХим.*, **21**, C559П (1991)
- Пат. 4965332 США; *РЖХим.*, **21**, C551П (1991)
- S.Ijadi-Maghsoodi, Th.J.Barton. *Macromolecules*, **23**, 4485 (1990)
- M.Ishikawa, Yu.Hasegawa, A.Kunai, T.Yamanaka. *J. Organomet. Chem.*, **381**, C57 (1990)
- T.Iwahara, Sh.Hayase, R.West. *Macromolecules*, **23**, 1298 (1990)
- Пат. 2243370 Великобритания; *РЖХим.*, **16**, C528П (1992)
- Пат. 2234517 Великобритания; *РЖХим.*, **1**, C477П (1992)
- А.с. 62-34923 Япония; *РЖХим.*, **2**, C593П (1988)
- J.Ohshita, D.Kanaya, M.Ishikawa, T.Yamanaka. *J. Organomet. Chem.*, **369**, C18 (1989)
- М.Г.Воронков, С.Ф.Павлов. *Журн. общ. химии*, **43**, 1408 (1973)
- Н.М.Эмануэль. *Успехи химии*, **43**, 745 (1974)
- E.Hengge, A.Baumegger. *J. Organomet. Chem.*, **369**, C39 (1989)
- A.Baumegger, E.Hengge, S.Gamper, E.Hardtweck, R.Janoschek. *Monatsh. Chem.*, **122**, 661 (1991)
- R.Bortolin, B.Parbhoo, S.S.D.Brown. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1079 (1988)
- М.Г.Воронков, О.Г.Ярош, Л.В.Жилицкая, А.И.Албанов, В.Ю.Витковский. *Металлоорг. химия*, **4**, 368 (1991)

60. M.Voronkov, O.Yarosh, L.Zhilitskaya. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **65**, 33 (1992)
61. О.Г.Ярош, Л.В.Жилицкая, А.И.Албанов, Л.В.Клыба, М.Г.Воронков *Журн. общ. химии*, **64**, 281 (1994)
62. О.Г.Ярош, Л.В.Жилицкая, А.И.Албанов, Л.В.Клыба, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **64**, 1801 (1994)
63. О.Г.Ярош, Г.Ю.Туркина, В.Ю.Витковский, А.И.Албанов, Н.В.Страшникова, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **59**, 2039 (1989)
64. M.Voronkov, O.Yarosh, G.Turkina, V.Vitkovskii, A.Albanov. *J. Organomet. Chem.*, **389**, 1 (1990)
65. О.Г.Ярош, Г.Ю.Туркина, А.И.Албанов, В.Ю.Витковский, М.Г.Воронков. *Металлоорг. химия*, **2**, 377 (1989)
66. М.Г.Воронков, О.Г.Ярош, Г.Ю.Туркина, В.Ю.Витковский, А.И.Албанов. *Металлоорг. химия*, **2**, 511 (1989)
67. О.Г.Ярош, Л.В.Жилицкая, В.Ю.Витковский, А.И.Албанов, М.Г.Воронков. *Металлоорг. химия*, **2**, 1184 (1989)
68. М.Г.Воронков, О.Г.Ярош, Л.В.Жилицкая, А.И.Албанов, В.Ю.Витковский. *Металлоорг. химия*, **6**, 77 (1993)
69. М.Г.Воронков, О.Г.Ярош, Г.Ю.Туркина. *Металлоорг. химия*, **2**, 463 (1989)
70. М.Г.Воронков, О.Г.Ярош, Т.М.Орлова, А.И.Албанов. *Металлоорг. химия*, **2**, 466 (1989)
71. М.Г.Воронков, О.Г.Ярош, Г.Ю.Туркина, А.И.Албанов. *Журн. общ. химии*, **64**, 435 (1994)
72. G.Fritz, P.Schober. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **372**, 21 (1970)
73. E.Kloster-Jensen, G.A.Eliassen. *Angew. Chem.*, **97**, 587 (1985)
74. М.Г.Воронков, О.Г.Ярош, Г.Ю.Туркина, В.Ю.Витковский. *Журн. общ. химии*, **57**, 2150 (1987)
75. М.Г.Воронков, Ю.Э.Овчинников, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, И.А.Замаев, О.Г.Ярош, Г.Ю.Туркина, В.Ю.Витковский. *Докл. АН СССР*, **296**, 130 (1987)
76. Пат. 58152891 Япония; *Chem. Abstr.*, **100**, 210119e (1984)
77. H.Sakurai, Y.Nakadaira, A.Hosomi, Y.Eriyama, Ch.Kabuto. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3359 (1983)
78. H.Sakurai, Y.Eriyama, A.Hosomi, A.Nakadaira, C.Kabuto. *Chem. Lett.*, 595 (1984)
79. T.Iwahara, R.West. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 954 (1988)
80. Пат. 4845255 США; *РЖХим.*, **14**, H100П (1992)
81. M.Ishikawa, Yu.Hasegawa, T.Hatano, A.Kunai. *Organometallics*, **8**, 2741 (1989)
82. M.Ishikawa, T.Hatano, Yu.Hasegawa, T.Horio, A.Kunai, H.Miyai, T.Isida, T.Tsukihara, T.Yamanaka, T.Koike, Yu.Shioya. *Organometallics*, **11**, 1604 (1992)
83. Пат. 58152892 Япония; *Chem. Abstr.*, **100**, 210118d (1984)
84. H.Sakurai, K.Hirama, Y.Nakadaira, Ch.Kabuto. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6880 (1987)
85. H.Sakurai, K.Hirama, Y.Nakadaira, S.Kabuto. *Chem. Lett.*, 485 (1988)
86. F.Hojo, T.Shimizu, W.Ando. *Chem. Lett.*, 1171 (1993)
87. J.Lin, Y.Pang, V.G.Young Jr., T.J.Barton. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3794 (1993)
88. M.Ishikawa, T.Hatano, T.Horio, A.Kunai. *J. Organomet. Chem.*, **412**, C31 (1991)
89. M.Ishikawa, T.Horio, T.Hatano, A.Kunai. *Organometallics*, **12**, 2078 (1993)
90. О.Г.Ярош, Г.Ю.Туркина, В.Ю.Витковский, А.И.Албанов, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **58**, 494 (1988)
91. О.Г.Ярош, Г.Ю.Туркина, А.И.Албанов, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **64**, 621 (1994)
92. О.Г.Ярош, Г.Ю.Туркина, В.Ю.Витковский, А.И.Албанов, М.Г.Воронков. *Металлоорг. химия*, **3**, 191 (1990)
93. М.Г.Воронков, О.Г.Ярош, Л.В.Жилицкая, А.И.Албанов, В.Ю.Витковский. *Металлоорг. химия*, **4**, 462 (1991)
94. Пат. 4996341 США; *РЖХим.*, **7**, H82П (1992)
95. И.А.Замаев, Ю.Э.Овчинников, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, О.Г.Ярош, М.Г.Воронков, Г.Ю.Туркина, Т.М.Орлова. *Металлоорг. химия*, **1**, 1265 (1988)
96. Ю.Э.Овчинников, Ю.Т.Стручков, М.Г.Воронков, О.Г.Ярош, Г.Ю.Туркина, Т.М.Орлова. *Металлоорг. химия*, **5**, 1280 (1992)
97. H.Sakurai, Y.Nakadaira, A.Hosomi, Y.Eriyama, K.Hirama, Ch.Kabuto. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8315 (1984)
98. Ю.Э.Овчинников, В.А.Игонин, И.А.Замаев, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, О.Г.Ярош, М.Г.Воронков, Г.Ю.Туркина, Т.М.Орлова. *Металлоорг. химия*, **4**, 1011 (1991)
99. H.Schmidbaur, J.Ebenhöck, G.Müller. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **43**, 49 (1988)
100. E.Kloster-Jensen, Ch.Romming. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **40**, 604 (1986)
101. G.A.Eliassen, E.Kloster-Jensen, Ch.Romming. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **40**, 574 (1986)
102. R.Bortolin, S.S.D.Brown, V.Parbhoo. *Inorg. Chim. Acta*, **158**, 137 (1989)
103. Ю.Э.Овчинников, В.А.Игонин, И.А.Замаев, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, О.Г.Ярош, М.Г.Воронков, Г.Ю.Туркина. *Журн. структ. химии*, **32**, 116 (1991)
104. Ю.Э.Овчинников, Ю.Т.Стручков, О.Г.Ярош, Г.Ю.Туркина, М.Г.Воронков. *Журн. структ. химии*, **34**, 139 (1993)
105. Е.В.Аршавская, Н.А.Васнева, А.М.Сладков. *Докл. АН СССР*, **234**, 833 (1977)
106. E.Lippmaa, M.Mägi, V.Chvalovsky, J.Schraml. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **42**, 318 (1977)
107. М.Г.Воронков, Н.И.Шергина, Н.В.Страшникова, С.В.Ерошенко, О.Г.Ярош, Г.И.Туркина. *Докл. АН СССР*, **314**, 1436 (1990)
108. K.Tanaka, K.Nakajima, M.Okada, T.Yamabe, M.Ishikawa. *Organometallics*, **10**, 2679 (1991)
109. R.Gleiter, W.Schäfer, H.Sakurai. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3046 (1985)
110. R.Gleiter, W.Schäfer. *Acc. Chem. Res.*, **23**, 369 (1990)

HIGHLY UNSATURATED MACROMOLECULAR AND MACROCYCLIC SILICOHYDROCARBONS

O.G.Yarosh, M.G.Voronkov, E.I.Brodskaya

*Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
1, Ul. Favorskogo, 664033 Irkutsk, Russian Federation, Fax +7(395-2)46-0331*

The investigations of highly unsaturated macromolecular and macrocyclic silicohydrocarbons constructed from silicon and either groups $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$ or the some other fragments are summarized and systematized for the first time. The synthesis, structure, physical and chemical properties of the macromolecular and macrocyclic silicohydrocarbons are considered.

Bibliography — 110 references.

Received 18th January 1995