

УДК 546.287

ХИМИЯ

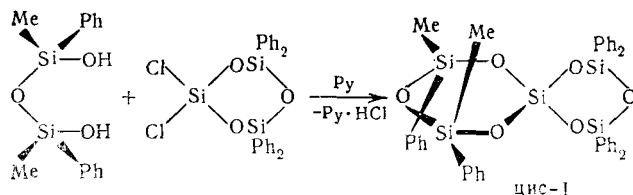
Академик К. А. АНДРИАНОВ, А. Б. ЗАЧЕРНЮК, Б. Д. ЛАВРУХИН

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ ФОРМ МЕТИЛФЕНИЛСПИРОСИЛОКСАНОВ

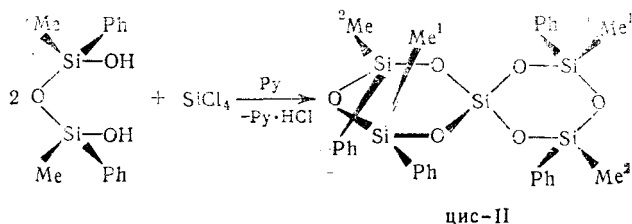
Из обширного класса кремнийорганических циклических соединений наименее изучены соединения спиранового ряда, что, в основном, было связано с трудностью их получения. В настоящее время, однако, намечены удобные пути синтеза этих интересных соединений, что привлекает к ним внимание исследователей. Теоретически важным является изучение стереохимии органоспироксилоксанов, содержащих в обрамлении одновременно различные органические группы и обладающих поэтому стереоизомерией. Наиболее удобные объекты для исследования — метилфенилспиробикалоксаны, содержащие в молекуле шестичленные циклы, поскольку их строение позволяет наиболее эффективно принять такие методы исследования, как п.-к. спектроскопию и спектроскопию п.м.р.

К началу настоящей работы были известны только два таких соединения: 2,4,8,10-тетраметил-2,4,8,10-тетрафенилспиро-(5,5)-пентасилоксан, полученный конденсацией четыреххлористого кремния с 1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксандиолом ⁽¹⁾, и синтезированный нами ⁽²⁾ 2,4-диметил-2,4,8,8,10,10-гексафенилспиро-(5,5)-пентасилоксан. Последний был получен конденсацией 2,2-дихлортетрафенилциклотрисилоксана также с 1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксандиолом. В обоих случаях исходный диол был взят в реакцию в виде смеси диастереоизомеров мезо- и рацемической форм. Изучение спектров п.м.р. 2,4-диметил-2,4,8,8,10,10-гексафенилспиро-(5,5)-пентасилоксана (I) показало, что в этом случае он образуется в виде двух стереоизомеров. В дальнейшем была сделана попытка разделения смеси дробной перекристаллизацией, которая, однако, не привела к успеху из-за близости химических свойств цис- и транс-изомера. Методом г.ж.х. было показано, что даже при высокой эффективности разделения стереоизомеры очень близки по времени удерживания.

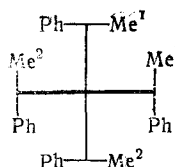
Следовало ожидать, что, разделив предварительно 1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксандиол на чистые диастереоизомеры, можно провести конденсацию каждого из них с 2,2-дихлортетрафенилциклотрисилоксаном. При этом продуктом реакции с мезо-формой диола должен быть цис-изомер I, а реакция с рацемической формой должна приводить к транс-изомеру. Дробной перекристаллизацией из CCl₄ нами была выделена кристаллическая форма диола с т. пл. 114,5°, являющаяся по данным ⁽³⁾ мезо-формой. При конденсации ее с 2,2-дихлортетрафенилциклотрисилоксаном было получено спироциклическое соединение с т. пл. 115°. Изучение его спектров п.м.р. показало, что все протоны метильных групп в молекуле эквивалентны и имеют химический сдвиг $\delta = 0,53$ м.д., соответствующий сигналу протонов метильных групп цис-изомера I ⁽²⁾. Образование цис-изомера возможно только при циклизации мезо-формы диола:



Исследование реакции мезо-1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксандиола с SiCl_4 в эфирном растворе с использованием пиридина как акцептора хлористого водорода, показало, что она приводит к образованию одного из стереоизомеров 2,4,8,10-тетраметил-2,4,8,10-тетрафенилспиро-(5,5)-пента-силоксана (II) с выходом до 35 %:

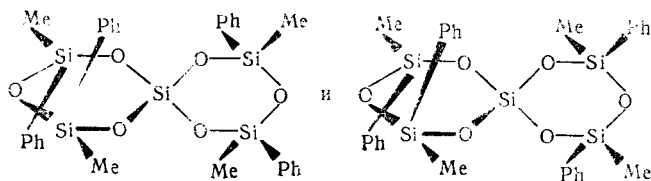


Метильные группы обоих колец в молекуле II ориентированы в цис-положение. Особенности геометрического строения спироциклов обуславливают различное экранирование протонов метильных групп за счет кольцевых токов фенильных групп в зависимости от их взаимной ориентации. Это можно наглядно представить из рассмотрения проекционной формулы цис-II, полученной проектированием молекулы цикла на плоскость, перпендикулярную плоскостям обоих колец:

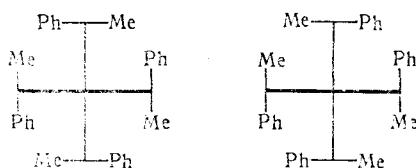


Легко видеть, что протоны метильных групп 1 и 2 каждого кольца не эквивалентны. Таким образом, в молекуле цис-II есть два сорта протонов метильных групп, и действительно в спектрах п.м.р. полученного бицикла мы наблюдали два сигнала с $\delta = 0,56$ и $0,48$ м.д.

Реакция SiCl_4 с рацемической формой 1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксандиола (т. пл. 89°) привела к получению вязкой жидкости с т. кип. $205\text{--}207^\circ$ (0,01 мм), состоящей в основном из двух транс-изомеров II, отличающихся пространственным расположением заместителей:



В каждом из транс-изомеров II все метильные группы эквивалентны:



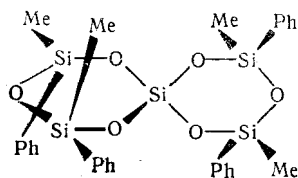
Дробной перекристаллизацией из пентана нам удалось выделить один из них. В его спектре п.м.р. наблюдался синглет протонов метильных групп с $\delta = 0,42$ м.д.

Таблица 1

Вещество	Т. кип., °C (мм)	Т. пл., °C	Хим. сдвиг δ_{Me} , м. д.	С, %	Н, %	Si, %	Выход, %
I цис- транс-	265 (0,01)	115	0,53 } 0,44 }	62,7 <u>62,2</u>	5,2 <u>5,0</u>	19,2 <u>19,3</u>	48
II цис- транс-	200 (0,01) 205 (0,01)	70 142—143	0,56 } 0,48 }	55,7 <u>55,6</u>	5,5 <u>5,3</u>	23,0 <u>23,1</u>	36 16

Примечание. Над чертой указаны найденные значения, под чертой — вычисленные.

Циклизация четыреххлористого кремния со смесью диастереоизомеров 1,3-диметил-1,3-дифенилдисилоксандиола приводит к образованию всех возможных изомеров II. Помимо цис- и транс-изомеров, возможен бицикл со смешанной цис-транс-ориентацией метильных групп:



Интересно отметить, что молекулы всех стереоизомеров асимметричны, поэтому каждой из них соответствует оптический антипод.

Во всех синтезированных веществах соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов метильных и фенильных заместителей соответствует вычисленным значениям. Изучение их и.к. спектров показало наличие полосы поглощения с двумя максимумами 1025 и 1040 см^{-1} , характерной для асимметричных валентных колебаний силоксановой связи в органоспиросилоксанах, содержащих шестичленные циклы. Какого-либо смещения полос, связанного с расположением и соотношением метильных и фенильных групп, не наблюдалось.

Все выделенные стереоизомерные формы представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в органических растворителях. Их основные физические константы представлены в табл. 1.

Спектры п.м.р. снимались на спектрометре высокого разрешения «Hitachi — Perkin — Elmer», R-20, в растворе четыреххлористого углерода с использованием TMS в качестве внутреннего эталона.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
28 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Андриянов, М. А. Сипягина, Н. П. Гашникова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2493. ² К. А. Андриянов, А. Б. Зачернюк и др., ДАН, 204, № 5 (1972). ³ A. W. Jarwie, A. Holt et al., J. Chem. Soc. B, 1969, 978.