

УДК 541.64:539.26

СТРОЕНИЕ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ ОРГАНОСИЛОКСАНОВ

*Шкловер В. Е., Тимофеева Т. В., Стручков Ю. Т.,
Жданов А. А.*

Методом рентгеноструктурного анализа определено строение ряда олигомеров циклолинейных органополисилесквиоксанов. Сопоставлены геометрические параметры характеристических (опорных) фрагментов этих молекул и с привлечением конформационных расчетов методом атом-атом-потенциалов оценены деформационные возможности указанных фрагментов.

Для изучения строения лестничных полиорганосилесквиоксанов [1–3], обладающих рядом ценных свойств [1, 4], необходимо знать строение их элементарных звеньев [5], т. е. фрагментов, состоящих из линейно-конденсированных силоксановых циклов.

Мы провели рентгеноструктурное исследование восьми циклолинейных силоксанов I–VIII (таблица), конформационный расчет молекул шести из них (I–IV, VI и VIII) — методом атом-атом-потенциалов [16], а также (для облегчения сопоставления структур) расчет параметров Кремера — Попла [6] восьмичленных тетрасилоксановых циклов, входящих во все исследованные молекулы.

Большое значение в синтезе циклолинейных органополициклических силоксанов имеет идентификация изомеров $T_a - T_r$, 1,3,5,7-тетраокситетрафенилциклотетрасилоксана (тетрола) (рис. 1). Этот вопрос решен рентгеноструктурным исследованием продуктов II, VI, III, VIII и IX, полученных взаимодействием с Me_2SiCl_2 и с $ClMe_2SiOSiMe_2Cl$ исходного полностью *цикло*-тетрола T_a и продуктов его изомеризации [17]. Надежная идентификация, а следовательно, и выделение изомеров тетрола открывают возможность направленного синтеза циклолинейных полимеров заданной структуры, в том числе и нового полимера, исходя из изомера T_r .

Естественно, что основной интерес в строении исследованных молекул вызывает геометрия внутреннего тетрасилоксанового цикла в циклолинейном окружении («опорного фрагмента»). Если сопоставление таких параметров опорных фрагментов, как длина связей, валентные и торсионные углы, с точки зрения методики структурного исследования довольно тривиально, то определение и сопоставление конформаций или форм этих восьмичленных циклов представляло важную задачу. Для ее решения в первую очередь потребовалось единообразное описание формы сравниваемых тетрасилоксановых циклов, из которых главным образом состоят органополициклические силоксаны. Для этого методом Кремера — Попла мы провели расчет формы тетрасилоксановых циклов в молекулах всех структурно изученных органоциклотетрасилоксанов [7].

На рис. 2 сопоставлена геометрия силоксановых остовов двух пар изомеров (II, III) и (VI, VIII) *цикло*-транс-трициклических силоксанов, построенных из три- и тетрасилоксановых циклов. Примечательны следующие особенности этих соединений (таблица): а) в молекуле II нет ожидавшегося стерического взаимодействия эндо-расположенных метильных заместителей; б) в молекуле III резко уменьшены все валентные углы при атомах кислорода опорного цикла; в) в *цикло*-трициклах конформация опорного цикла близка к LB , в транс-трициклах — к LC ; г) конформационные энергии изомеров II и III, а также VI и VIII практически одинаковы; д) согласно конформационному расчету, при переходе к «свободному состоянию» молекулы этих изомеров становятся более симметричными, но

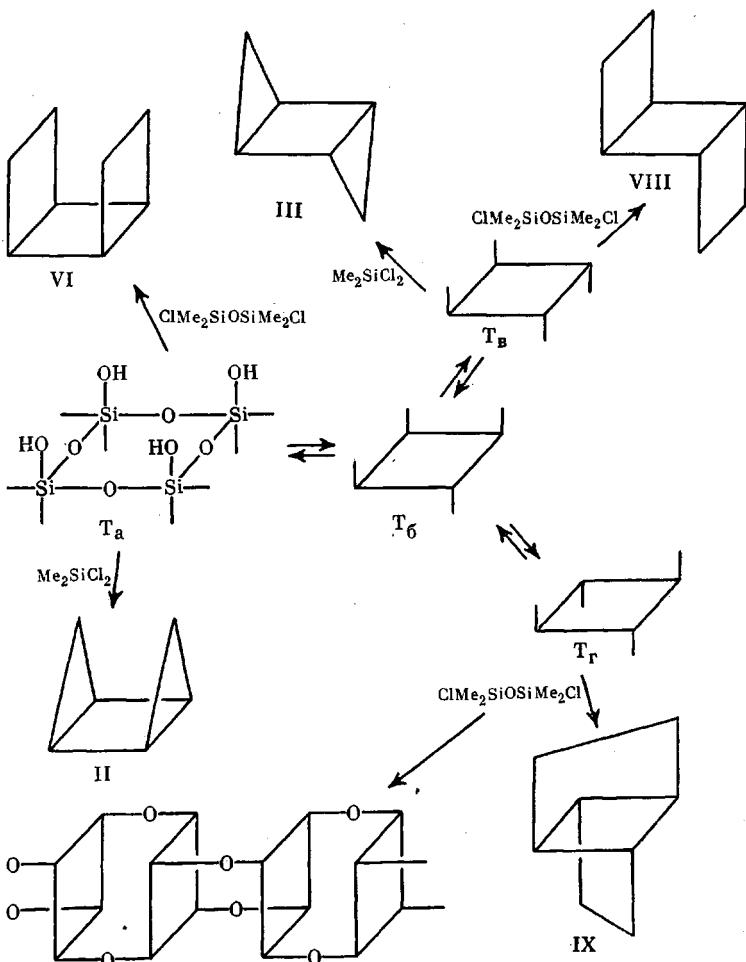


Рис. 1. Схема изомеризации исходного цис-тетрола T_a при действии слабокислых или слабощелочных агентов [17] (вертикальные отрезки в формулах T_b , T_a , T_r – связи $\text{Si}-\text{OH}$)

симметризация затрагивает в основном наружные циклы, конформация же опорного фрагмента сохраняется.

Конформационный расчет позволяет считать, что увеличение длины цепи, наращивание в обе стороны новых силоксановых фрагментов (переход к полимеру) не приведет к существенному изменению стереохимических условий, в которых находится опорный фрагмент, а следовательно, не произойдет существенного изменения конформации этого фрагмента.

Вопрос о том, насколько данные о строении опорного фрагмента переносимы на собственно полимер, очень важен. Остановимся еще на одном примере экстраполяции кристаллохимических данных на элементарное звено полимера.

Мы определили строение ряда циклонейных полиспироциклических структур. Центральный тетрасилоксановый цикл Q_4 пентациклического $2,2,4,4,6,6,12,12,14,14,16,16,21,21,23,23,25,25,30,30,32,32,34,34$ -тетраэйко-метилтетраспиро[7.1.7.1.7.1]гексадекасилаэйкооксана (X) имеет необычное для тетрасилоксанов почти плоское строение. Будет ли плоским этот цикл в полимере, включающем такие фрагменты? Стереохимический анализ показывает, что причина существования этого цикла в плоской форме заключается, по-видимому, в невалентных внутримолекулярных контактах $\text{Si} \dots \text{O}$. Эти контакты объясняют и второй известный случай планарности тетрасилоксанового цикла, несущего объемные заместители, а именно в молекуле $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ [18]. Поскольку в гипотетическом полимере, построенном из таких фрагментов, цикл Q_4 будет находиться в тех же

Основные геометрические параметры молекул структурно изученных

Соединение	Остов молекулы	Геометрические			
		форма	Q	α	d
I		-	-	-	-
II		LB - BB	1,001	145,5(4) 127,5(4)	1,618(4) 1,636(7)
III		LC	0,755	133,2(4) 131,8(4)	1,630(7)
IV		-	-	-	-
V		Искаженная LB	0,655	149,0(5) 131,2(5)	1,62(1)
VI		Искаженная LB	0,669	151,7(2)	1,609(3)
VII		CR	0,432	149,2(4)	1,614(7)
VIII		LC	0,605	144(2)	1,624(5)

* Опорный фрагмент.

** Карбоксилоксановый аналог молекулы III. Боковые циклы образованы мостиками

*** Геометрия «кубика» ($RSiO_{1.5}$)₈ мало зависит от заместителя R [15]; приведены данные Примечания. Форма циклов описана по Кремеру - Поплу [6] в работе [7]; Q – характеристика – валентный угол SiOSi, град; d – длина связи Si–O, Å; φ – двугранный угол отгиба наруж

органическим полисилоксанам, включающим органосилисилоксановые звенья

параметры молекул									Литера- тура	
другие циклы					молекула в целом					
цикл	форма	Q	α	d	d_T	d_D	φ			
D ₂ T ₂ D ₂ T ₂	BB → B D ₂	1,059 0,838	144(2)	1,627(8)	1,621(8)	1,623(3)	125,9	[8]		
DT ₂	C → B	0,320	130,4(6)	1,63(1)	1,630(9)	1,630(3)	115	[9, 10]		
DT ₂	B → TB ← C	0,157	131,5(6)	1,63(1)	1,628(8)	1,642(7)	97,6	[10, 11]		
D ₄	C → LC	0,800	138(1) 130(1)	1,635(7)	—	1,635(7)	90,3	[12]		
DT ₂ D ₂ T ₂	C → TB ← B LC → C	0,418	130,9(8) 152(2)	1,63(1) 1,61(1)	1,62(1)	1,62(1)	102,5 109,5	[13]		
D ₂ T ₂	B → LC ← BB	0,611	148,1(3)	1,614(6)	1,606(3)	1,621(6)	108,2	[14]		
—	—	—	—	—	1,614(7)	—	90,0	[15]		
D ₂ T ₂	BB → B	1,010	144(2)	1,625(7)	1,622(6)	1,628(6)	116,7	Настоя- щая работа		

—CH₂—C(OEt)₂—CH₂—.
наиболее точного исследования (PhSiO_{1,6})₈.
стока степени неплоскости цикла, Å [6,7];
мого цикла от внутреннего, град.

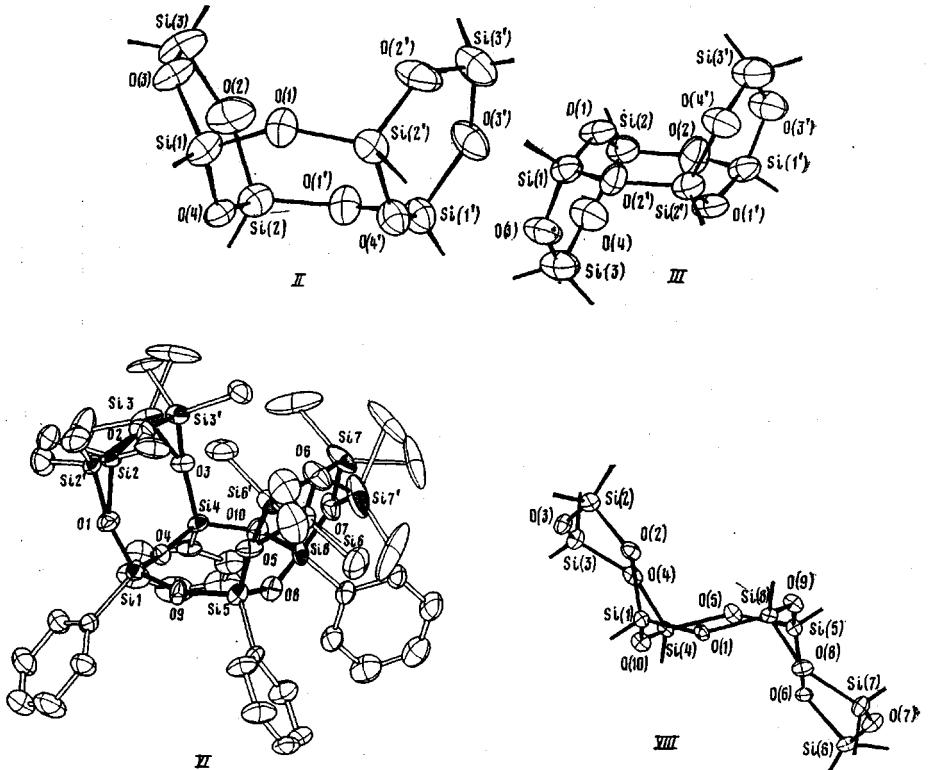


Рис. 2. Сопоставление геометрии силоксановых остовов изомеров II и III, а также VI и VIII. Значения $U_{\text{ковф}}$, кДж/моль: II – 1,6; III – 1,7; VI – 32,6; VIII – 34,3

стерических условиях, что и в молекуле X, можно предполагать, что он также будет иметь плоское строение. Отметим, что в случае спироциклических силоксанов экстраполяция к элементарному звену полимера пока менее надежна, так как конформационный расчет деформационных возможностей спиросилоксановых сочленений еще не проводили.

Разумеется, возникает вопрос, гарантируют ли кристаллическая структура элементарного звена и оценка его деформационных возможностей с помощью конформационных расчетов учет всех стереохимических условий, в которых находится элементарное звено макромолекулярной цепи?

В качестве аналогии можно обратиться к белкам, которые являются наиболее хорошо структурно изученными полимерами. Оказывается, что вторичная структура всех глобулярных белков хорошо согласуется с конформациями полипептидных цепей, теоретически предсказанными конформационными расчетами дипептида по идеальной кристаллической структуре одного пептидного звена [19].

Вопрос о планарности тетрасилоксанового цикла важен, потому что более плоская форма цикла обусловлена большими значениями валентных углов при атомах кислорода. В то же время между валентным углом SiOSi и длиной связи Si–O имеется определенная корреляция, а именно – при увеличении валентного угла SiOSi длина связи Si–O уменьшается, т. е. эта связь становится прочнее. Упрочнению связей Si–O способствует и координация атомов Si в спиро-узлах сразу четырьмя атомами кислорода [5]. Следовательно, в полиспироциклическом полимере, элементарные звенья которого аналогичны опорному фрагменту молекулы X, силоксановые связи должны быть прочнее, чем в обычных органополисилоксанах.

В отличие от других тетрасилоксанов с конформацией цикла LC, в которых от плоскости цикла резко отклоняются атомы кислорода [7], в молекуле VIII, имеющей максимальное среди исследованных молекул сходство с цис-синдиотактическим полисилексилюксаном, конформа-

ция *LC* определяется резким выходом из плоскости опорного цикла не атомов O, а атомов Si (рис. 2). В результате молекула лишается зеркальной плоскости симметрии, рассекающей все три цикла, и наблюдается заметное скручивание остова вокруг продольной оси молекулы. Величина скручивания в расчете на один цикл цепи составляет около 20° . Конформационные расчеты показывают, что скручивание «свободной» молекулы VIII также возможно, причем энергетические различия в ряду конформаций между молекулами, скрученными в противоположных направлениях на $\pm 20^\circ$ относительно симметричной формы, оказываются небольшими.

В цисоидных молекулах при переходе от замкнутого кубикоподобного остова VII к «раскрытым» остову VI в результате стерического невалентного взаимодействия заместителей при концевых атомах Si боковые циклы расходятся, опорный цикл перегибается по линии O...O, соединяющей атомы O «тяжей». Если при этом кремнийкислородный остов в целом теряет приближенную плоскость симметрии, рассекающую все три цикла, опорный цикл скручивается. В случае молекулы V винтообразное скручивание, приходящееся на один опорный цикл, меньше, чем в трансоидной молекуле VIII и составляет $\sim 6^\circ$.

В поисках информации о строении лент циклонейных силоксанов естественно обратиться к их неорганическим предшественникам — ленточным силикатам. Аналогами циклонейных силоксанов служат эпидидимитовая и ортоклазная ленты [20]. *цис*-Синдиготактический полимер аналогов среди силикатов не имеет. Оказывается, что и эпидидимитовая и ортоклазная ленты характеризуются продольной зеркальной плоскостью симметрии, т. е. скручивание в них отсутствует.

Правда, структурный переход от ленты силиката к силесквиоксановой ленте — это не просто формальная замена экзо-атома O в каждом из полинговских тетраэдров на углеводородный радикал, а одновременно и переход от жесткого ионного взаимодействия атомов O ленточного (SiO)-мотива с окружающими катионами в силикате к слабому (слабее даже, чем в обычных органических соединениях [21]) ван-дер-ваальсову взаимодействию между макромолекулами в органосилоксановом полимере. Действительно, при сравнении силоксан — силикат наблюдаются заметные расхождения в геометрии (SiO)-мотива, возрастающие по мере увеличения его деформационных возможностей в силоксанах. Циклонейные же силоксаны (в свете изложенных данных) обладают наиболее заметными деформационными возможностями. По-видимому, следующим шагом изучения строения лестничных полиорганосилесквиоксанов станут конформационный расчет и рентгеноструктурное исследование более сложных олигомеров, которые мы в настоящее время проводим.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Жданов А. А. Успехи химии, 1975, т. 44, № 3, с. 468.
2. Макарова Н. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1973. 68 с.
3. Горюнов А. Н., Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2466.
4. Твердохлебова И. И. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1978. 343 с.
5. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. Успехи химии, 1980, т. 49, № 3, с. 518.
6. Cremer G., Pople J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 6, p. 1354.
7. Palyalin V. A., Zefirov N. S., Shklover V. E., Struchkov Yu. T. J. Molec. struct., 1980, v. 70, № 1, p. 65.
8. Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Makarova N. N., Zhdanov A. A. Cryst. Struct. Commun., 1980, v. 9, № 1, p. 1.
9. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Клементьев И. Ю., Тихонов В. С., Андрианов К. А. Ж. структ. химии, 1979, т. 20, № 2, с. 302.
10. Шкловер В. Е., Клементьев И. Ю., Стручков Ю. Т. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 4, с. 877.
11. Шкловер В. Е., Клементьев И. Ю., Стручков Ю. Т. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, № 3, с. 76.
12. Дубчак И. Л., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Кашутина Э. А., Жданов А. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 5, с. 1136.
13. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Макарова Н. Н., Жданов А. А. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, № 4, с. 103.

14. Шкловер В. Е., Чеклов А. Н., Стручков Ю. Т., Макарова Н. Н., Андрианов К. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 3, с. 614.
15. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Макарова Н. Н., Андрианов К. А. Ж. структ. химии, 1978, т. 19, № 6, с. 1107.
16. Тимофеева Т. В., Дубчак И. Л., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. Теор. и эксперим. химия, 1981, т. 17, № 5, с. 674.
17. Клементьев И. Ю., Шкловер В. Е., Кулиш М. А., Тихонов В. С., Волкова Е. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 6, с. 1371.
18. Hossain M. A., Hursthouse M. B., Malik K. M. A. Acta crystallogr., 1979, v. B35, № 2, p. 522.
19. Бландел Т., Джонсон Л. Кристаллография белка. М.: Мир, 1979, с. 172.
20. Смолеговский А. М. Развитие представлений о структуре силикатов. М.: Наука, 1979, с. 172.
21. Дубчак И. Л., Тимофеева Т. В., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Жданов А. А. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, № 6, с. 112.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейнова
АН СССР

Поступила в редакцию
30.XII.1981

STRUCTURE OF CYCLOLINEAR ORGANOSILOXANES

*Shklover V. Ye., Timofeeva T. V., Struchkov Yu. T.,
Zhdanov A. A.*

Summary

The structure of the range of oligomers of cyclolinear organopolysilsesquioxanes has been studied by X-ray analysis method. The geometrical parameters of characteristic fragments of these molecules are compared, and the deformational possibilities of these fragments are evaluated using conformational calculations by atom-atom potentials method.