

На правах рукописи

НИКОНОВ
Алексей Юрьевич

**КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ АМИНЫ И АМИДЫ И СИНТЕЗ
ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ СИЛАНОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель доктор химических наук
Лазарева Наталья Федоровна

Официальные оппоненты: Лахтин Валентин Георгиевич, доктор химических наук, ГНЦ РФ АО «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», лаборатория германийорганических соединений, начальник (г. Москва)

Барышок Виктор Петрович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», кафедра химической технологии, профессор (г. Иркутск)

Ведущая организация ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва

Защита состоится 14 февраля 2017 года в 9 часов на заседании диссертационного совета Д 003.052.01 на базе Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН и на сайте <http://www.irkinstchem.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1, ученому секретарю диссертационного совета; e-mail: arbuzova@irioch.irk.ru.

Автореферат разослан «__» января 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Арбузова Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В природе силанольная группа встречается повсеместно, так как вода из природных источников содержит растворенную ортокремниевую кислоту $\text{Si}(\text{OH})_4$ и ее производные в очень низкой концентрации, а минералы и силикатные породы имеют поверхностные группы Si-OH. Следует также отметить, что процессы биосилификации протекают с участием силанольных групп. В последние два десятилетия химия силанолов привлекает внимание химиков многих лабораторий мира. Синтезирован широкий ряд силанолов R_3SiOH , силандиолов $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ и силантриолов $\text{RSi}(\text{OH})_3$, изучены их строение и химические свойства. Силанолы находят применение как реагенты в синтетической органической химии и эффективные прекурсоры для получения широкого ряда силсесквиоксанов, металлосилоксанов и полимеров в химии материалов. Силанольные группы являются важными структурными фрагментами цеолитов и силикагелей, определяя поверхностные свойства этих веществ. Среди известных силанолов наиболее изучены соединения $\text{R}_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}$, содержащие у атома кремния только алкильные и/или арильные заместители.

Введение функциональной группы в любую молекулу приводит к изменению ее физико-химических свойств и, в первую очередь, к увеличению ее синтетического потенциала. Однако силанолы с функциональной группой все еще остаются малоизученными соединениями. Несмотря на это исследования таких соединений весьма перспективны. Так, гидрохлориды силанолов с пентакоординированным атомом кремния, синтезированные мягким гидролизом [N-(карбамидо)метил]диметилхлорсиланов и родственных соединений, удивительно стабильны в отличие от большинства известных силанолов, но причина этого, а также влияние структуры исходных соединений на их формирование не выяснены. Результаты, полученные при исследовании биологической активности карбофункциональных силандиолов, свидетельствуют о возможности их использования в медицине. В частности, биоизостерическая замена карбонильного углерода кетонной группы в α -кетоамидах силандиольной группой $\text{Si}(\text{OH})_2$ привела к созданию новых высокоэффективных ингибиторов ангиотензин-превращающих ферментов. N-(Тригидроксисилилметил)-амид фенилуксусной кислоты $\text{PhCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{Si}(\text{OH})_3$ проявляет ингибирующую активность по отношению к β -лактамазе *Enterobacter cloacae* P99.

Развитие химии amino- и амидосодержащих силанолов имеет два важных аспекта. Во-первых, доступность таких соединений приведет к их широкому применению как полифункциональных синтонов и катализаторов в

синтетической органической и элементоорганической химии, медицинской химии и химии материалов. Во-вторых, изучение их структурных особенностей спектральными и квантово-химическими методами приведет к прогрессу в теории строения соединений тетра- и пентакоординированного кремния.

В связи с этим, **целью настоящей работы** является поиск эффективных методов синтеза полифункциональных кремнийсодержащих аминов и амидов кислот, изучение их строения и физико-химических свойств, а также возможности использования их в качестве прекурсоров для синтеза силанолов с функциональной группой. Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

- Разработать методы синтеза и изучить реакционную способность диорганил(анилино)хлорсиланов $RR'Si(NR''Ph)Cl$ как возможных прекурсоров силанолов.
- Найти подходы к синтезу (N-галогенсилил)карбоксамидов как возможных прекурсоров силанолов.
- Изучить строение и свойства продуктов реакции 2-гидроксиацетанилида и его производных с диорганилдихлорсиланами $RR'SiCl_2$ и хлорметил(диметил)силаном $ClCH_2SiMe_2Cl$.
- Разработать новые методы синтеза хлорметил(диметил)силанола $ClCH_2SiMe_2OH$.
- Изучить особенности строения кремнийсодержащих амидов $RC(O)NHSiMe_3$ ($R = Me, CF_3, Ph$) методами РСА, ИК спектроскопии и квантовой химии.

Исследования проводились в соответствии с планом НИР ИрИХ СО РАН «Направленный синтез, изучение строения и реакционной способности сульфидов, сульфонамидов, азолов, трифламида и гетероатомных производных кремнийорганических соединений» (Рег. № 01201281994) и при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований №14-03-31462 мол-а.

Научная новизна и практическая значимость работы. Разработан метод синтеза диорганил(анилино)хлорсиланов $RR'Si(NR''Ph)Cl$ и получены данные о их реакционной способности. Разработаны новые эффективные методы синтеза хлорметил(диметил)силанола $ClCH_2SiMe_2OH$ на основе реакций гидролиза N-(хлорметил(диметил)силил)аминов $ClCH_2SiMe_2NR_2$ и N-[хлорметил(диметил)силил]-N-метиламида диизопропилфосфорной кислоты $(iPrO)_2P(O)N(Me)SiMe_2CH_2Cl$. Разработан удобный препаративно надежный метод синтеза N-(триметилсилил)трифторацетамида $CF_3C(O)NHSiMe_3$ на основе реакции гексаметилдисилазана с ангидридом

трифторуксусной кислоты. Методом РСА установлена кристаллическая структура N-триметилсилиламидов кислот $RC(O)NHSiMe_3$ ($R = Me, CF_3, Ph$). Показано, что реакция пересилилирования *бис*[(N-метил)ацетиамидо]-диметилсилана $[CH_3C(O)N(Me)]_2SiMe_2$ хлорметил(диметил)хлорсиланом $ClCH_2SiMe_2Cl$ завершается образованием N-[хлор(диметил)силил]-N-метилацетамида $CH_3C(O)N(Me)SiMe_2Cl$. Этот метод открывает возможность синтеза N-силиламидов карбоновых кислот, содержащих у атома кремния функциональные группы. Изучено взаимодействие N-(2-гидроксифенил)ацетамида с гексаметилдисилазаном, триметилхлорсиланом, хлорметил(диметил)хлорсиланом и метилорганил-дихлорсиланами $MeRSiCl_2$ ($R = Me, Ph, Vinyl$), спектральными методами доказано существование амидо-имидатной изомерии между 5-членными гетероциклическими 3-ацетил-2-метил-2-органил-2,3-дигидро-1,3,2-бензоксазасилолами и 7-членными бензодиоксазасилепинами. Гидролиз первых приводит к образованию силанолов - N-[2-((гидрокси)метилорганилсилилокси)-фенил]ацетиамидов $CH_3C(O)NH[p-(OSiMeROH)C_5H_4]$.

Достоверность и надёжность полученных результатов обеспечена использованием современных методов синтеза и анализа синтезированных соединений методами мультаядерной спектроскопии ЯМР, рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии и элементного анализа.

Личный вклад автора. Результаты, лежащие в основе данной диссертационной работы, получены лично автором или при его непосредственном участии. Соискатель участвовал в планировании и выполнении экспериментов, интерпретации полученных данных, в подготовке и написании публикаций.

Апробация работы и публикации. На основе полученных результатов было опубликовано 9 статей в рецензируемых изданиях, 4 из которых – в зарубежных журналах. Результаты были представлены на Всероссийской научной конференции "Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи" (г. Иркутск), XXVII международной научно-технической конференции «Реактив – 2013» (г. Иркутск) и XVII международном симпозиуме по химии кремния "ISOS-2014" (г. Берлин).

Объем и структура работы. Диссертация представлена на 183 страницах и включает литературный обзор по методам получения, свойствам и способам применения α -карбофункциональных силанолов, главу результатов собственных исследований, экспериментальную часть, выводы и список цитируемой литературы, включающий 268 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Изучение силанолов и их прекурсоров методами спектроскопии и квантовой химии

1.1. Изучение строения N-[гидрокси(диметил)силилметил]-N,N'-пропиленмочевины и ее гидрохлорида методами ИК-спектроскопии и квантовой химии*

N-[Гидрокси(диметил)силилметил]-N,N'-пропиленмочевина **1** и ее гидрохлорид **2**, синтезированные ранее в нашей лаборатории, проявляют удивительно высокую стабильность и, в отличие от большинства известных силанолов, в обычных условиях не образуют продуктов конденсации. По-видимому, одной из причин такого поведения является существование внутри- и межмолекулярных водородных связей в этих соединениях. Современные исследования в области супрамолекулярной химии свидетельствуют о том, что меж- и внутримолекулярные водородные связи могут играть ключевую роль, как в стабильности соединений, так и в направлении химических реакций.

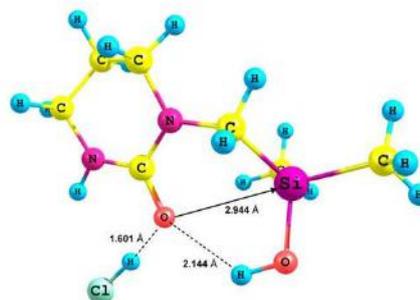
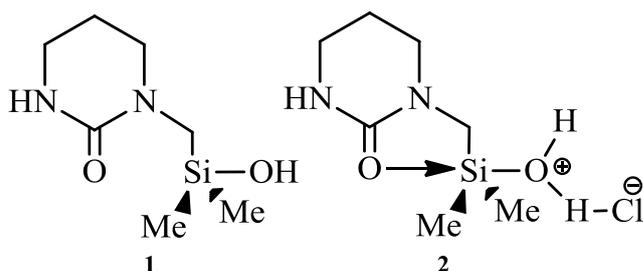


Рис. 1. Структура конформера соединения **2** с бифуркационной связью.

Поэтому соединения **1**, **2** были изучены методами ИК спектроскопии и квантовой химии. Согласно полученным данным, в твердой фазе силанол **1** существует преимущественно в форме конформера, в котором координационное взаимодействие $C=O \rightarrow Si$ существенно ослаблено сильной внутримолекулярной водородной связью между $C=O$ и OH группами. Гидрохлорид силанола **2** в кристаллическом состоянии представлен конформером, в котором OH -группа в аксиальном положении связана с молекулой HCl . В растворе этот конформер находится в равновесии с конформером с экваториальным положением OH -группы и бифуркационной связью, компонентами которой являются координационная связь $C=O \rightarrow Si$, внутримолекулярная водородная связь $C=O \cdots HO$ и межмолекулярная водородная связь $C=O \cdots HCl$ (рис. 1).

* совместно с к.ф.-м.н. Н.Н. Чипаниной, к.х.н. Т.Н. Аксаментовой

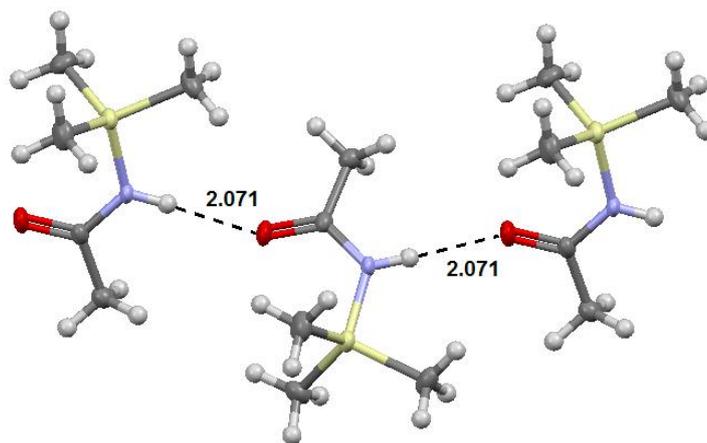


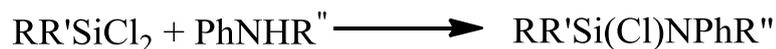
Рис. 2. Межмолекулярные водородные связи $NH \cdots O=C$ в кристаллах $MeC(O)NHSiMe_3$.

2. Синтез и свойства N-силиламинов и –амидов кислот как прекурсоров силинолов

2.1. Синтез и химические свойства N-[хлор(диорганил)силил]-анилинов

Силиланилины $ClCH_2SiR(NArR')Cl$, содержащие у атома кремния аминогруппу и атом хлора, представляют интерес как прекурсоры для получения (хлорметил)силандиолов $ClCH_2SiR(OH)_2$ и (хлорметил)аминосиланолов $ClCH_2SiR(NArR')OH$ с лабильной функциональной группой у атома кремния, способной к дальнейшим химическим превращениям. В литературе сведения о N-[хлор(диорганил)силил]анилинах отсутствуют. Мы разработали метод синтеза $RR'Si(NPhR'')Cl$ (**6-16**), основанный на взаимодействии диорганилдихлорсиланов с $PhNHR''$ ($R'' = H, Me$) в присутствии Et_3N как акцептора хлористого водорода в среде толуола или бензола (схема 2). Подбор условий реакции выполнен на примере взаимодействия Me_2SiCl_2 с N-метиланилином (табл. 1.).

Схема 2



$R = R' = Me, R'' = Me$ (**6**); $R = Me, R' = Ph, R'' = H$ (**7**); $R = Me, R' = Ph, R'' = Me$ (**8**);
 $R = Me, R' = Vinyl, R'' = H$ (**9**); $R = Me, R' = Vinyl, R'' = Me$ (**10**); $R = R' = Ph, R'' = H$ (**11**);
 $R = R' = Ph, R'' = Me$ (**12**); $R = Me, R' = ClCH_2, R'' = H$ (**13**); $R = Me, R' = ClCH_2, R'' = Me$ (**14**);
 $R = Me, R' = Cl(CH_2)_3, R'' = H$ (**15**); $R = Me, R' = Cl(CH_2)_3, R'' = Me$ (**16**)

Таблица 1

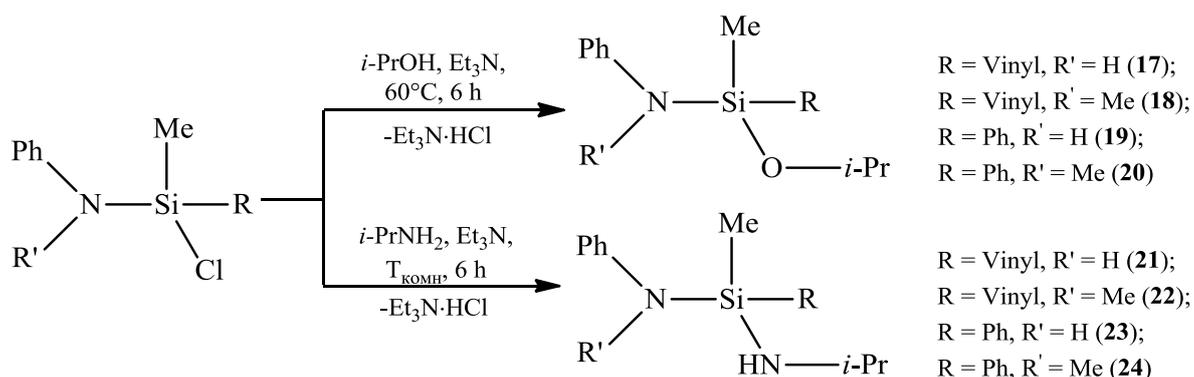
Влияние природы растворителя, соотношения исходных реагентов, а также температуры и времени проведения реакции на выход соединения **6**

Растворитель	Основание	силан : анилин : основание	T, °C	Время, ч.	Выход, %
Et ₂ O	Et ₃ N	1 : 1 : 1.1	комн.	48	56
Et ₂ O	Et ₃ N	1 : 1 : 1.1	комн.	48	32*
Et ₂ O	Et ₃ N	1 : 1 : 1.1	комн.	96	62
Et ₂ O	Et ₃ N	1 : 1 : 1.1	34	12	42
ТГФ	Et ₃ N	1 : 1 : 1.1	комн.	48	52
ТГФ	Et ₃ N	1 : 1 : 1.1	66	12	49
гексан	Et ₃ N	1 : 1 : 1.1	комн.	48	58
гексан	Et ₃ N	1 : 1 : 1.1	68	10	59
бензол	Et ₃ N	1 : 1 : 1.1	комн.	48	72
бензол	Et ₃ N	1 : 1 : 1.1	50	24	76
бензол	Et ₃ N	1 : 1 : 1.1	50	24	40*
бензол	Et ₃ N	1 : 1 : 1.1	80	10	73
бензол	Et ₃ N	1 : 1 : 1.1	80	24	76
бензол	пиридин	1 : 1 : 1.1	50	24	75
бензол	Et ₃ N	1 : 1 : 2	50	24	77
бензол	PhMeNH	1 : 2	комн.	48	19
бензол	PhMeNH	1 : 2	80	48	44
толуол	Et ₃ N	1 : 1 : 1.1	60	24	80
толуол	Et ₃ N	1 : 1 : 1.1	110	10	75

*реакцию проводили в условиях медленного добавления раствора силана в смесь аминов

Реакции N-[хлор(диорганил)силил]анилинов с *i*-PrOH и *i*-PrNH₂ были изучены на примере N-[хлор(метилвинил)силил]- и N-[хлор(метилфенил)-силил]анилинов (схема 3).

Схема 3

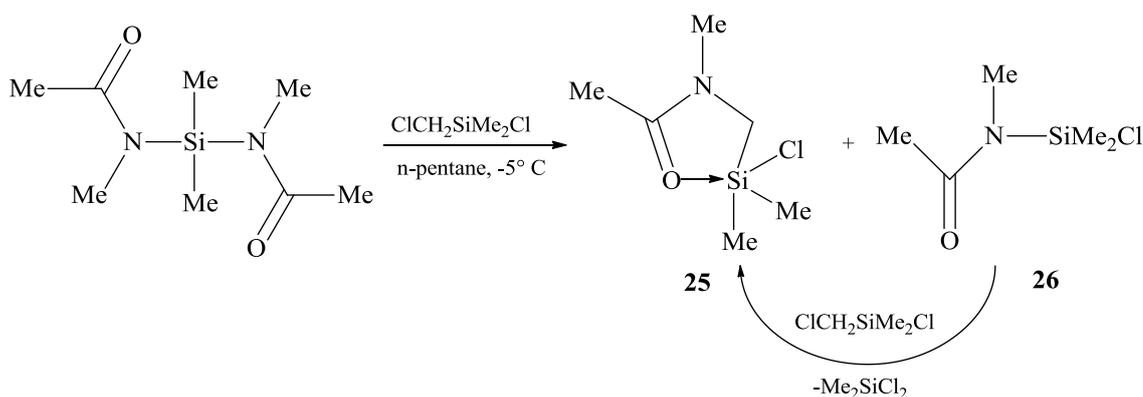


Выбор силанов обусловлен тем, что винильная группа потенциально способна к реакциям присоединения и полимеризации, а фенильная группа является латентной функциональной группой вследствие склонности связи Si-C_{Ar} к расщеплению, что значительно расширяет синтетический потенциал образующихся в реакции силанов **17-24**. Следует отметить, что N-[хлор(диорганил)силил]анилины легко гидролизуются, образуя смесь соответствующих силанолов и силоксанов, которую, к сожалению, разделить не удалось.

2.2. Синтез N-[хлор(диметил)силил]-N-метилацетамида

В литературе описаны N-(силил)амиды карбоновых кислот, содержащие у атома кремния функциональные группы OR, OAr, RC(O)N(R'). Однако эти соединения немногочисленны, а их реакционная способность мало изучена. Сведения о N-[(галоген)силил]амидах карбоновых кислот в литературе отсутствуют. Бис[(N-метил)ацетамидо]диметилсилан реагирует с эквимольным количеством ClCH₂SiMe₂Cl образуя с почти количественным выходом N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метилацетамид **25** и N-[хлор(диметил)силил]-N-метилацетамид **26** (схема 4). Следует отметить, что соединение **26** также вступает в реакцию пересилилирования с ClCH₂SiMe₂Cl и при добавлении второго моля ClCH₂SiMe₂Cl в реакционную смесь или при соотношении реагентов 1 : 2 образуется лишь Me₂SiCl₂ и соединение **25**.

Схема 4

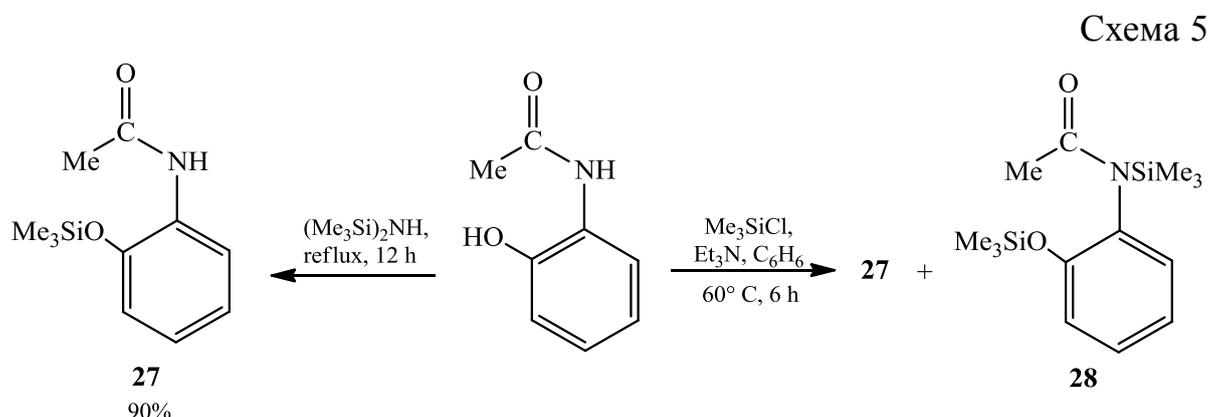


2.3. Синтез и изучение строения новых кремнийорганических производных N-(2-гидроксифенил)ацетамида

N-(2-Гидроксифенил)ацетамид является структурным изомером парацетамола и проявляет биологическую активность. В производных N-(2-гидроксифенил)ацетамида возможно существование внутри- и межмолекулярных водородных связей, которые потенциально способны влиять на стабильность силанолов с таким структурным фрагментом.

2.3.1. Взаимодействие N-(2-гидроксифенил)ацетамида с Me₃SiCl и (Me₃Si)₂NH

Наиболее удобным способом силилирования N-(2-гидроксифенил)ацетамида является его взаимодействие с (Me₃Si)₂NH, приводящее к образованию N-(2-(триметилсилилокси)фенил)ацетамида **27** (схема 5). NH-группа с образованием продукта **28** в этих условиях не силилируется.



N-(2-Гидроксифенил)ацетамид реагирует с двумя эквивалентами Me₃SiCl в присутствии Et₃N с образованием смеси двух соединений: N-(2-(триметилсилилокси)фенил)ацетамида **27** и N-(2-(триметилсилилокси)-фенил)-N-триметилсилилацетамида **28** в соотношении 1:0.8 (схема 5). К сожалению, нам не удалось выделить продукт **28** из смеси ввиду его гидролитической нестабильности и высокой температуры кипения. Поэтому продукт **28** был охарактеризован мультядерной спектроскопией ЯМР в смеси с соединением **27**. N-(2-(Триметилсилилокси)фенил)ацетамид **27** – стабильное соединение, выделенное перекристаллизацией из MeCN, а также возгонкой в вакууме. Его строение доказано методами ИК, ЯМР спектроскопии и РСА (рис. 3).

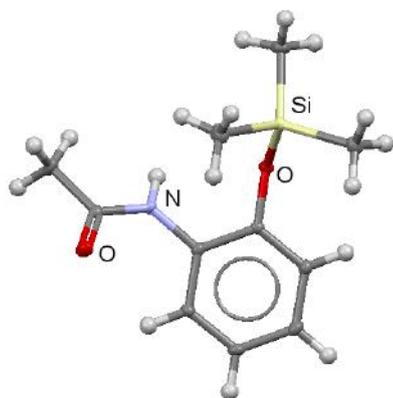


Рис. 3. Структура соединения **27**.

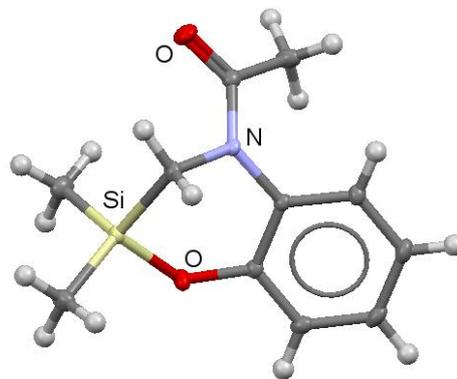


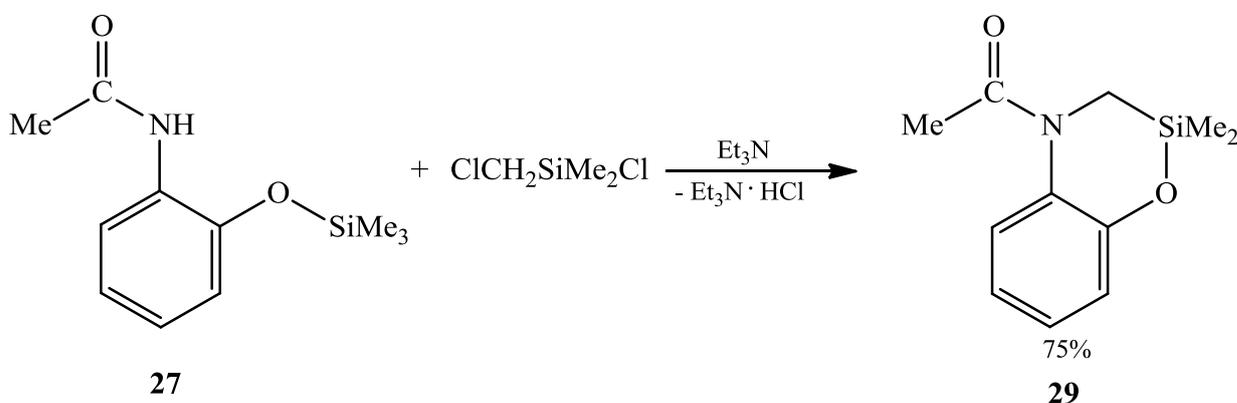
Рис. 4. Структура соединения **29**.

Согласно данным РСА, амидный фрагмент соединения **27** находится в *транс*-конформации, а его молекулы объединены в цепочки посредством водородных связей $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ длиной 2.111 Å.

2.3.2. Взаимодействие N-(2-гидроксифенил)ацетамида и его O-триметилсилилпроизводного с хлорметил(диметил)хлорсиланом

N-(2-(Триметилсилилокси)фенил)ацетамид **27** реагирует с $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ в присутствии Et_3N с образованием шестичленного гетероциклического соединения – 4-ацетил-2,2-диметил-3,4-дигидро-2H-1,4,2-бензоксазасилина **29**, представляющего собой бесцветные кристаллы, его структура подтверждена данными мультитядерной спектроскопии ЯМР и РСА. (схема 6, рис. 4).

Схема 6



2.3.3. Взаимодействие N-(2-гидроксифенил)ацетамида с MeRSiCl_2

N-(2-Гидроксифенил)ацетамид взаимодействует с MeRSiCl_2 ($\text{R} = \text{Me}$, Vinyl, Ph) в среде бензола в присутствии Et_3N с образованием соединений **30-32** (схема 7).

Эти соединения выделены вакуумной перегонкой в виде вязких жидкостей. Согласно данным ЯМР и ИК спектроскопии они являются смесью изомеров – соответствующих амидов **30a-32a** (3-ацетил-2-метил-2-органил-2,3-дигидро-1,3,2-бензоксаазасилолов) и имидатов **30b-32b** (2,4-диметил-2-органилбензо[1,3,5,2]диоксаазасилепинов). На рис. 5 приведен спектр ЯМР ^1H в области 0-2.5 м.д. соединения **30** непосредственно после перегонки. Структура соединения **30a** была подтверждена методом РСА (рис. 6). Существование изомеров может быть результатом амидо-имидатной таутомерии уже образовавшихся соединений **30-32** и/или их одновременным независимым формированием в реакции в результате амидо-имидатной таутомерии либо N-(2-гидроксифенил)ацетамида, либо O-силилированного интермедиата, образовавшегося на первой стадии реакции (схема 7).

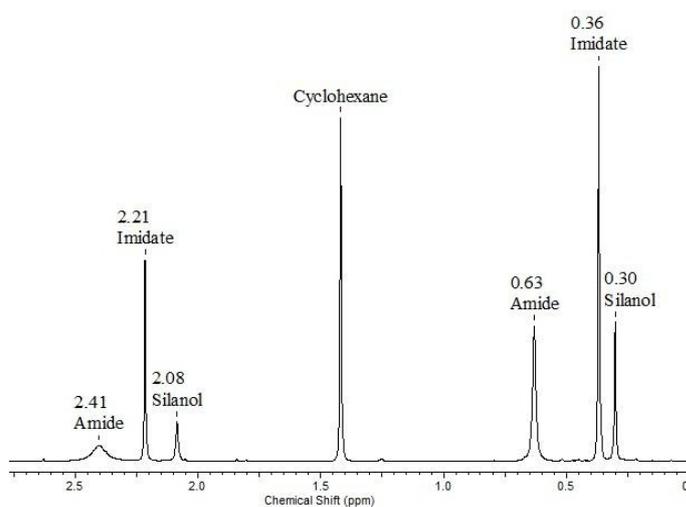
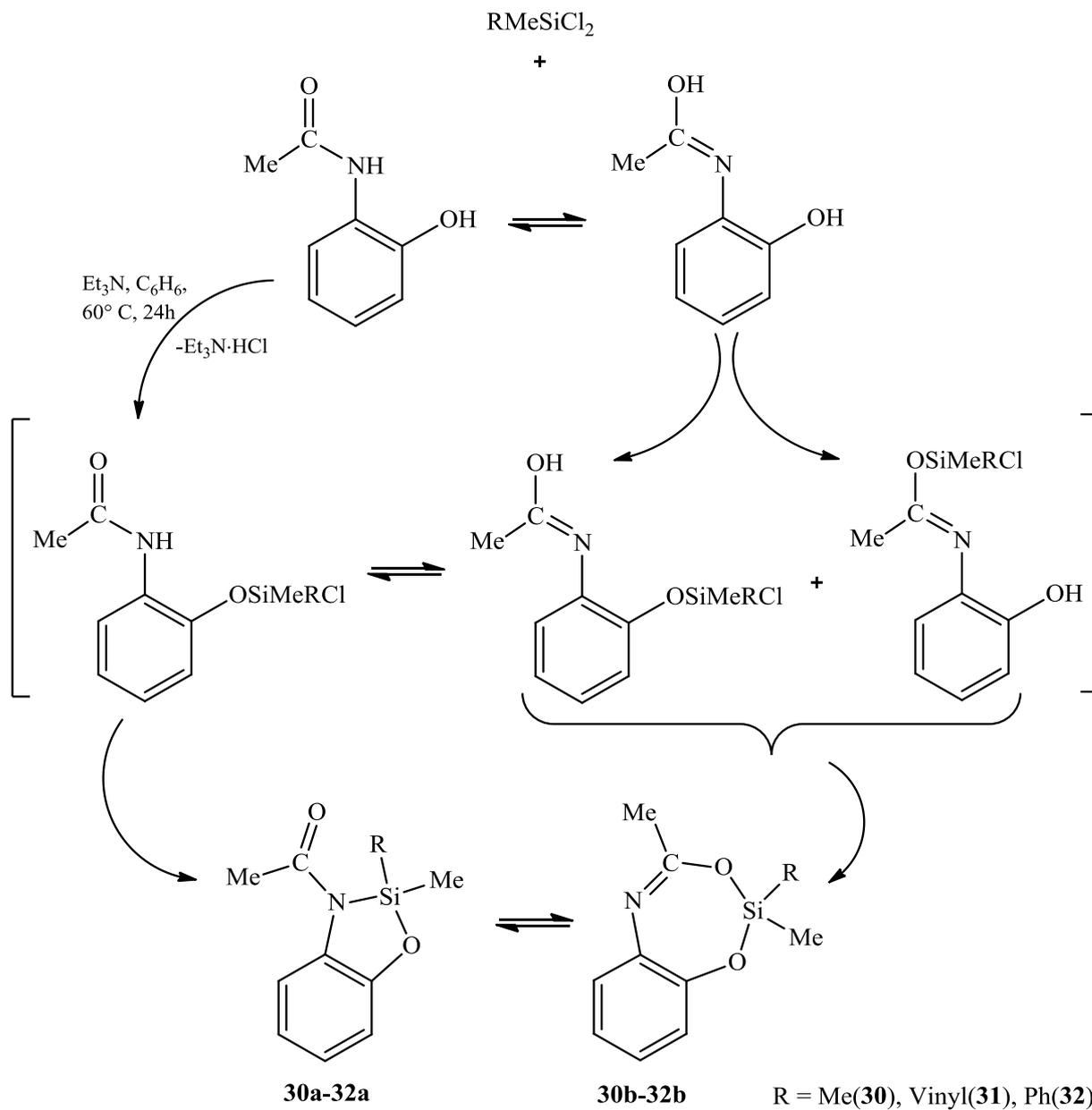


Рис. 5. Фрагмент ЯМР спектра на ядрах ^1H соединения **30**.

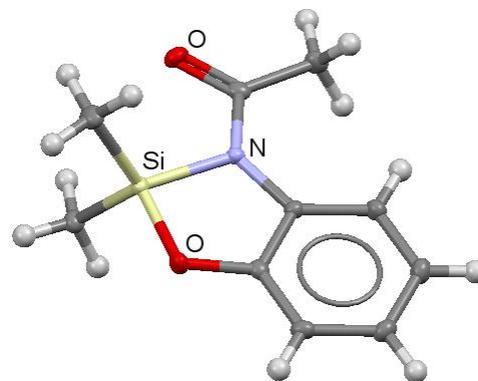


Рис. 6. Структура соединения **30a**.

3. Синтез силанолов

3.1. Синтез хлорметил(диметил)силанола

Хлорметил(диметил)силанол **33** впервые был синтезирован в середине прошлого века, существует несколько методов его синтеза, которые, как правило, приводят к образованию смеси силанол **33** - 1,2-бис(хлорметил)-1,1,2,2-тетраметилсилоксан **34**. Нами был выполнен подбор условий реакции гидролиза $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$, и найдены новые подходы к синтезу силанола **33**, основанные на реакциях гидролиза хлорметил(диметил)аминосиланов и N-[хлорметил(диметил)силил]-N-метиламида диизопропилфосфорной кислоты.

3.1.1. Подбор условий реакции гидролиза $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$

Гидролиз $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ по описанному в литературе методу не привел к ожидаемым высоким выходам силанола **33**. Поэтому был выполнен подбор условий реакции путем варьирования основания, количества воды, растворителя и температуры (схема 8, табл. 2).

Схема 8



Таблица 2

Влияние условий реакции гидролиза на соотношение продуктов **33/34**

№	Растворитель	Основание	H ₂ O, (экв.)	T, °C	Время, ч.	Соотношение 33/34 , %**	Конверсия, %**
1*	H ₂ O-Et ₂ O	(NH ₄) ₂ CO ₃	Избыток	23	0.5	65/35	100
4	Et ₂ O	(NH ₄) ₂ CO ₃	10	0	1	70/30	80
5	Et ₂ O	Et ₃ N	10	25	0.5	75/25	75
7	Et ₂ O	PhNH ₂	10	0	1.5	90/10	100
10	ТГФ	Et ₃ N	1	20	0.1	85/15	100
11	ТГФ	Et ₃ N	1	0	0.1	90/10	95
12	ТГФ	Et ₃ N	1	0	0.5	90/10	100
13	ТГФ	PhNMe ₂	1	20	0.5	85/15	100
14	ТГФ	PhNMe ₂	1	0	0.5	90/10	100
16	ТГФ	PhNMe ₂	1	0	0.2	95/5	100
17	Me ₃ N	Me ₃ N	1	-5	0.1	95/5	90
18	Me ₃ N	Me ₃ N	1	-5	0.5	95/5	100

* Условия, описанные в лит.: *Cella J.A., J. Organometal. Chem., 1994, Vol. 480, P. 23.*

** определены на основании интегральных интенсивностей сигналов в спектрах ЯМР ¹H

Применение N,N-диметиланилина как основания в ТГФ или использование триметиламина, и как растворителя и как реагента, позволило увеличить выход соединения **33** до 95% при полной конверсии исходного силана.

3.1.2. Синтез силанола **33** гидролизом хлорметил(диметил)-аминосиланов

Предлагаемый нами альтернативный способ получения силанола **33** основан на реакции гидролиза связи Si-N хлорметил(диметил)аминосиланов **35a**, **35b** (схема 9). Гидролиз проводили в среде ТГФ или ацетонитрила. Подбором условий реакций удалось добиться соотношения продуктов **33:34** равным 95:5 при полной конверсии исходных силанов (табл. 3).

Схема 9

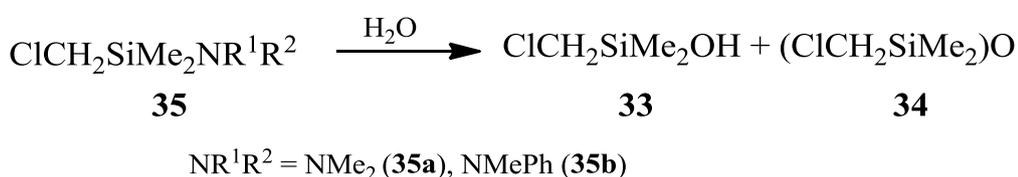


Таблица 3

*Влияние условий реакции гидролиза силанов **35a,b** на соотношение **33/34***

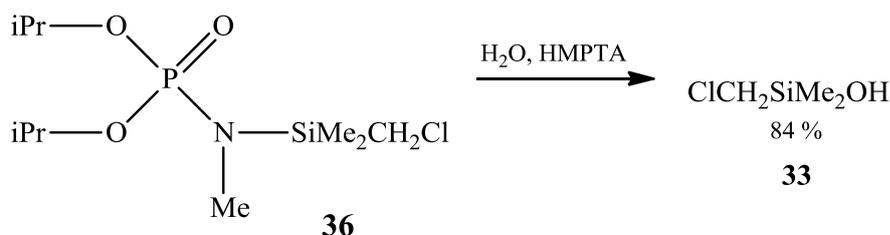
Силан	Растворитель	H ₂ O, (экв.)	T, °C	Время, ч.	Соотношение 33/34 , %*	Конверсия 35 , %*
35a	ТГФ	10	25	2	68/32	100
35a	ТГФ	1	25	2	75/25	100
35a	ТГФ	1	0	2	85/15	100
35a	ТГФ	1	0	1	90/10	100
35a	ТГФ	1	5	0.5	95/5	100
35a	MeCN	1	0	1	91/9	92
35a	MeCN	1	0	2	87/13	100
35a	MeCN	1	5	1	90/10	100
35b	ТГФ	1	0	1.5	95/5	93
35b	ТГФ	1	5	1	95/5	100
35b	MeCN	1	0	1.5	95/5	94
35b	MeCN	1	5	1	95/5	100

*определены на основании интегральных интенсивностей сигналов в спектрах ЯМР ¹H

3.1.3. Гидролиз N-[хлорметил(диметил)силил]-N-метиламида диизопропилфосфорной кислоты

Гидролиз N-[хлорметил(диметил)силил]-N-метиламида диизопропилфосфорной кислоты **36**, в растворе ГМФТА эквимольным количеством воды приводит к образованию чистого хлорметилдиметилсиланола **33** с выходом 84% после перегонки (схема 10).

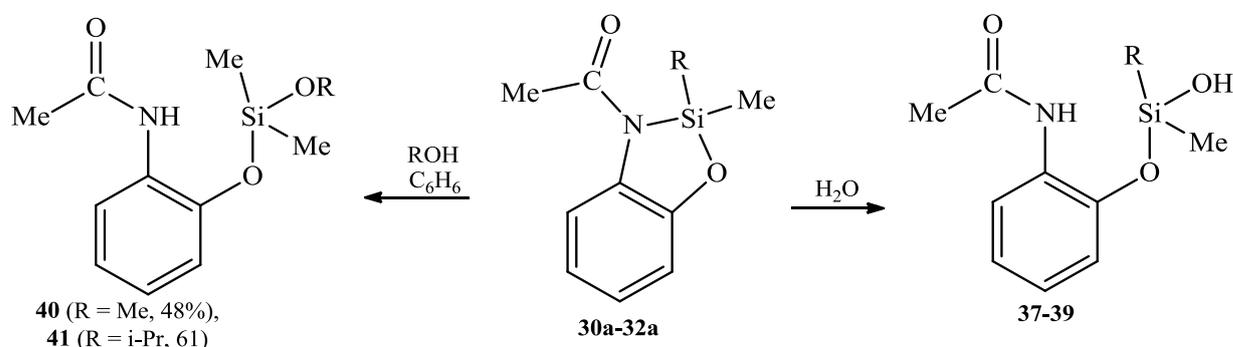
Схема 10



3.2. Синтез N-[2-(гидрокси)метилорганилсилилокси)фенил]-ацетамидов.

3-Ацетил-2-метил-2-органил-2,3-дигидро-1,3,2-бензоксазасилолы **30a-32a** гигроскопичны и легко гидролизуются влагой воздуха с раскрытием гетероцикла по связи Si-N и образованием соответствующих силанолов - N-[2-((гидрокси)метилорганилсилилокси)фенил]ацетамидов **37-39** (схема 11). N-[2-((гидрокси)диметилсилилокси)фенил]ацетамид **37** выделен мягким гидролизом с выходом 92%, силанолы **38** и **39** выделить в чистом виде не удалось, их присутствие регистрируется в спектрах ЯМР образцов соединений **31**, **32**. На примере соединения **30a** показана возможность расщепления связи Si-N гетероцикла спиртами с образованием соответствующих N-[2-((алкокси)диметилсилилокси)фенил]ацетамидов **40**, **41** (схема 11).

Схема 11



ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное изучение химических и структурных особенностей ряда кремнийорганических производных аминов и амидов как перспективных предшественников силанолов с функциональной группой.
2. Разработан метод синтеза N-[хлор(диорганил)силил]анилинов и изучено их взаимодействие с изопропиламином и изопропиловым спиртом.
3. Взаимодействием бис[(N-метил)ацетидами]диметилсилана с хлорметил(диметил)хлорсиланом синтезирован первый представитель N-(хлорсилил)амидов карбоновых кислот – N-[хлор(диметил)силил]-N-метилацетамид. Эта реакция открывает простой путь к получению N-силилкарбоксамидов с функциональной группой у атома кремния.
4. Разработан простой и эффективный метод синтеза N-(триметилсилил)трифторацетамида с высоким выходом.
5. Силилирование N-(2-гидроксифенил)ацетамида гексаметилдисилазаном приводит к образованию продукта O-силилирования – N-(2-(триметилсилилокси)фенил)ацетамиду, а взаимодействие с Me_3SiCl в присутствии триэтиламина к образованию смеси N-(2-(триметилсилилокси)фенил)ацетамида и гидролитически неустойчивого N-(2-(триметилсилилокси)фенил)-N-триметилсилацетамида. Взаимодействие N-(2-(триметилсилилокси)фенил)ацетамида с хлорметил(диметил)хлорсиланом в присутствии триэтиламина приводит к образованию шестичленного гетероциклического соединения – 4-ацетил-2,2-диметил-3,4-дигидро-2H-1,4,2-бензоксазасилина.
6. N-(2-гидроксифенил)ацетамид реагирует с дихлорсиланами с образованием 3-ацетил-2-метил-2-органил-2,3-дигидро-1,3,2-бензоксазасилолов. Согласно данным ИК и мультаядерной спектроскопии ЯМР эти соединения существуют в равновесии с их имидатными изомерами – 7-членными гетероциклическими бензодиоксазасилепинами. Гидролиз 3-ацетил-2-метил-2-органил-2,3-дигидро-1,3,2-бензоксазасилолов приводит к образованию силанолов – N-[2-((гидрокси)метилорганилсилилокси)фенил]ацетамидов.
7. Разработаны новые методы получения хлорметил(диметил)силанола на основе реакций гидролиза N-(хлорметил(диметил)силил)аминов и N-[хлорметил(диметил)силил]-N-метиламида диизопропилфосфорной кислоты. Гидролиз $(i\text{-PrO})_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ позволяет синтезировать чистый хлорметил(диметил)силанол с выходом до 84%.
8. Исследование структурных особенностей N-триметилсилаамидов карбоновых кислот $\text{RC}(\text{O})\text{NHSiMe}_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CF}_3, \text{Ph}$) методами PCA, ИК-спектроскопии и квантовой химии показало, что их молекулы склонны образовывать самоассоциаты, как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, посредством водородных связей. Введение триметилсилильной группы к атому азота повышает спектроскопическую N-H кислотность данных соединений по сравнению с изоструктурными углеродными аналогами $\text{RC}(\text{O})\text{NHCM}_3$. Квантовохимическое исследование N-[гидрокси(диметил)силилметил]-N,N'-пропиленмочевины и ее гидрохлорида показало существование конформеров с редким типом бифуркационной связи, состоящей из двух компонент: внутримолекулярной координационной связи атома $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$ и водородной связи карбонильного кислорода с Si-OH группой.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Никонов, А. Ю. Синтез N-[хлор(диорганил)силил]анилинов / А. Ю. Никонов, И. В. Стерхова, Н. Ф. Лазарева // ЖОХ. – 2014. – Т. 84. – № 5. – С. 789–793.
2. Стерхова, И. В. Конформационное строение N-(силилметил)анилинов $\text{PhNHCH}_2\text{SiMe}_n(\text{OEt})_{3-n}$ ($n = 0-3$) / И. В. Стерхова, А. Ю. Никонов, И. М. Лазарев, Н. Ф. Лазарева // ЖОХ. – 2014. – Т. 84. – № 6. – С. 938–943.
3. Chipanina, N. N. Apicophilicity versus Hydrogen Bonding. Intramolecular Coordination and Hydrogen Bonds in N-[(Hydroxydimethylsilyl)methyl]-N,N'-propyleneurea and Its Hydrochloride. DFT and FT-IR Study and QTAIM and NBO Analysis / N. N. Chipanina, N. F. Lazareva, T. N. Aksamentova, A. Yu. Nikonov, B. A. Shainyan // Organometallics. – 2014. – V. 33. – N. 10. – P. 2641–2652.
4. Лазарева, Н. Ф. Синтез N-[хлор(диметил)силил]-N-метилацетамида / Н. Ф. Лазарева, А. Ю. Никонов // Изв. АН Сер. Хим. – 2015. – Т. 4. – С. 965–966.
5. Стерхова И. В. Стереoeлектронное строение и самоассоциация N-триметилсилилсульфонамидов / И. В. Стерхова, А. Ю. Никонов, И. М. Лазарев, М. Ю. Москалик, Н. Ф. Лазарева // ЖОХ. – 2015. – Т. 85. – № 7. – С. 1138–1145.
6. Lazareva N. F. Synthesis of (chloromethyl)dimethylsilanol / N. F. Lazareva, A. Yu. Nikonov // Monatsh. Chem. – 2015. – V. 146. – N. 6. – P. 983–986.
7. Никонов А. Ю. Взаимодействие N-[хлор(диорганил)силил]анилинов с изопропанолом и изопропиламином / А. Ю. Никонов, И. В. Стерхова, Н. Ф. Лазарева // ЖОХ. – 2015. – Т. 85. – № 8. – С. 1309–1312.
8. Sterkhova I. V. N-trimethylsilyl carboxamides $\text{RC}(\text{O})\text{NHSiMe}_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CF}_3, \text{Ph}$): X-ray, DFT and FTIR study / I. V. Sterkhova, A. Yu. Nikonov, I. M. Lazarev, V. I. Smirnov, N. F. Lazareva // J. Mol. Struct. – 2015. – V. 1098. – P. 408–415.
9. Nikonov A. Yu. Silylated derivatives of N-(2-hydroxyphenyl)acetamide: synthesis and structure / A. Yu. Nikonov, I. V. Sterkhova, I. M. Lazarev, A. I. Albanov, N. F. Lazareva // J. Mol. Struct. – 2016. – V. 1122. – P. 10–17.
10. Никонов А. Ю. N-[хлор(диорганил)силил]анилины: синтез, строение и химические свойства. Материалы конференции «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи 2013» / А. Ю. Никонов. – Иркутск, Россия. – 2013. – С. 119-120.
11. Lazareva, N. Trans-silylation of bis(N-acylamino)silanes by $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$. Материалы XVII Международного симпозиума по химии кремния ISOS – 2014 / N. Lazareva, A. Nikonov, I. Sterkhova. – Берлин, Германия. – 2014. – С. 151.
12. Sterkhova, I. H-bonding in N-(trimethylsilyl)amides: IR spectroscopy and DFT calculations. Материалы XVII Международного симпозиума по химии кремния ISOS – 2014 / I. Sterkhova, A. Nikonov, M. Moskalik, N. Lazareva. – Берлин, Германия. – 2014. – С. 262.
13. Nikonov, A. N-[chloro(diorganyl)silyl]anilines: synthesis and reactivity. Материалы XVII Международного симпозиума по химии кремния ISOS – 2014 / А. Nikonov, I. Sterkhova, N. Lazareva. – Берлин, Германия. – 2014. – С. 262.

Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.