

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. А. Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

НИКОНОВ АЛЕКСЕЙ ЮРЬЕВИЧ

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

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель:
доктор химических наук
Н. Ф. Лазарева

Иркутск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. α -КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СИЛАНОЛЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА (<i>Литературный обзор</i>)	10
1.1. (Галогенметил)силанолы.....	10
1.1.1. Методы синтеза силанолов с фрагментом Hal-C-Si-OH.....	10
1.1.2. Химические свойства (галогенметил)силанолов	14
1.2. Силанолы, содержащие в геминальном положении атом серы.....	15
1.2.1. Синтез силанолов, содержащих фрагмент S-C-Si-OH.....	15
1.2.2. Свойства и строение силанолов с фрагментом S-C-Si-OH.....	21
1.3. Силанолы с фрагментом O-C-Si-OH.....	24
1.3.1. Методы синтеза силанолов с фрагментом O-C-Si-OH.....	24
1.3.2. Особенности строения, химические свойства и биологическая активность силанолов с фрагментом O-C-Si-OH.....	34
1.4. Силанолы с фрагментом N-C-Si-OH.....	41
1.4.1. Синтез силанолов, содержащих α -амино- или α -амидогруппу	41
1.4.2. Химические свойства и структурные особенности силанолов, содержащих α -амино- или α -амидогруппу	52
1.5. Заключение.....	58
ГЛАВА 2. КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ АМИНЫ И АМИДЫ И СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ СИЛАНОЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ (<i>Результаты и обсуждение</i>).....	59
2.1. Изучение силанолов и их прекурсоров методами спектроскопии и квантовой химии.....	59
2.1.1. Изучение строения N-[гидрокси(диметил)силилметил]-N,N'- пропиленмочевины и ее гидрохлорида методами ИК-спектроскопии и квантовой химии	59
2.1.2. Изучение N-триметилсилилкарбоксамидов RC(O)NHSiMe ₃ (R = Me, CF ₃ , Ph) методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и квантовой химии	69
2.1.2.1. Синтез N-триметилсилиламида трифторуксусной кислоты	70
2.1.2.2. Изучение структуры N-ТМС-карбоксамидов 3-5 методом РСА.....	71
2.1.2.3. Квантово-химическое исследование соединений 3-5 и их изоструктурных углеродных аналогов	74
2.1.3. Изучение структурных особенностей N- триметилсилилсульфонамидов RSO ₂ NHSiMe ₃ (R = Me, CF ₃ , Ph) методами ИК-спектроскопии и квантовой химии.....	81
2.1.3.1. Квантово-химическое изучение соединений 9-14	83

2.1.3.2. Изучение соединений 9-14 методом ИК спектроскопии.....	85
2.1.4. Изучение конформационного строения и внутримолекулярных водородных связей в молекулах N-(силилметил)анилинов PhNHCH ₂ SiMe _n (OEt) _{3-n} (n = 1-3) 15-17	87
2.2. Синтез и свойства N-силиламинов и –амидов кислот как прекурсоров силанолов	89
2.2.1. Синтез и свойства N-[хлор(диорганил)силил]анилинов	89
2.2.1.1. Синтез N-[хлор(диорганил)силил]анилинов.....	89
2.2.1.2. Химические свойства N-[хлор(диорганил)силил]анилинов	93
2.2.1.3. Взаимодействие N-[хлор(диорганил)силил]анилинов с изопропанолом.....	93
2.2.1.4. Взаимодействие N-[хлор(диорганил)силил]анилинов с изопропиламином	94
2.2.2. Синтез N-[хлор(диметил)силил]-N-метилацетамида.....	95
2.2.3. Si-содержащие производные N-(2-гидроксифенил)ацетамида	97
2.2.3.1. Взаимодействие N-(2-гидроксифенил)ацетамида с Me ₃ SiCl и (Me ₃ Si) ₂ NH	98
2.2.3.2. Взаимодействие N-(2-гидроксифенил)ацетамида и его O-TMC-производного с хлорметил(диметил)хлорсиланом.....	101
2.2.3.3. Изучение строения продуктов взаимодействия N-(2-гидроксифенил)ацетамида с метилорганилдихлорсиланами	105
2.2.3.4. Изучение соединения 43 методами квантовой химии и FTIR спектроскопии	110
2.2.3.5. Изучение соединений 43-45 методом ЯМР спектроскопии.....	113
2.3. Синтез силанолов.....	119
2.3.1. Синтез хлорметилдиметилсиланола ClCH ₂ SiMe ₂ OH	119
2.3.1.1. Гидролиз ClCH ₂ SiMe ₂ Cl.....	119
2.3.1.2. Гидролиз ClCH ₂ SiMe ₂ NRR'	121
2.3.1.3. Гидролиз ClCH ₂ SiMe ₂ N(Me)P(O)(O-i-Pr) ₂	123
2.3.2. Получение силанолов и алкоксисиланов расщеплением связи Si-N в 1-[2,2-метилорганил-1,3,2-бензоксазасилол-3(2 <i>H</i>)-ил]-1-этанолах 43-45	123
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	126
3.1. Физические методы и исходные реагенты	126
3.2. Экспериментальные данные PCA и основные кристаллографические параметры для соединений 24-26, 44, 46 и 47а	127
3.3. Синтез N-триметилсилиламинов RC(O)NHSiMe ₃ (R = Me, CF ₃ , Ph)	128
3.4. Синтез N-триметилсилилсульфонамидов RSO ₂ NHSiMe ₃ (R = Me, CF ₃ , Ph)	129
3.5. Синтез N-[хлор(диорганил)силил]анилинов	130
3.6. Взаимодействие N-[хлор(диорганил)силил]анилинов с изопропанолом.....	134
3.7. Взаимодействие N-[хлор(диорганил)силил]анилинов с изопропиламином	136
3.8. Синтез N-[хлор(диметил)силил]-N-метилацетамида	138

3.9. Синтез Si-содержащих производных N-(2-гидроксифенил)ацетамида	139
3.9.1. N-[2-[(триметилсилил)окси]фенил]ацетамид 40	139
3.9.2. N-[2-[(триметилсилил)окси]фенил]-N-триметилсилацетамид 41	140
3.9.3. Взаимодействие N-(2-гидроксифенил)ацетамида и его O-TMC- производного с хлорметил(диметил)хлорсиланом	140
3.9.4. Взаимодействие N-(2-гидроксифенил)ацетамида с метилорганилдихлорсиланами	141
3.10. Получение хлорметилдиметилсиланола $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}$ гидролизом хлорметил(диметил)хлорсилана $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$	144
3.11. Получение хлорметилдиметилсиланола $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}$ гидролизом N- (хлорметилдиметилсилил)аминов $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ ($\text{NR}^1\text{R}^2 = \text{NMe}_2, \text{NMePh}$)	145
3.12. Получение хлорметилдиметилсиланола $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}$ гидролизом N- [хлорметил(диметил)силил]-N-метиламида диизопропилфосфорной кислоты	145
3.13. Гидролиз пятичленных циклических производных N-(2- гидроксифенил)ацетамида 43-45	146
3.14. Взаимодействие соединения 43a с метиловым и изопропиловым спиртами ..	147
ВЫВОДЫ	148
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	150

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В последние два десятилетия химия силанолов пользуется повышенным интересом среди ученых многих лабораторий мира. Синтезирован широкий ряд силанолов R_3SiOH , силандиолов $R_2Si(OH)_2$ и силантриолов $RSi(OH)$, изучено их строение и химические свойства [см. обзоры 1-6 и цит. там лит.]. В природе силанольная группа встречается повсеместно, так как вода из природных источников содержит растворенную ортокремниевую кислоту $Si(OH)_4$ и ее производные в очень низкой концентрации, минералы имеют поверхностные группы $Si-OH$ [7] и процессы биосилификации протекают с участием силанольных групп [8-10]. Силанолы находят применение как нуклеофильные конденсирующие реагенты в синтетической органической химии [11-15] и эффективные прекурсоры для получения широкого ряда силсесквиоксидов, металлосилоксанов и полимеров в химии материалов [1-6, 16, 17]. Силанольные группы являются важными структурными фрагментами цеолитов и силикагелей, определяя поверхностные свойства этих веществ [18]. Среди силанолов наиболее изучены соединения $R_nSi(OH)_{4-n}$, содержащие у атома кремния только алкильные и/или арильные заместители и одну или несколько гидроксильных групп, в химической литературе опубликовано несколько тысяч статей по результатам этих исследований.

Введение функциональной группы в любую молекулу приводит к изменению ее физико-химических свойств и, в первую очередь, к увеличению ее синтетического потенциала. Силанолы с функциональными группами $X(CH_2)_nSiRR'OH$ ($X = Hal, R_2N, RO, RS, RC(O)O$ или $RC(O)NR'$) не исключение, комплексное изучение их структуры и свойств приведет к развитию как теоретической, так и синтетической химии Si-содержащих соединений. Однако эта группа силанолов все еще малоизучена. По-видимому, основная причина этого заключается в их малой доступности вследствие экспериментальных трудностей при их получении. Тем не менее,

имеющиеся в литературе сведения подтверждают перспективность исследования таких соединений. Так, гидрохлориды силанолов с пентакоординированным атомом кремния, синтезированные мягким гидролизом [N-(карбамидо)метил]диметилхлорсиланов, удивительно стабильны [19-24], но причина этого, а также влияние структуры исходных соединений на их формирование, не выяснены. Результаты, полученные при исследовании биологической активности карбофункциональных силанолов, открывают широкие перспективы использования этого класса соединений для лечения различных заболеваний. 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 [25-33]. 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 [34]. Показано, что один из стереоизомеров сила-венлафаксина является селективным ингибитором обратного захвата норадреналина и может быть использован для лечения заболеваний центральной нервной системы [35-37]. Мы полагаем, что развитие химии силанолов, содержащих функциональную группу, может привести к появлению новых полифункциональных синтонов, катализаторов, лекарственных средств и полимеров с необычными свойствами. Поэтому разработка простых и эффективных методов синтеза таких силанолов и их прекурсоров является весьма актуальной задачей.

Цель настоящей работы заключается в поиске эффективных методов синтеза силанолов с функциональной группой и их прекурсоров и изучении строения и физико-химических свойств синтезированных соединений. 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.
- Разработать новые методы синтеза хлорметил(диметил)силанола $ClCH_2SiMe_2OH$
- Изучить особенности строения кремнийсодержащих амидов методами РСА, ИК спектроскопии и квантовой химии.
- 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 $ClCH_2SiMe_2Cl$.

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 об их реакционной способности. Разработаны новые методы синтеза хлорметил(диметил)силанола на основе реакции гидролиза N-(хлорметил(диметил)силил)аминов и N-[хлорметил(диметил)силил]-N-метиламида диизопропилфосфорной кислоты. Разработан удобный препаративно надежный метод синтеза N-(триметилсилил)трифторацетамида на основе реакции гексаметилдисилазана с ангидридом трифторуксусной кислоты, позволяющий получать целевой продукт с высоким выходом. Методами РСА, ИК-спектроскопии и квантовой химии получены данные о строении N-триметилсилиламидов уксусной, трифторуксусной и бензойной

кислот $RC(O)NHSiMe_3$ ($R = Me, CF_3, Ph$) в кристаллическом состоянии и в растворах. Показано, что реакция пересилилирования бис[(N-метил)ацетиламино]диметилсилана хлорметил(диметил)хлорсиланом завершается образованием N-[хлор(диметил)силил]-N-метилацетамида. 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 метилорганилдихлорсиланами $MeRSiCl_2$ ($R = Me, Ph, Vinyl$) и спектральными методами обнаружено существование амидо-имидатной изомерии между 5-членными гетероциклическими 3-ацетил-2-метил-2-органил-2,3-дигидро-1,3,2-бензоксазасилолами и 7-членными гетероциклическими бензодиоксазасилепинами. Гидролиз 3-ацетил-2-метил-2-органил-2,3-дигидро-1,3,2-бензоксазасилолов приводит к образованию силанолов - Гидролиз 3-ацетил-2-метил-2-органил-2,3-дигидро-1,3,2-бензоксазасилолов приводит к образованию силанолов - N-[2-(гидрокси)метилорганилсилил-окси)фенил]ацетамидов. Результаты выполненной диссертационной работы найдут применение в синтетической органической и элементоорганической химии.

Достоверность и надёжность полученных результатов основана на использовании современных методов синтеза и анализа синтезированных соединений методами мультитядерной спектроскопии ЯМР, рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии и элементного анализа.

Личный вклад автора. Автором данной работы была выполнена основная часть экспериментальной работы по синтезу соединений и изучению их химических свойств. Он участвовал в подготовке образцов для исследований инструментальными методами, а также в интерпретации полученных результатов, подготовке материалов к публикациям и представлении достигнутых успехов научному сообществу.

Апробация работы и публикации. На основе полученных в ходе исследования материалов было опубликовано 9 статей в рецензируемых изданиях, 4 из которых – в зарубежных журналах. Часть результатов была представлена 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 три главы, выводы и список цитируемой литературы, включающий 268 источников. Первая глава посвящена обзору известных методов получения, свойств и способов применения α -карбофункциональных силанолов. Во второй обсуждаются результаты собственных исследований, экспериментальные подробности которых приведены в третьей главе.

ГЛАВА 1

α -КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СИЛАНОЛЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА *(Литературный обзор)*

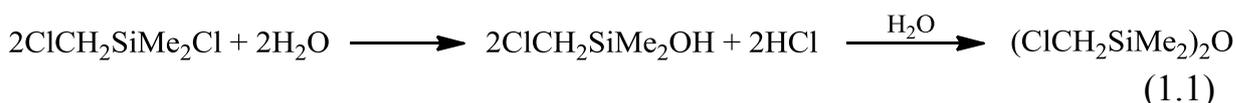
Методам синтеза и изучению свойств моно-, ди- и трисиланолов $R_nSi(OH)_{4-n}$ ($R = Alk, Ar, n = 1-3$) посвящено множество публикаций и несколько обзоров [см. например 1-6 и цит. там лит.]. Введение функциональной группы в молекулу приводит к изменению ее стереоэлектронного строения и физико-химических свойств. Уникальные свойства α -карбофункциональных соединений кремния $XCH_2SiRR'R''$ ($X = Hal, OR, NRR'$) [38, 39] привлекают внимание исследователей из разных уголков мира на протяжении последних нескольких десятилетий. К настоящему времени синтезированы и силанолы, содержащие в геминальном положении к атому кремния функциональные группы. Обзорные работы о методах их синтеза, строения и свойств отсутствуют. Ниже мы попытались систематизировать имеющиеся в литературе данные о силанолах с фрагментом X-C-Si.

1.1. (Галогенметил)силанолы

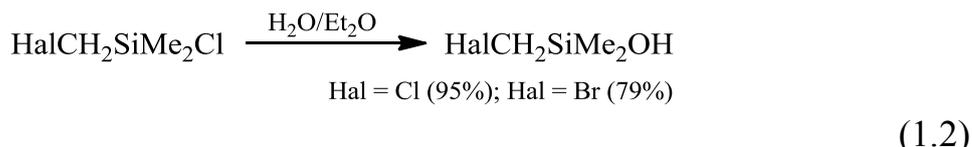
1.1.1. Методы синтеза силанолов с фрагментом Hal-C-Si-OH

Гидролиз связи Si-Hal

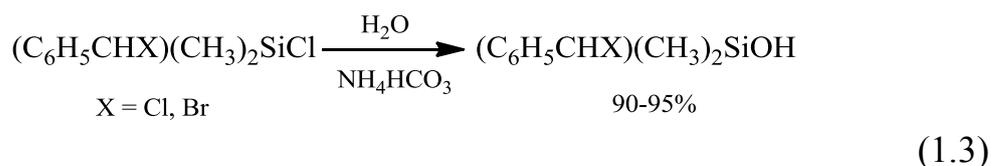
Хлорметил(диметил)силанол $ClCH_2SiMe_2OH$ является простейшим представителем этой группы. Первые попытки его синтеза путем гидролиза хлорметил(диметил)хлорсилана $ClCH_2SiMe_2Cl$ эквимольным количеством воды окончились неудачей [40]. Выделяющийся в условиях эксперимента хлороводород катализирует реакцию конденсации двух молекул силанола и приводит к образованию 1,3-бис(хлорметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (Схема 1.1).



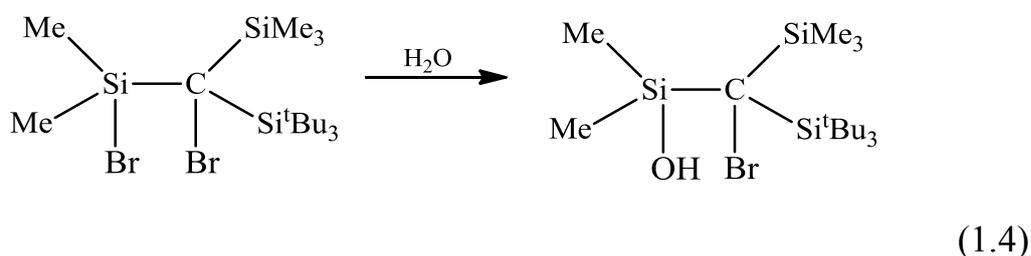
Хлорметил- и бромметилдиметилсиланола были синтезированы с высокими выходами гидролизом соответствующего галогенметил(диметил)хлорсилана в двухфазной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Et}_2\text{O}$ (Схема 1.2) [41].



α -Галогенбензилдиметилхлорсиланы в присутствии NH_4HCO_3 , как акцептора выделяющегося хлороводорода, реагируют с водой образуя соответствующие α -хлорметил- и α -бромметилдиметилсиланола (Схема 1.3.) [42].

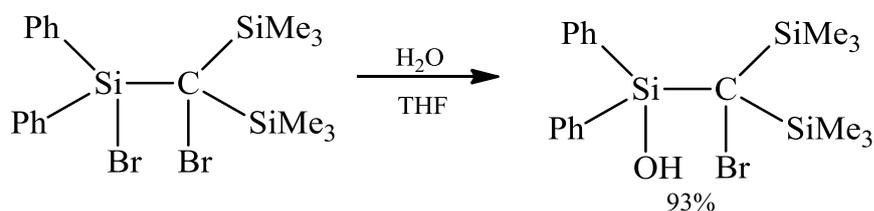


[Бром(трис-*трет*-бутилсилил)(триметилсилил)метил]диметилсиланол был получен в результате гидролиза связи Si-Br соответствующего силана $\text{BrMe}_2\text{SiCBr}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^t\text{Bu}_3)$ в отсутствие акцептора бромистого водорода с количественным выходом (Схема 1.4) [43].



Аналогично был синтезирован и [бром(трис-*трет*-бутилсилил)(триметилсилил)метил]дифенилсиланол $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$. Гидролиз соответствующего бромсилана в смеси воды и ТГФ при комнатной температуре приводит к образованию силанола с высоким выходом (Схема 1.5) [44]. Авторы отмечают, что это соединение образуется и при нагревании

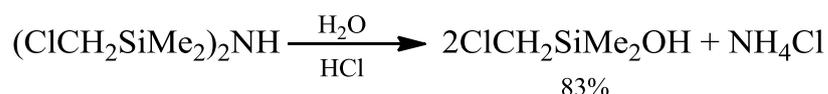
исходного бромсилана в водном растворе метанола, однако при использовании в качестве растворителей бензола и диэтилового эфира при комнатной температуре образования силанола не наблюдается.



(1.5)

Гидролиз связи Si-N

Хлорметил(диметил)силанол был синтезирован с хорошим выходом при взаимодействии 1,3-бис-хлорметилтетраметилдисилазана $(\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{NH}$ с водой (Схема 1.6) [40]. Реакция протекает в присутствии соляной кислоты, с которой выделяющийся аммиак образует хлорид аммония.



(1.6)

Гидролиз связи Si-O

Диметилхлорметилсилиловый эфир диэтилкарбаминовой кислоты при обработке 0,1 н. раствором соляной кислоты гидролизуется с образованием $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}$ с выходом, близким к количественному (Схема 1.7) [45].



(1.7)

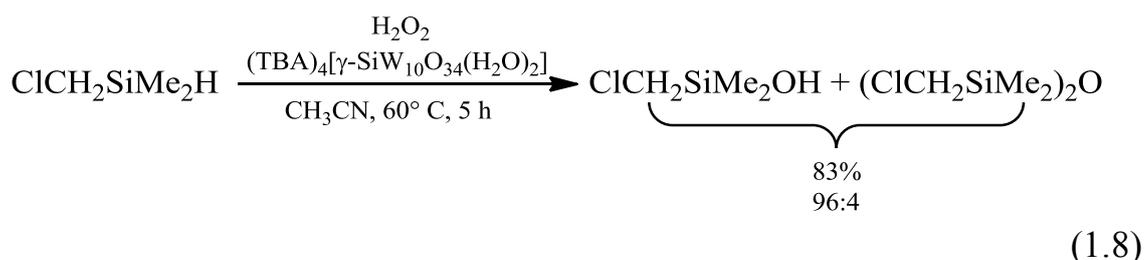
Окисление гидросиланов

Для синтеза силанолов успешно используют окисление гидросиланов перекисью водорода в присутствии солей переходных металлов. Применяя в качестве такого катализатора бивалентный лакунарный (с периодическим нарушением кристаллической структуры) полиоксвольфрамат $(\text{TVA})_4[\gamma-$

$\text{SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$, где TBA = $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ (Рис. 1), исследователям удалось получить $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}$ из хлорметил(диметил)силана с выходом 83% и соотношением продуктов силанол : силоксан равным 96:4 (Схема 1.8) [46].

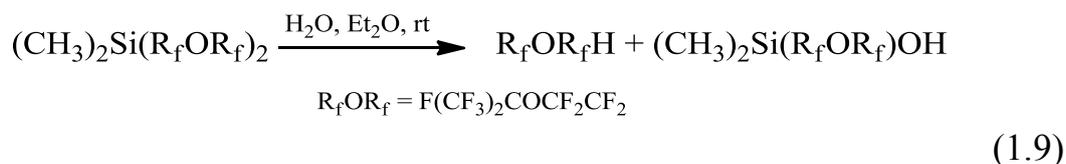


Рис. 1. Структура аниона $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$



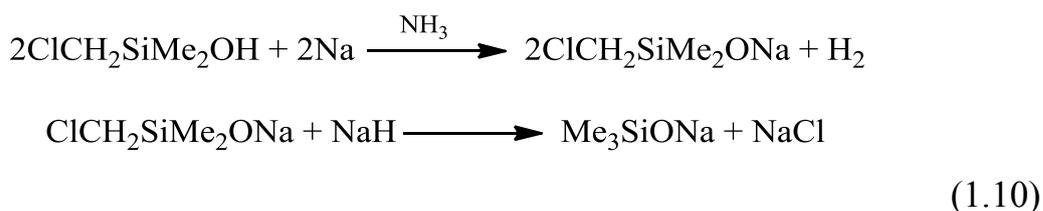
Расщепление связи Si-C

Расщепление связи Si-CF_2 диметил-бис[1,1,2,2-тетрафтор-2-((перфторпропан-2-ил)окси)этил]силана $\text{Me}_2\text{Si}[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{F}]_2$, содержащего два перфторированных заместителя, протекает при комнатной температуре в среде $\text{H}_2\text{O-Et}_2\text{O}$ и завершается образованием α -фторзамещенного силанола. В этих условиях наблюдается расщеплением лишь одной связи Si-C (Схема 1.9) [47]. Авторы работы считают, что отщеплению второго фторсодержащего заместителя препятствует понижение электрофильности атома кремния в образующемся силаноле.

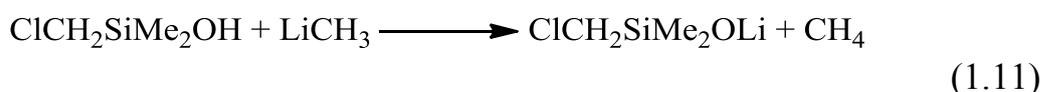


1.1.2 Химические свойства (галогенметил)силанолов

Для (галогенметил)силанолов, как и для других силанолов, характерны реакции с участием силанольных групп: реакции конденсации с образованием дисилоксанов [40, 48-50] и образование силанолятов щелочных металлов [40, 51]. Взаимодействие $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}$ с металлическим натрием в среде аммиака протекает в несколько стадий (Схема 1.10) [40]. По мнению авторов, на первой стадии реакции образуется силанолят $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{ONa}$ в результате взаимодействия хлорметил(диметил)силанола с натрием. Выделяющийся в реакции водород реагирует с металлическим натрием с образованием гидроксида натрия. На второй стадии реакции взаимодействие NaH с хлорметил(диметил)силанолятом натрия приводит к образованию триметилсиланолята натрия.



Хлорметил(диметил)силанол реагирует с метиллитием с образованием соответствующего силанолята лития с количественным выходом и выделением метана (Схема 1.11) [51].



В условиях щелочного или кислотного катализа протекает типичная для силанолов [6] реакция конденсации $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}$ с формированием дисилоксана [40, 52, 53].

Алкоголиз $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}$ метанолом приводит к образованию $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{OMe}$, при этом в системе устанавливается равновесие, константа

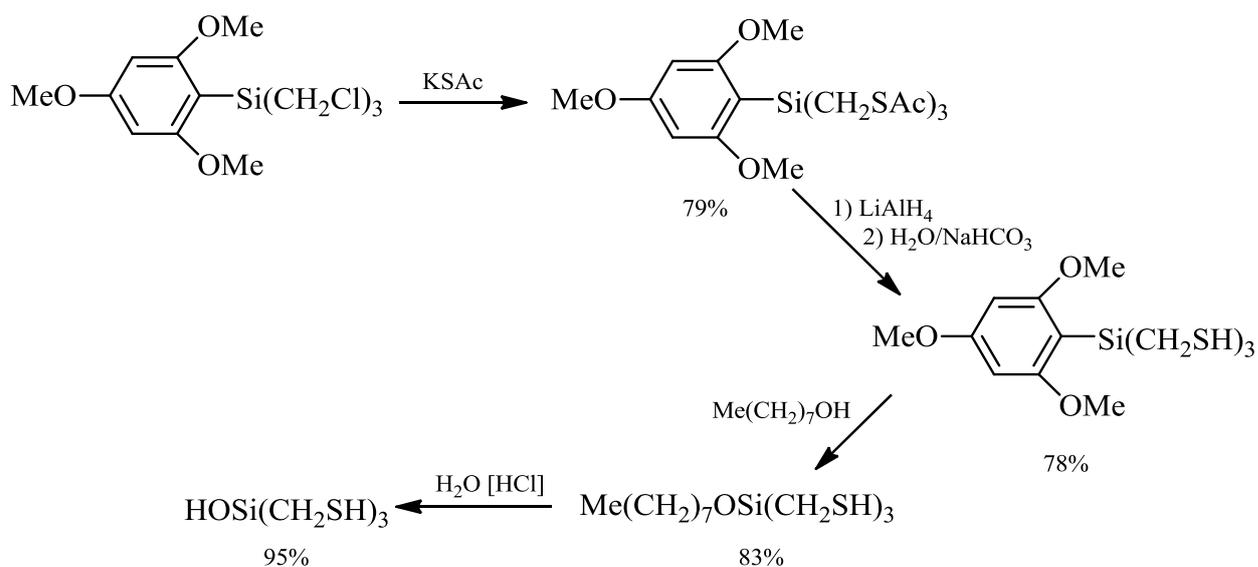
K которого составляет лишь 0.076 (где $K = \frac{c(\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{OMe}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}) \cdot c(\text{MeOH})}$) [49].

1.2. Силанолы, содержащие в геминальном положении атом серы

1.2.1. Синтез силанолов, содержащих фрагмент S-C-Si-OH

Гидролиз связи Si-O

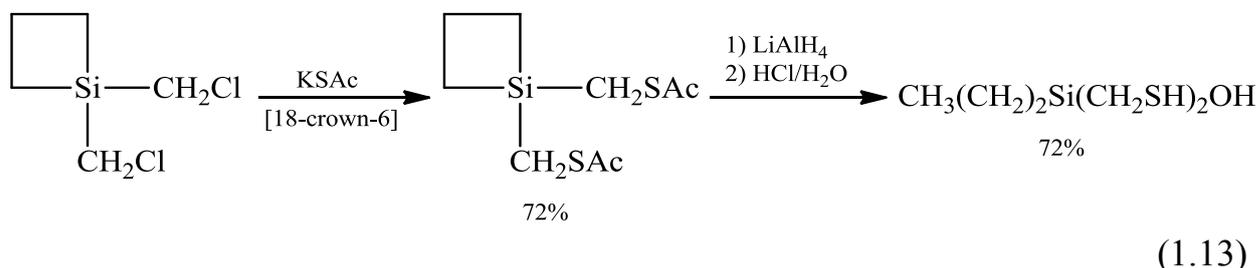
Трис(меркаптометил)силанол $(\text{HSCCH}_2)_3\text{SiOH}$ синтезирован кислотным гидролизом связи Si-OC трис(меркаптометил)(1-октилокси)силана с выходом 95% (Схема 1.12) [54]. Трис(меркаптометил)(1-октилокси)силан был получен путем многостадийных превращений: обработка трис(хлорметил)-2,4,6-триметоксифенилсилана тиоацетатом калия привела к образованию *трис*(ацетилтиометил)-2,4,6-триметоксифенилсилана, восстановлением последнего LiAlH_4 в диэтиловом эфире получен *трис*(меркаптометил)-2,4,6-триметоксифенилсилан, замещение 2,4,6-триметоксифенильной группы 1-октанолом в условиях кислотного катализа привело к ожидаемому силану [54].



Расщепление связи Si-C

Бис(меркаптометил)пропилсиланол был выделен с хорошим выходом в результате расщепления связи Si-C силациклобутанового цикла. На первой стадии реакцией бис(хлорметил)-1-силациклобутана с тиоацетатом калия синтезирован бис(ацетилтиометил)-1-силациклобутан, взаимодействие

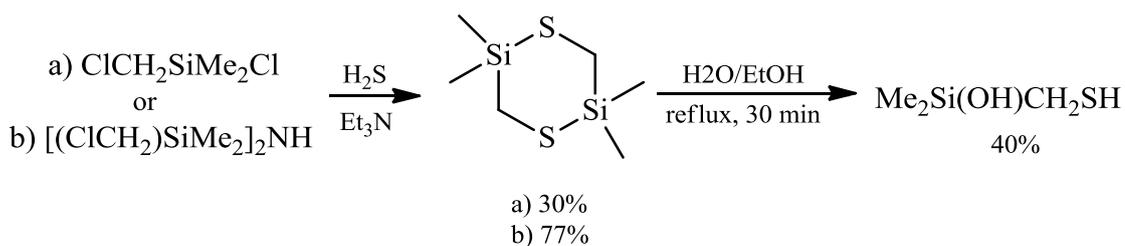
которого с LiAlH_4 привело к восстановлению ацетилтиометильных групп, а последующая обработка соляной кислотой к раскрытию силациклобутанового цикла с образованием силанола (Схема 1.13) [55].



Авторы отмечают высокую стабильность бис(меркаптометил)пропилсиланола, его хранение в течение двух недель при комнатной температуре не привело к образованию силоксанов.

Гидролиз связи Si-S

Гидролиз связи Si-S 2,2,5,5-тетраметил-1,4-дитио-2,5-дисилациклогексана при его кипячении в водно-этанольном растворе привел к образованию (меркаптометил)диметилсиланола (Схема 1.14) [56]. Исходный 2,2,5,5-тетраметил-1,4-дитио-2,5-дисилациклогексана легко образуется при взаимодействии бис(хлорметил)тетраметилдисилазана либо хлорметил(диметил)хлорсилана с сероводородом в присутствии триэтиламина [56].

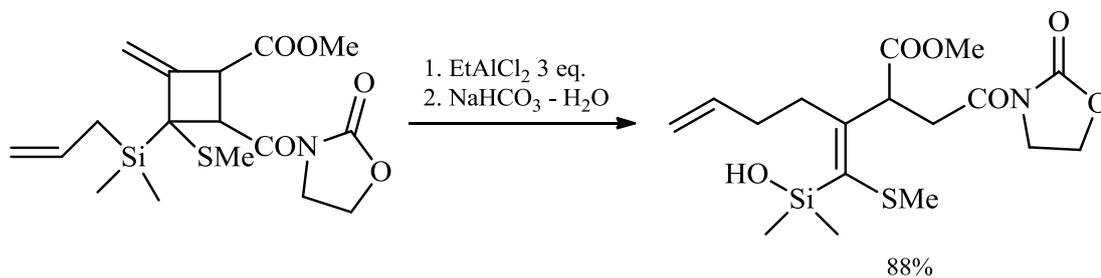


(1.14)

Перегруппировка

Внутримолекулярная перегруппировка метил(1R,2R,3S)-4-метилен-3-метилтио-2-(2-оксо-1,3-оксазолидин-3-илкарбонил)-3-(диметил-2-пропенилсилил)циклобутанкарбоксилата под действием EtAlCl_2 привела к образованию силанола - (метил(2R)-3-(1-диметилгидроксисилил-1-метилтиометиле)-2-[2-оксо-2(2-оксо-1,3-оксазолилин-3-ил)этил]-

гептаноата, содержащему фрагмент S-C-Si (Схема 1.15) [57]. Механизм этого превращения авторы не обсуждают.

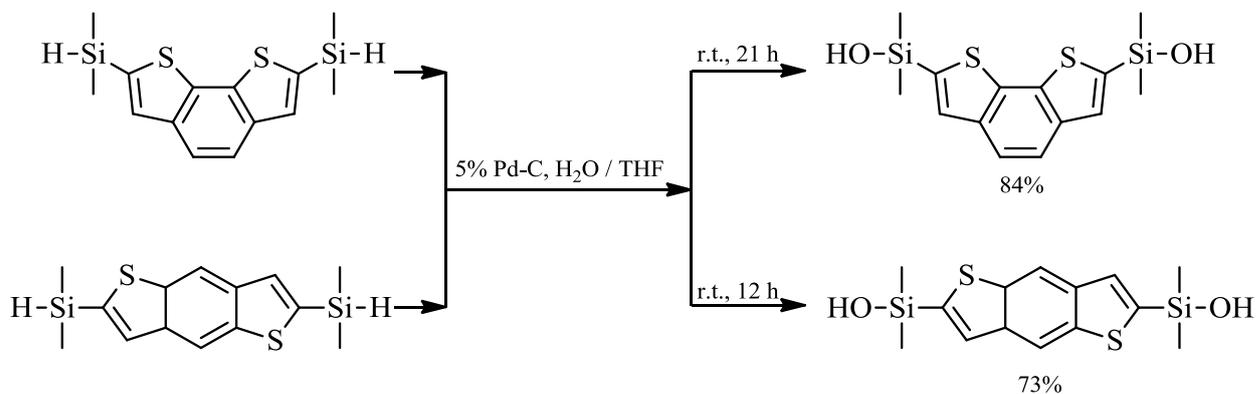


(1.15)

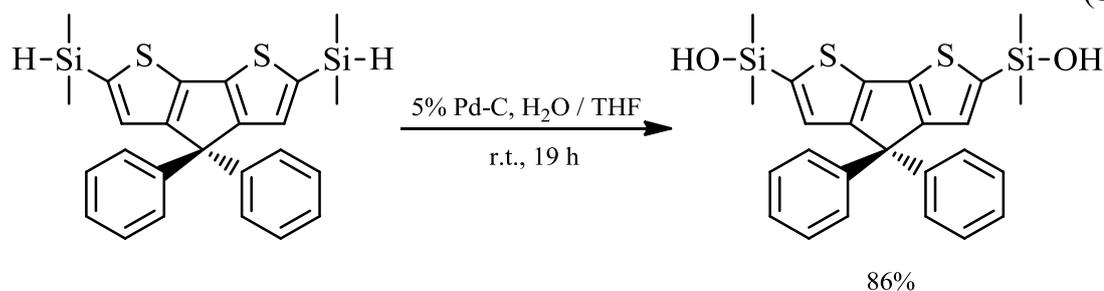
(2-гидроксисилил)тиофены

Большинство известных силанолов, содержащих фрагмент HO-Si-C-S, являются производными тиофена. Методы получения этих соединений основаны на реакциях 2-силилзамещенных тиофенов и включают каталитическое окисление связи Si-H [58-64], гидролиз по связям Si-Cl [65] и Si-OAlk [66].

При окислении гидросиланов, в качестве катализатора наиболее часто используют палладий, нанесенный на углеродный каркас (Схемы 1.16 и 1.17) [58,59].

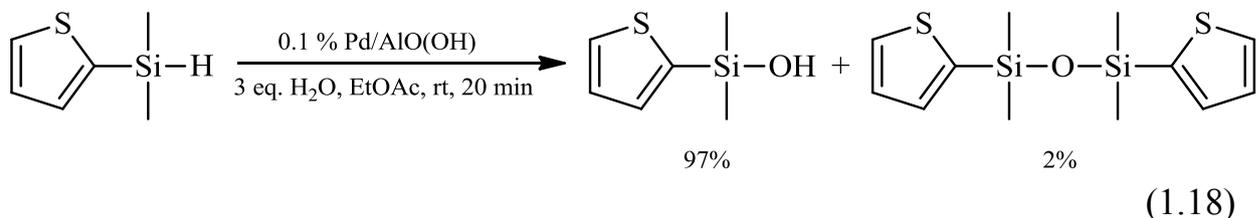


(1.16)

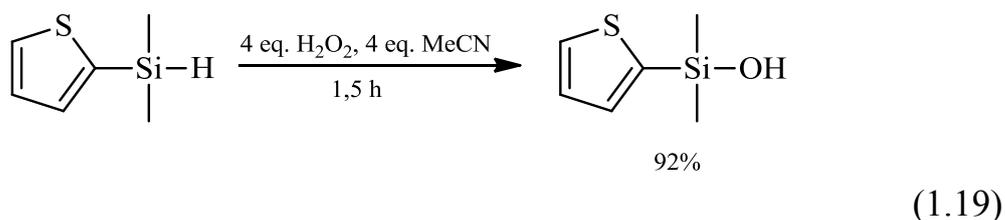


(1.17)

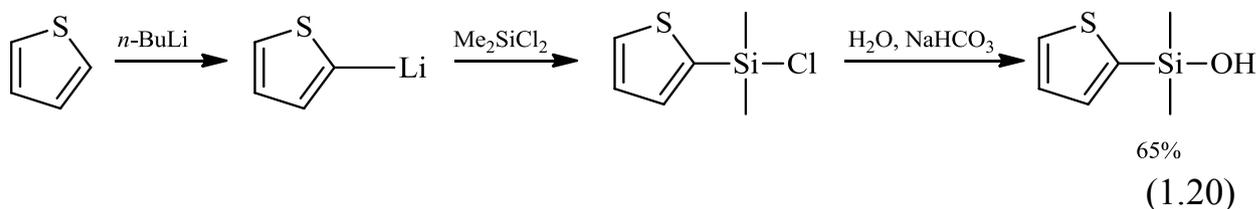
Палладий, нанесенный на основу из окиси-гидроокиси алюминия, образует наноструктурные частицы и является эффективным катализатором окисления Si-H связи [62]. Его применение при окислении диметил(2-тиенил)силана приводит к образованию диметил(2-тиенил)силанола с выходом 97% в течение 20 минут в среде этилацетат-вода (Схема 1.18).



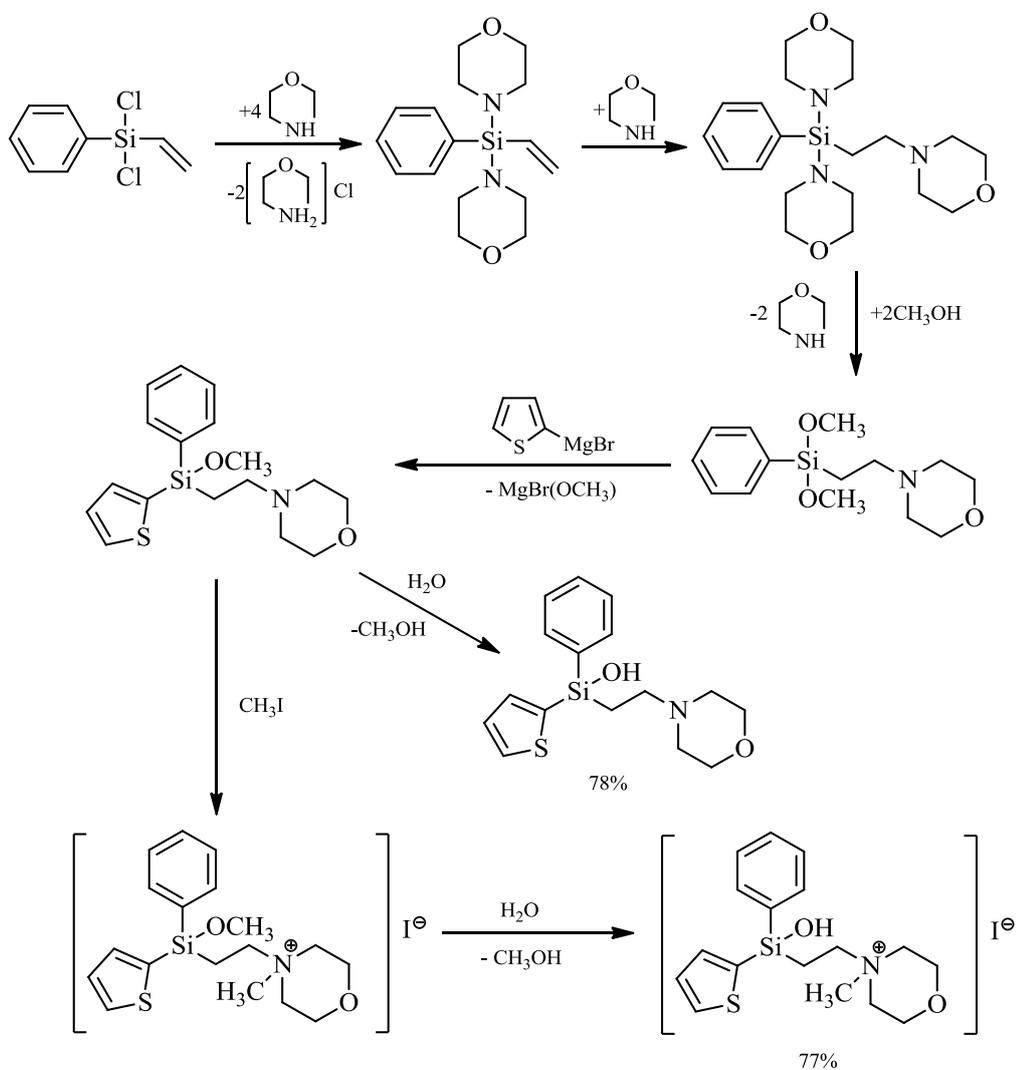
Каталитическая активность комплекса иридия [IrCl(C₈H₁₂)]₂/H₂O при окислении диметил(2-тиенил)силана в системе ацетонитрил-вода несколько ниже и выход диметил(2-тиенил)силанола составляет лишь 84% [60]. В этих же условиях катализ комплексом рутения [RuCl₂(*p*-cymene)]₂ позволяет получить этот же силанол с выходом до 93% в течение 10 минут [63]. Применение теллуруорганических соединений как катализаторов окисления гидросиланов приводит к увеличению времени реакции. В частности, окисление диметил(2-тиенил)силана до соответствующего силанола протекает в присутствии бис(2,4,6-триметилфенил)теллурида в течение 4 часов, конверсия по данным ЯМР спектроскопии составляет 91%, выход выделенного продукта 83% [61]. Некоторые органические соединения также катализируют окисление гидросиланов, наиболее эффективным является трифторацетофенон [63]. Его применение при окислении диметил(2-тиенил)силана перекисью водорода в среде ацетонитрила приводит к образованию диметил(2-тиенил)силанола. Следует отметить, что максимальный выход этого силанола (92%) был достигнут при применении 4-кратного избытка H₂O₂, время реакции составляло полтора часа (Схема 1.19) [63].



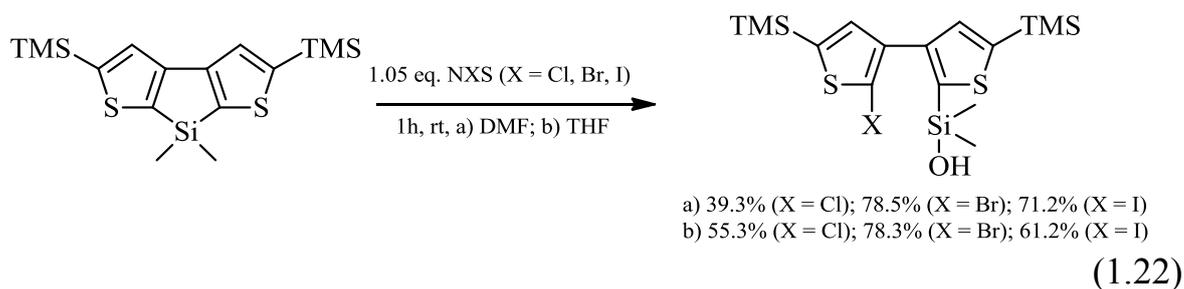
Способы получения диметил(2-тиенил)силанола не ограничиваются лишь окислением соответствующего гидросилана. Этот силанол был синтезирован также и гидролизом диметил(2-тиенил)хлорсилана, последний был получен взаимодействием металлированного тиофена с диметилдихлорсиланом в диэтиловом эфире (Схема 1.20) [65].



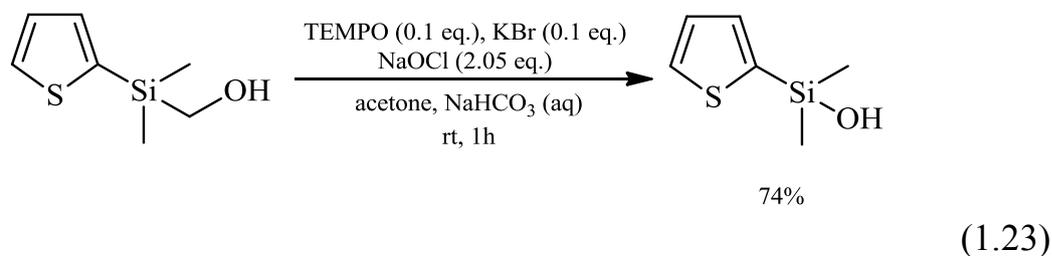
Иодметилат (2-морфолиноэтил)-(2-тиенил)фенилсиланола был получен в результате многостадийного синтеза (Схема 1.21) [66].



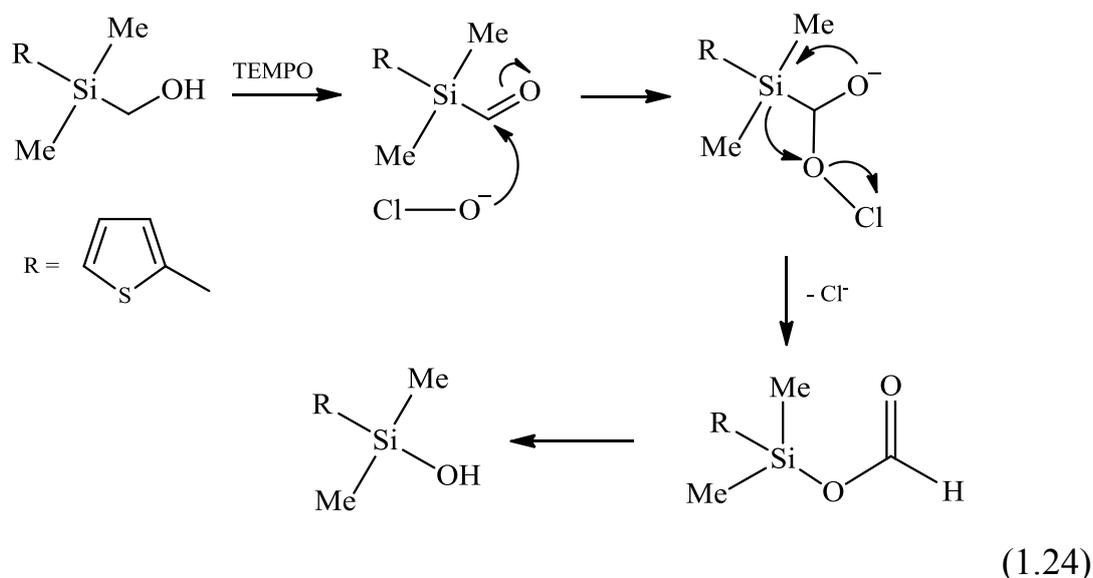
Интересный способ получения тиенилзамещенных силанолов, основан на раскрытии 5-членного кремнийсодержащего цикла 7,7'-диметил-2,5-бис-(триметилсилил)-дитиено[2,3-b:3',2'-d]силола, симметрично сопряженного с двумя тиофеновыми кольцами (Схема 1.22) [67]. Дитиеносилольный цикл раскрывается по одной из связей тиенил-кремний под действием N-галогенсукцинимидов в присутствии воды в среде ДМФА или ТГФ, образуя соответствующий (2'-галоген-5,5'-бис(триметилсиланил[3,3']бителиофенил-2-ил)диметилсиланол.



Мягкое окисление [диметил(2-тиенил)силил]метанола окислительной системой 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилоксил (TEMPO)–KBr–NaOCl в течение 1 часа при комнатной температуре приводит к образованию диметил(2-тиенил)силанола (Схема 1.23) [68].



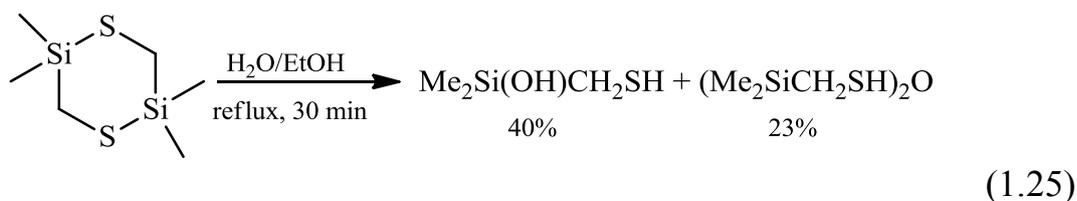
Авторы предполагают, что на первой стадии происходит окисление гидроксильной группы и образование формилсилана. На второй стадии образовавшийся формилсилан взаимодействует с гипохлорит-ионом, при последующей перегруппировке происходит отщепление хлора с образованием формилоксисилана. В результате его гидролиза и образуется диметил(2-тиенил)силанол (Схема 1.24) [68].



1.2.2. Свойства и строение силанолов с фрагментом S-C-Si-OH

Химические свойства

Силанолы, содержащие S-C-Si-OH-фрагмент, образуют силоксаны и силанолы металлов. Так, при гидролизе дитиадисилациклогексана в качестве побочного продукта реакции выделен бис-(меркаптометил)диметилдисилоксан, являющийся результатом конденсации образующегося силанола (Схема 1.25) [56].



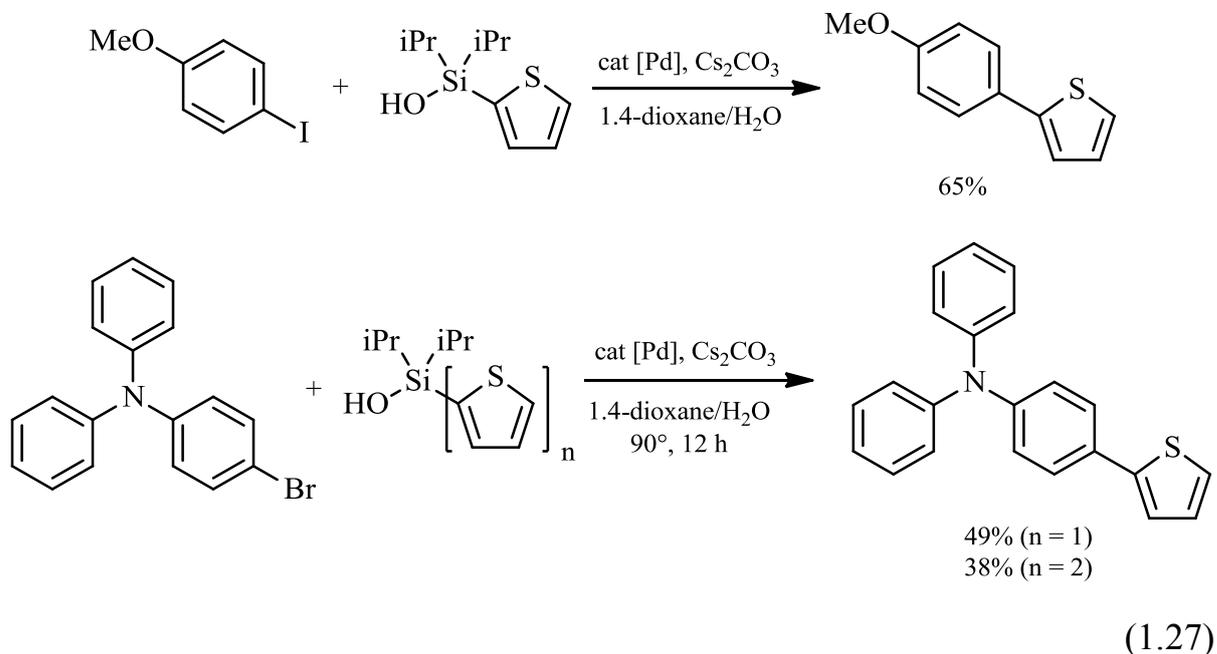
Способность силанолов к образованию прочных силоксановых связей использована для иммобилизации бис-(меркаптометил)силильных групп на поверхности силикагеля. Такой адсорбент, содержащий поверхностные функциональные группы может связывать ионы переходных металлов, например ионы Zn^{2+} из водных растворов сульфата цинка [54].

Производные бензодитиофена, содержащие две силанольные группы, в присутствии каталитических количеств 2-этилгексаноата 1,1,3,3-тетрамethylгуанидиния легко полимеризуются (Схема 1.26) [58,59, 69].



Введение кремнийорганического заместителя в бензодитиофеновую систему приводит к появлению bathochromного сдвига в УФ-спектрах по сравнению с органическими аналогами. Согласно результатам квантово-химического исследования это связано с дестабилизацией ВЗМО за счет σ - π сопряжения и одновременной стабилизацией НСМО вследствие σ^* - π^* сопряжения [58, 59, 69].

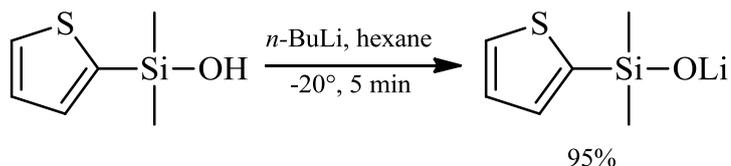
В органическом синтезе силанолы используют как реагенты в реакциях кросс-сочетания [70-73]. Диизопропил(2-тиенил)силанол и его аналог, содержащий дитиофеновый заместитель у атома кремния, реагируют с 4-йоданизолом и 4-бромтрифениламином (Схема 1.27) [74].



Авторы изучили влияние структуры палладиевых катализаторов и количества воды на выход продукта реакции кросс-сочетания диизопропил(2-тиенил)силанола с 4-йоданизолом. Максимальный выход

продукта (65%) был достигнут с применением каталитической системы $[\text{AllylPdCl}]_2\text{-AsPh}_3$ и эквимольного количества воды.

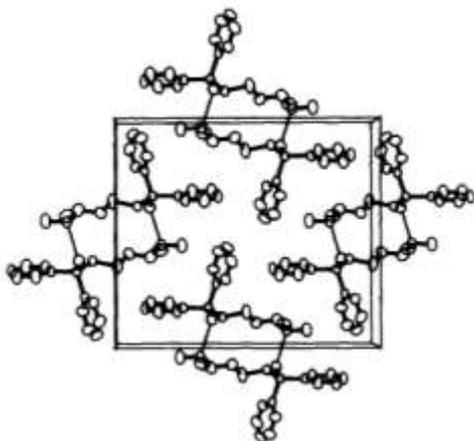
Способность силанолов, содержащих фрагмент S-C-Si, к образованию силанолятов лития была исследована в работе [65]. Реакция диметил(2-тиенил)силанола с $n\text{-BuLi}$ в гексане при охлаждении приводит к образованию диметил(2-тиенил)силанолята лития с выходом 95% (Схема 1.28).



(1.28)

Изучение строения силанолов с геминальным фрагментом S-C-SiOH

Структура диметил(2-тиенил)силанолята лития была изучена методом РСА и установлено, что C_3 и C_4 углеродные атомы тиофенового кольца, а также атом серы обладают высокими значениями анизотропного смещения, которое однако лежит в плоскости тиофенового кольца и отражается лишь на изменении длины связей, но не плоских углов. Структура кристалла представляет собой гексамерный агрегат $[\text{Li-O-SiMe}_2(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})]_6$ и имеет в своем основании ядро $(\text{LiO})_6$, которое не имеет коротких контактов с атомами серы тиофеновых фрагментов.



Рентгеноструктурный анализ [2-(диметиламино)этилтиометил]-дифенилсиланола показывает, что это соединение образует димеры, посредством водородных связей Si-OH...N (Рис. 2) [75].

Рис. 2. Межмолекулярные водородные связи в молекулах [2-(диметиламино)этилтиометил]дифенилсиланола

Биологическая активность соединений с фрагментом S-C-Si-OH

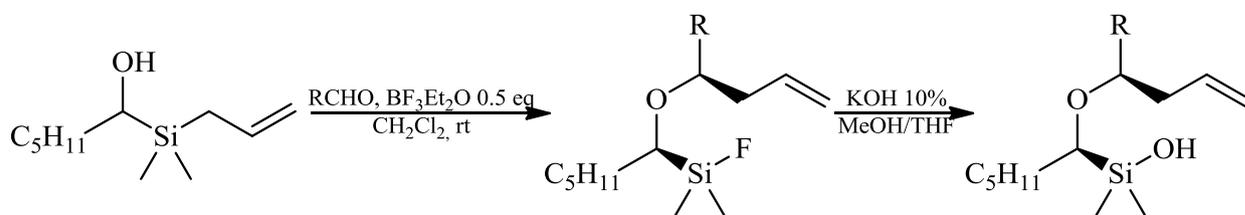
Si-Содержащий аналог тиёмоний йодида - иодметилат (2-морфолиноэтил)(2-тиенил)фенилсиланола (сила-тиёмоний йодид) обладает антиму斯卡риновым эффектом и его активность по отношению к карбахолу и гистамину близка к тиёмоний йодиду [66]. Эти результаты указывают на перспективность развития методов синтеза и изучение биологической активности сила-тиёмоний йодида и его аналогов.

1.3. Силанолы с фрагментом O-C-Si-OH

1.3.1. Методы синтеза силанолов с фрагментом O-C-Si-OH

Гидролиз связи Si-F

(Алкоксиметил)диметилфторсиланы, синтезированные взаимодействием 1-(аллилдиметилсиллил)гексан-1-ола с альдегидами в присутствии эфирата трехфтористого бора, гидролизуются в щелочных условиях с образованием соответствующих (алкоксиметил)диметилсиланолов (Схема 1.29) [76]. Авторы указывают, что эти силанолы стабильны и могут быть очищены флэш-хроматографией.



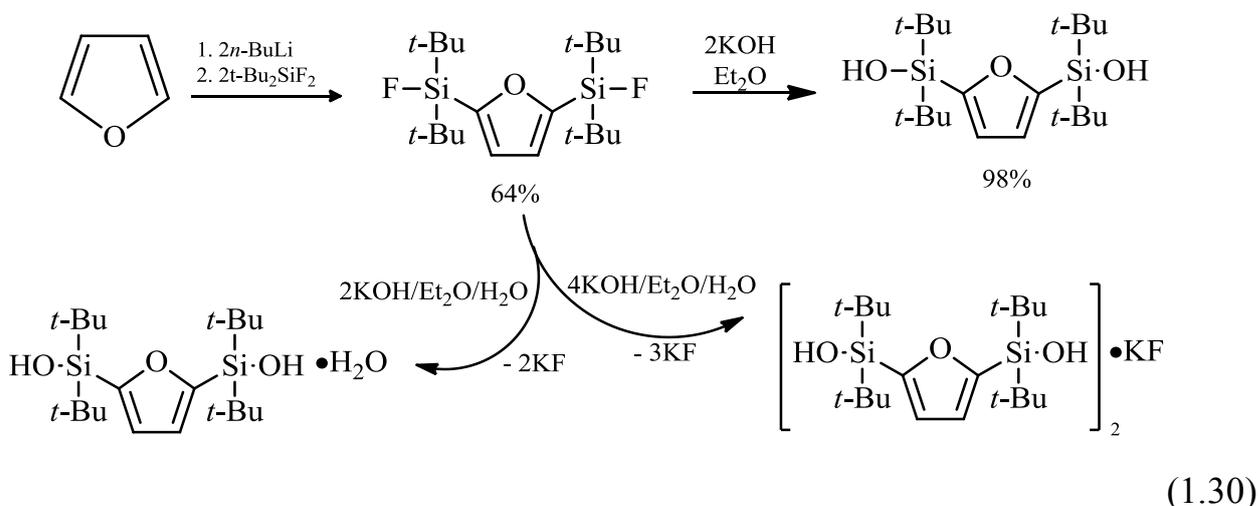
R = CH₃, CH(CH₃)₂, *n*-C₅H₁₁, *c*-C₆H₁₁, C₆H₅, 4-PhC₆H₄, 2-naphthaldehyde, 2-BrC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 4-CF₃C₆H₄, 3-CF₃C₆H₄, 2-CF₃C₆H₄, 4-MeC₆H₄, 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂, 4-MeOC₆H₄

34-93%

(1.29)

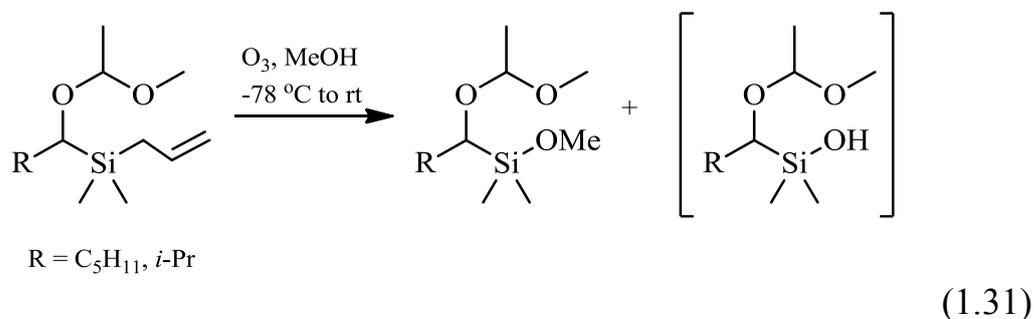
2,5-Бис[ди(*трет*-бутил)фторсиллил]фуран выделен при обработке 2,5-дифуриллития ди-*трет*-бутилдифторсиланом [77], его взаимодействие с эквимольным количеством КОН в диэтиловом эфире приводит к образованию 2,5-бис[ди(*трет*-бутил)гидроксисиллил]фурана с почти количественным выходом (Схема 1.30) [78]. Этот дисиланол выделен из реакционной смеси и его дополнительная очистка не проводилась. При

взаимодействии 2,5-бис[ди(*трет*-бутил)фторсилил]фуран с двумя эквивалентами гидроксида калия в присутствии воды образуется комплекс дисиланола с KF, строение которого было доказано методом РСА. Авторы отмечают, что синтезировать этот комплекс взаимодействием свободного дисиланола с KF не удается. 2,5-Бис[ди(*трет*-бутил)гидроксисилил]фуран чрезвычайно легко образует комплекс с водой, так добавка в реакционную смесь дифторида с KOH воды приводит к образованию водородосвязанного комплекса дисиланола с водой.

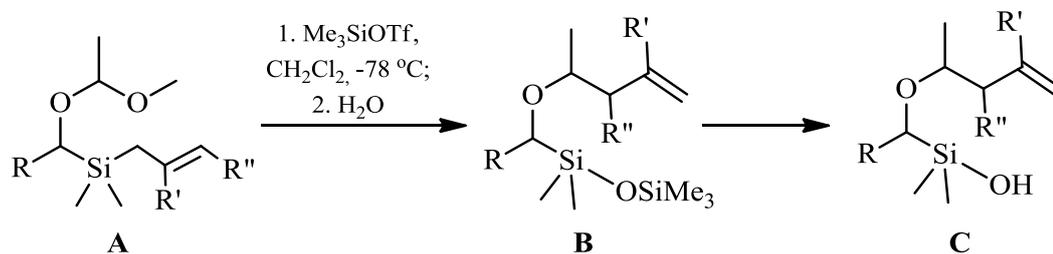


Гидролиз связи Si-OR

Окисление аллил((1-метоксиэтокси)(алкил)метил)диметилсиланов озонем в среде метанола приводит к образованию соответствующих ((1-метоксиэтокси)(алкил)метил)диметил(метокси)силанов. При их выделении методом колоночной хроматографии происходит частичный гидролиз связи Si-OMe и образование нестабильных силанолов (Схема 1.31) [76].



Авторы этой же работы показали, что в силанах, одновременно содержащих ацетальную и аллильную группы (А), в присутствии триметилсилилтрифлата



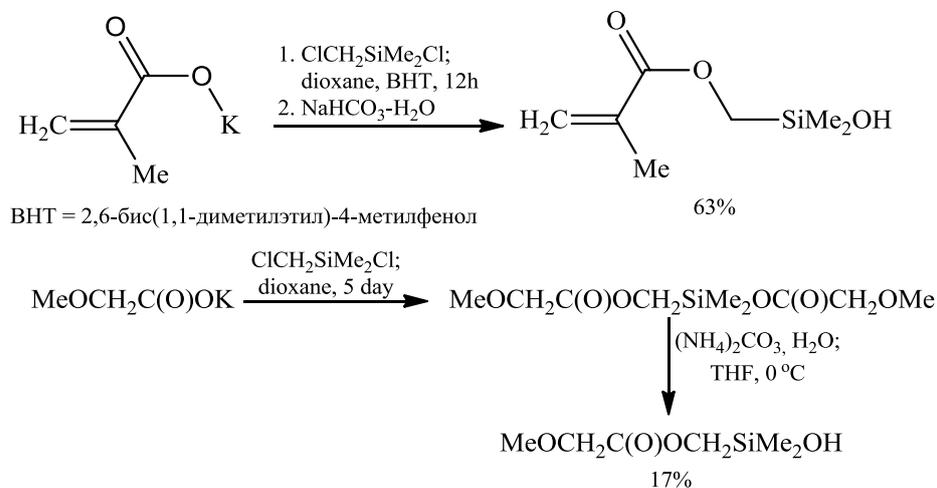
(1.32)

протекает внутримолекулярное аллилирование. Обработка реакционной смеси водой приводит к образованию (В), которые, либо в условиях флэш-хроматографии, либо щелочного гидролиза образуют (алкоксиметил)диметилсиланола (Схема 1.32, Табл. 1.1).

Таблица 1.1
Выход силанолов С, выделенных из смеси продуктов взаимодействия силанов А с триметилсилилтрифлатом

R	R'	R''	Выход, %
C ₅ H ₁₁	H	H	85
<i>i</i> -Pr	H	H	69
C ₅ H ₁₁	Me	H	70
C ₅ H ₁₁	H	Me	78
C ₅ H ₁₁	H	Ph	78
<i>i</i> -Pr	Me	H	71

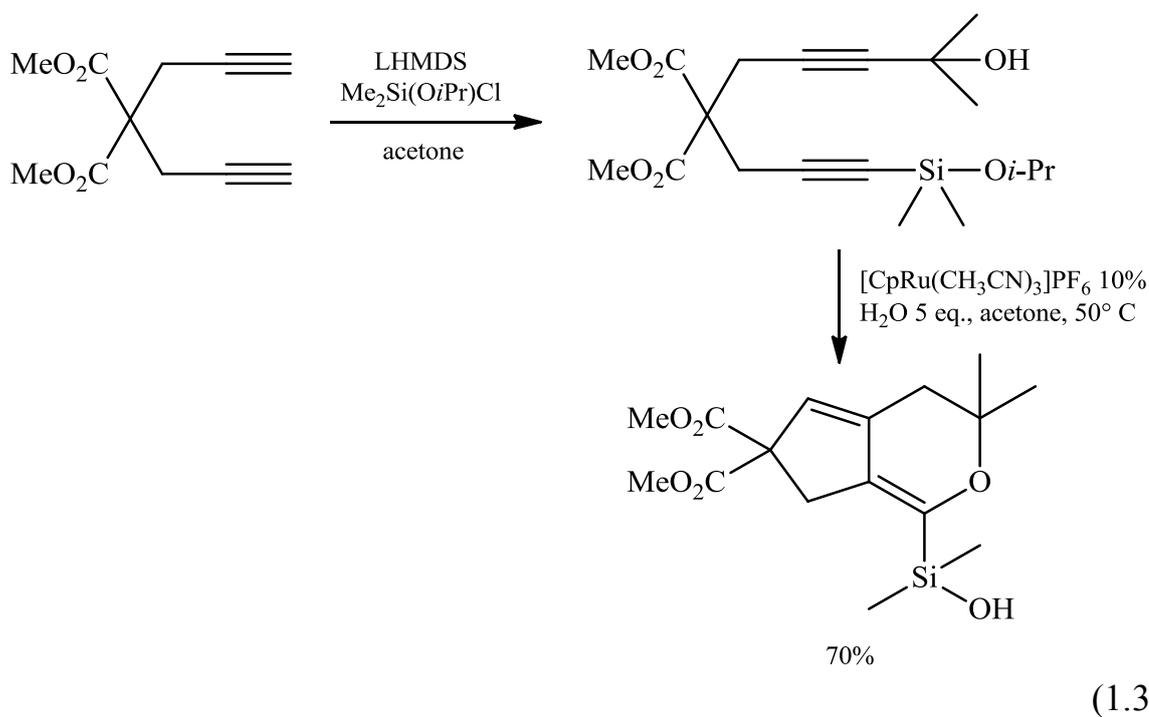
(Метакрилоксиметил)диметилсиланол синтезирован гидролизом в щелочных условиях силилового эфира метакриловой кислоты образующегося *in situ* (Схема 1.33) [79]. Аналогичным способом был получен и [(метоксиацетил)оксиметил]диметилсиланол (Схема 1.33) [80].



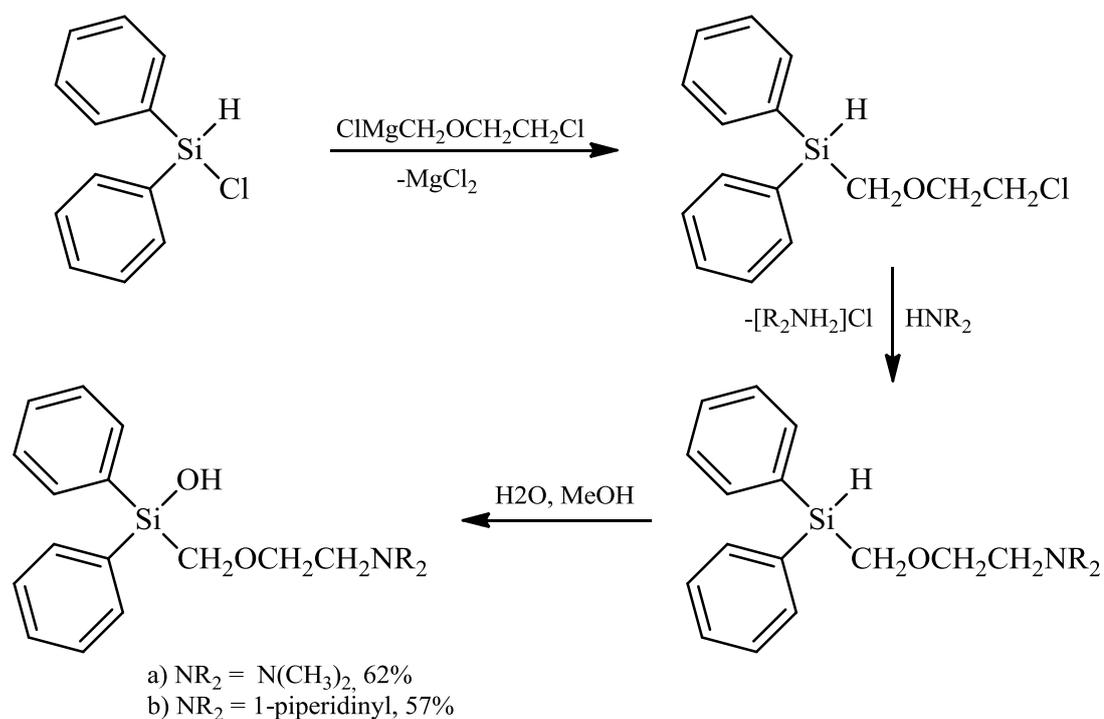
(1.33)

Следует отметить, что [(метоксиацетил)оксиметил]диметил-(метоксиацетил)оксисилан был выделен перегонкой и охарактеризован спектральными методами.

Внутримолекулярная циклоизомеризация (алкинил)диметил-(изопропокси)силана, протекающая под действием металлокомплексного рутениевого катализатора, приводит к гидролизу связи S-Oi-Pr и образованию бициклического производного 2-гидрокси(диметил)силил-[6H]-пирана с выходом 70 % (Схема 1.34) [81].

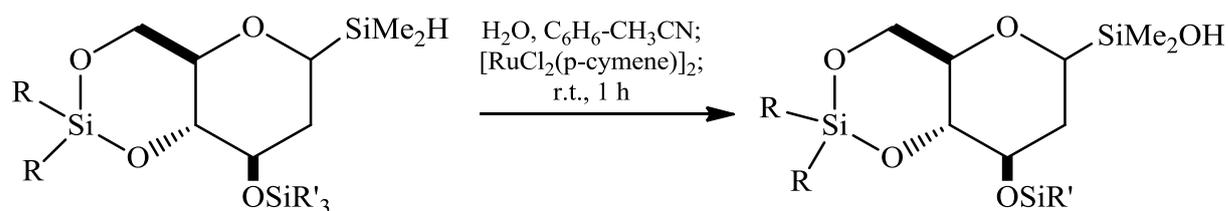


Многостадийным синтезом из тетраметоксисилана был синтезирован ацетил-*трет*-бутил[(триметилсилил)метил]силанол (Схема 1.35) [82]. На последней стадии в условиях кислотного гидролиза протекает перегруппировка 1-метоксивинильной группы *трет*-бутилметокси(1-метоксивинил)[(триметилсилил)метил]силана, сопровождающаяся расщеплением связи Si-OMe.



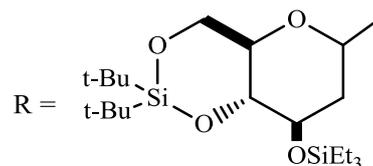
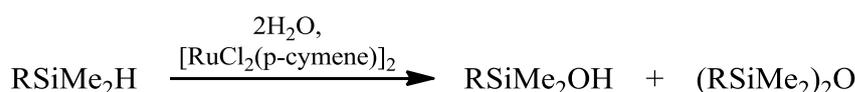
(1.37)

Окислительным гидролизом связи Si-H в присутствии рутениевого катализатора синтезированы 1-С-диметилгидроксисилил-3-О-триалкилсилил-4,6-О-диалкилсиландиил-D-гликали (Схема 1.38) [87-89]. Оптимизация условий реакции на примере синтеза 1-С-диметилгидроксисилил-3-О-триэтилсилил-4,6-О-ди(*трет*-бутил)силандиил-D-гликаля показала, что на выход целевых продуктов существенное влияние оказывает растворитель, количество катализатора и время реакции (Схема 1.39, таблица 1.2 [87]). Применение металлокомплексного катализатора на основе иридия позволило синтезировать силанол с выходом 52%, однако при этом наблюдается и образование значительного количества побочного продукта расщепления связи O-SiEt₃ 1-С-диметилсилил-3-О-гидрокси-4,6-О-ди(*трет*-бутил)силандиил-D-гликаля (~ 23%). Применение в качестве катализатора бутиронитрила или бензонитрила позволяет синтезировать силанол с хорошим выходом, независимо от количества катализатора. Авторы считают, что наиболее оптимально для синтеза силанолов применять систему смешанных растворителей бензол-ацетонитрил в соотношении 1:1.



R = Me, R' = Et (70%) [87];
 R = Me, R' = i-Pr (84%) [87];
 R = t-Bu, R' = Et (87%) [88];
 R = t-Bu, R' = i-Pr (95%) [89]

(1.38)



(1.39)

Таблица 1.2.

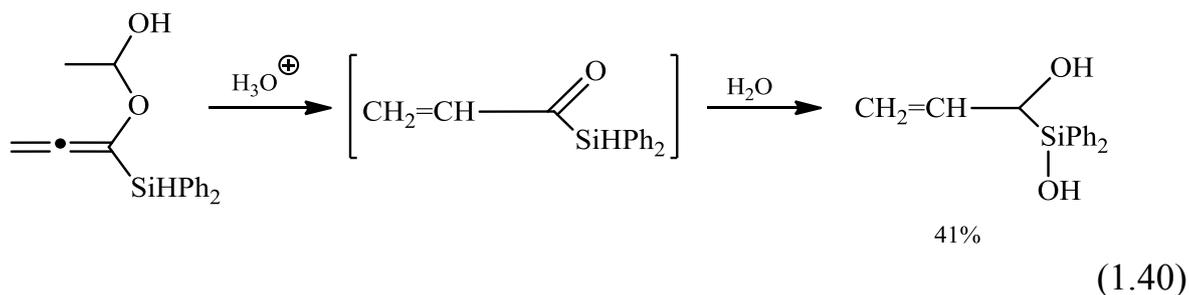
Влияние условий реакции на выход 1-С-диметилгидроксисилил-3-О-триэтилсилил-4,6-О-ди(*трет*-бутил)силандиил-D-гликаля

Кат., мол. %	Растворитель	Время, час	RSiMe ₂ OH	(RSiMe ₂) ₂ O
4	MeCN	4	73	
4	MeCN	1	70	
8	MeCN	2	47	
3*	MeCN	3	52	3
8	n-BuCN	3	87	2
3	n-BuCN	4	84	4
3	ТГФ	4	54	5
4	PhCN	4	90	4
3	MeCN/C ₆ H ₆ (1:1)	1	86	7
3	MeCN/C ₆ H ₆ (1:1)	1	84	8

* в качестве катализатора использовали [Ir(cod)Cl]₂

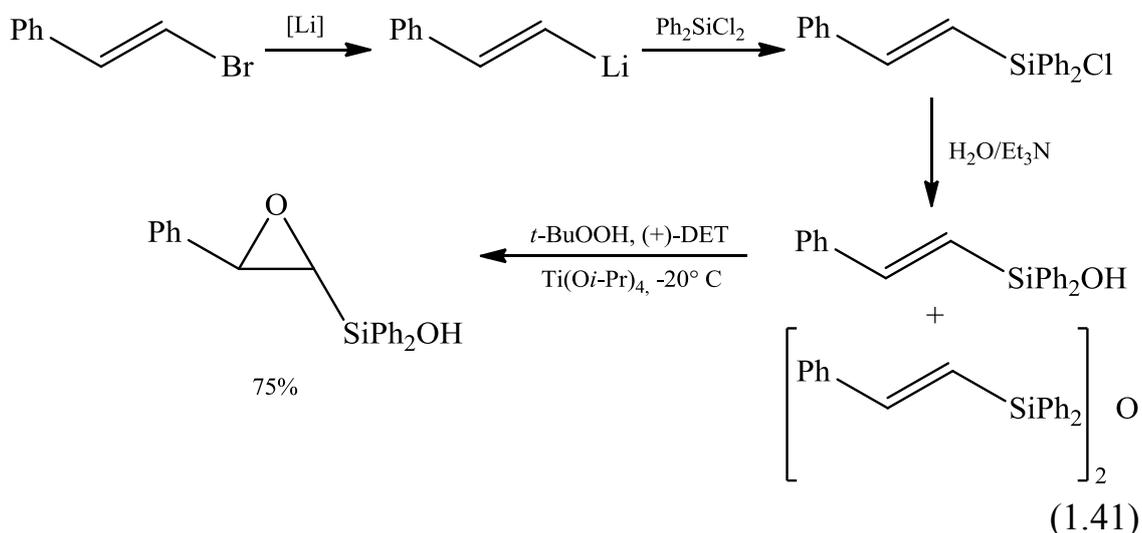
[1-(1-Метоксиэтокси)пропа-1,2-диен-1-ил](дифенил)силан в кислых условиях гидролизуеться с образованием дифенил(1-гидроксипроп-2-енил)-силанола в виде белых кристаллов. Авторы предполагают, что стадии гидролиза предшествует термическая перегруппировка с формированием дифенил(пропеноил)силилгидрида (Схема 1.40) [90]. Следует отметить, что структура этого силанола подтверждена данными ЯМР, ИК спектроскопии и

РСА. Этот силанол является первым примером ненасыщенного 1-сила-1,2-диола, он устойчив к атмосферному кислороду и влаге воздуха.



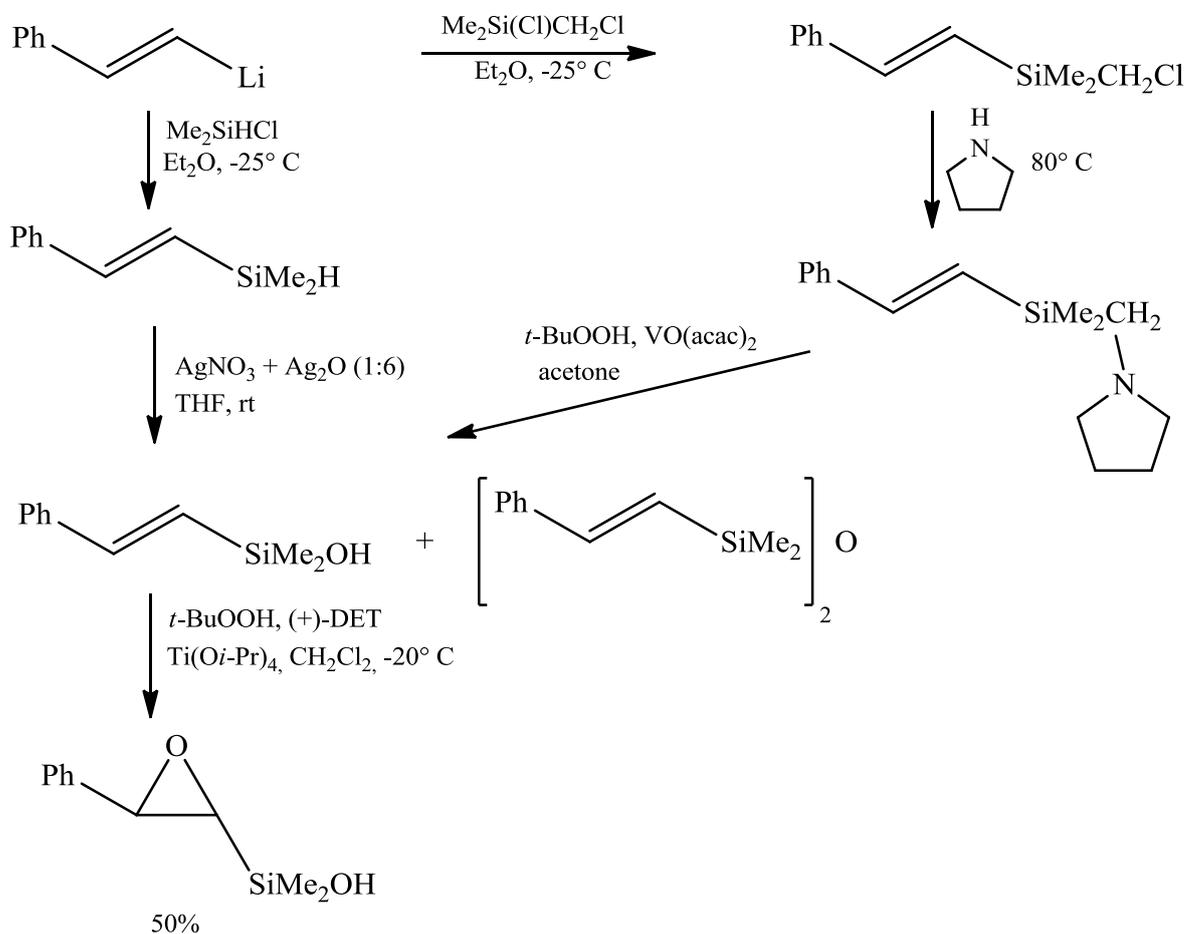
Эпоксидирование алкенилсиланолов

Эпоксизамещенные (содержащие в качестве одного из заместителей трехчленный оксирановый цикл) силанолы синтезированы эпоксидированием алкенилсиланолов в присутствии реагента Шарплесса, который представляет собой хиральный комплекс алкоксида титана с диалкилтартратом [91-93]. Исходные алкенилсиланолы синтезированы из алкенилбромидов, путем их последовательного литиирования, силилирования $\text{RR}'\text{SiCl}_2$ и гидролиза. Этим способом был синтезирован дифенил(3-фенилоксиран-2-ил)силанол с хорошим выходом (Схема 1.41) [91, 92].

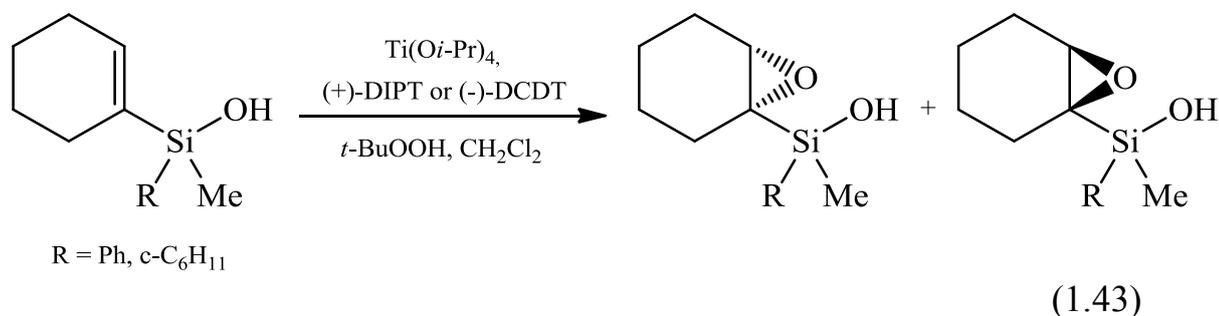


Диметил(3-фенилоксиран-2-ил)силанол также был синтезирован в условиях реакции Шарплесса с выходом 50%. Исходный диметил-[2-фенилвинил]силанол синтезировали как окислением диметил-[2-фенилвинил]силана нитратом серебра, так и окислением 1-[диметил-(2-фенилви-

нил)силилметил]пирролидина *трет*-бутилпероксидом в присутствии каталитических количеств ванадил ацетилацетоната VO(acac) (Схема 1.42) [91].



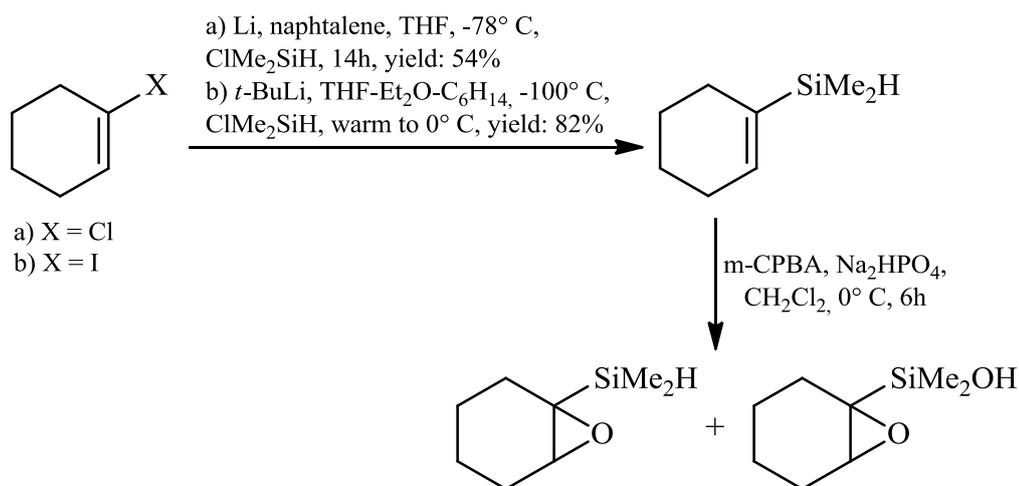
(Циклогекс-1ен-1-ил)метилорганилсиланола в условиях реакции Шарплесса также образуют оксирановый цикл (Схема 1.43) [93].



В результате реакции (циклогекс-1ен-1-ил)метилфенилсиланол образует смесь диастереомеров 1,2-эпоксициклогексилметилфенилсиланола, с преобладанием (R)-конфигурации (75:25). Замена фенильной группы у

атома кремния на циклогексильную группу приводит к увеличению содержания (R)-изомера до 95%. Следует отметить, что замена (+)-диизопропилтартрата на (-)-дициклодецилтарtrat не влияет на стереоселективность реакции.

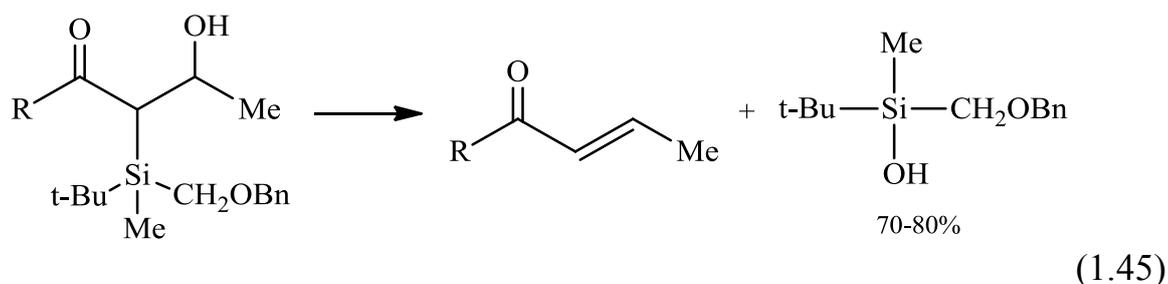
Диметил(7-оксабицикло[4.1.0]гепт-1-ил)силанол синтезирован многостадийным синтезом из 1-галогенциклогексена (Схема 1.44) [94]. 1-хлор или 1-йодциклогексен литиировали либо металлическим литием либо *tert*-бутиллитием и затем силилировали диметил(хлор)силаном ClMe_2SiH . Окисление полученного силана 3-хлорпербензойной кислотой (m-CPBA) в присутствии гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , привело к образованию смеси диметил(7-оксабицикло[4.1.0]гепт-1-ил)силана и диметил(7-оксабицикло[4.1.0]гепт-1-ил)силанола. Этот силанол был выделен с выходом 24% хроматографией и идентифицирован методом хромато-масс-спектрометрии.



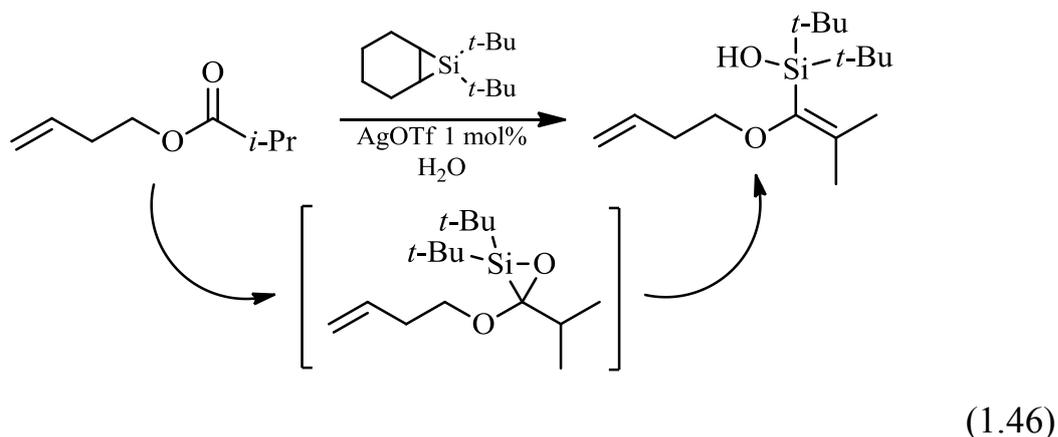
(1.44)

Перегруппировки

При исследовании окисления α -силилированных аллиловых спиртов было обнаружено, что перегруппировка силилированных альдолей, содержащих у атома кремния бензилоксиметильную группу BnOCH_2 , сопровождается элиминированием силанолов. С применением флэш-хроматографии этим способом был выделен [(бензилокси)метил](*tert*-бутил)метилсиланол (Схема 1.45) [95].



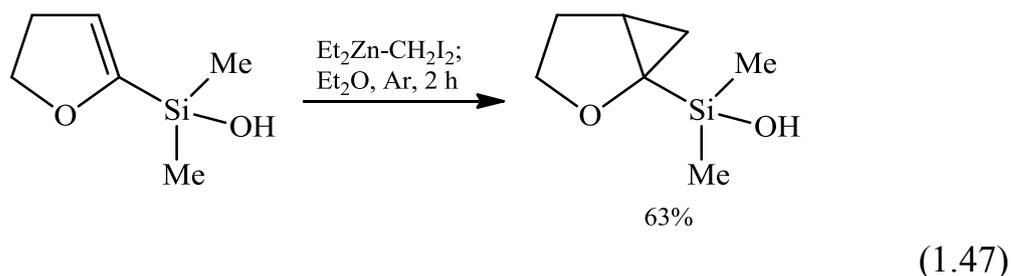
(1-(Бут-3-ен-1-илокси)-2-метилпроп-1-ен-1-ил)ди-*tert*-бутилсиланол образуется при обработке водным раствором гидрокарбоната натрия продуктов взаимодействия бутенилизобутирата с 7,7-ди-*tert*-бутил-7-силабицикло[4.1.0]гептаном в присутствии каталитических количеств трифлата серебра. Авторы предполагают, что интермедиатом этой реакции является оксасилациклопропан, претерпевающий затем перегруппировку с образованием силанола (Схема 1.46) [96].



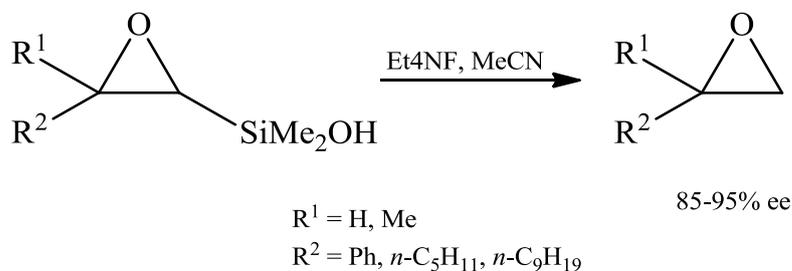
1.3.2. Особенности строения, химические свойства и биологическая активность силанолов с фрагментом O-C-Si-OH.

Химические свойства соединений с фрагментом O-C-Si-OH

(4,5-Дигидрофуран-2-ил)диметилсиланол в условиях реакции Симмонса-Смита с применением системы диэтилцинк-дииодметан циклопропанируется с образованием 2-оксабицикло[3.1.0]гексан-1-илдиметилсиланола (Схема 1.47) [97].

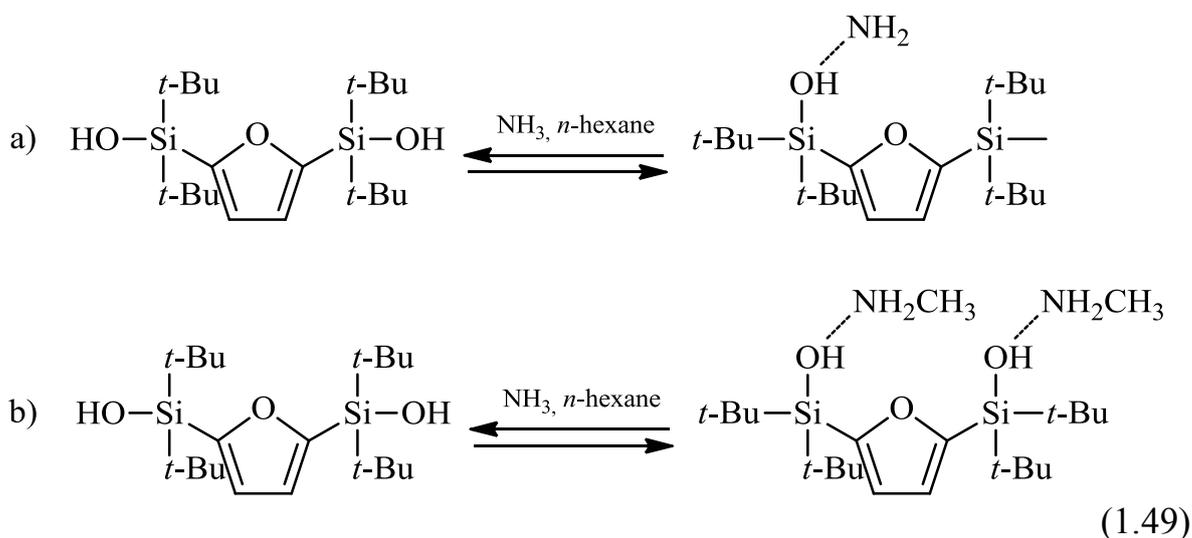


Оксиранзамещенные силанолы десилилируются под действием тетраэтиламмонийфторида в среде ацетонитрила (Схема 1.48) [91,92]. Этот метод может быть использован для синтеза оптически активных оксиранов. Так, десилилирование диметил(3-феноксиран-2-ил)силанола привело к образованию (S)-окси стирола с высокой оптической чистотой.



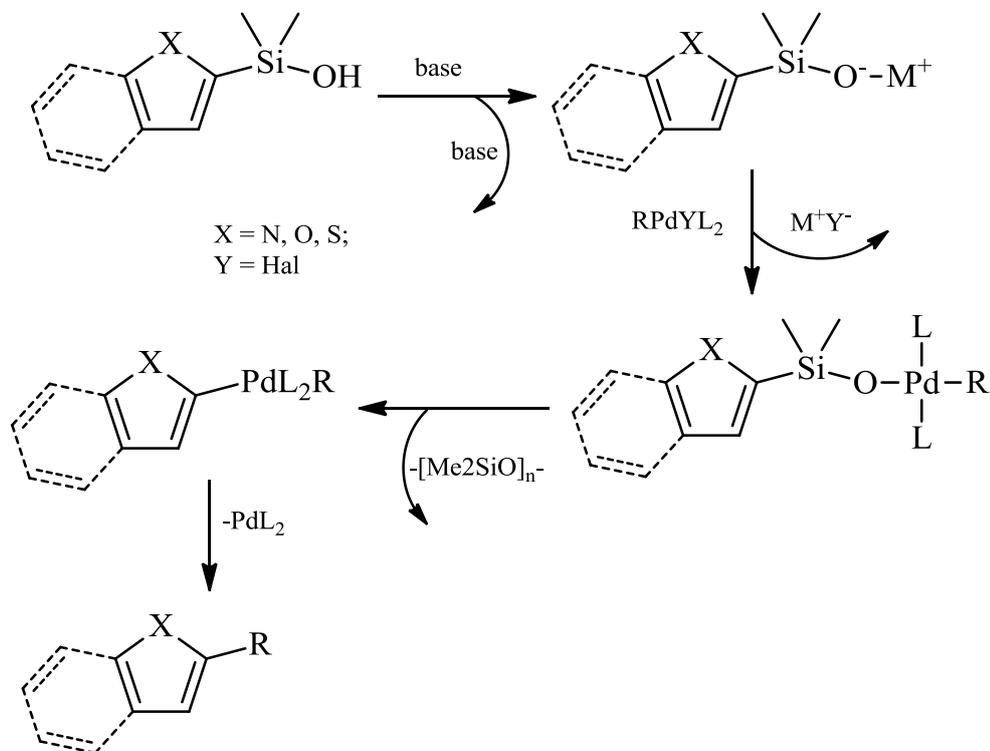
(1.48)

2,5-бис-(Ди-*tert*-бутилгидроксисилил)фуран легко образует комплексы с фторидом калия, водой, аммиаком и метиламином (Схема 1.49) [78]. В разделе 1.3.1. уже обсуждалось получение комплексов дисиланола с водой и фторидом калия при гидролизе исходного фторида. При насыщении раствора дисиланола в гексане аммиаком или метиламином водородосвязанный комплекс выпадает из раствора (выход составил 65% и 20%, соответственно).



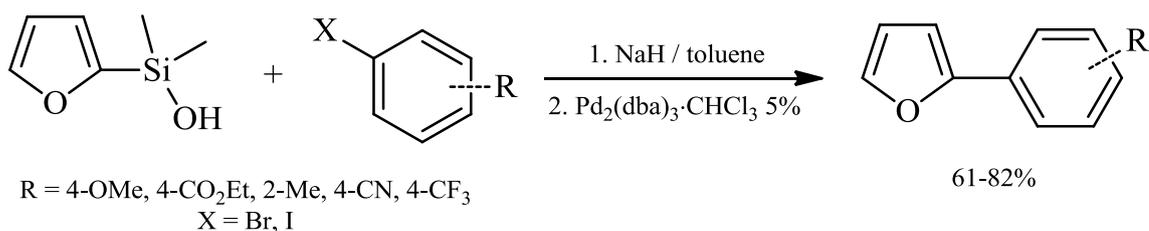
2-Фурилзамещенные силанолы в присутствии основания и палладиевого катализатора вступают в реакцию кросс-сочетания (реакция Хиямы – Денмарка) [84,85]. Авторы предлагают механизм этой реакции

(Схема 1.50) [84], который включает генерирование *in situ* силанолятов металлов и последующее образование их комплекса с палладием трансформация которого приводит к расщеплению связи Si-C и образованию продукта кросс сочетания.



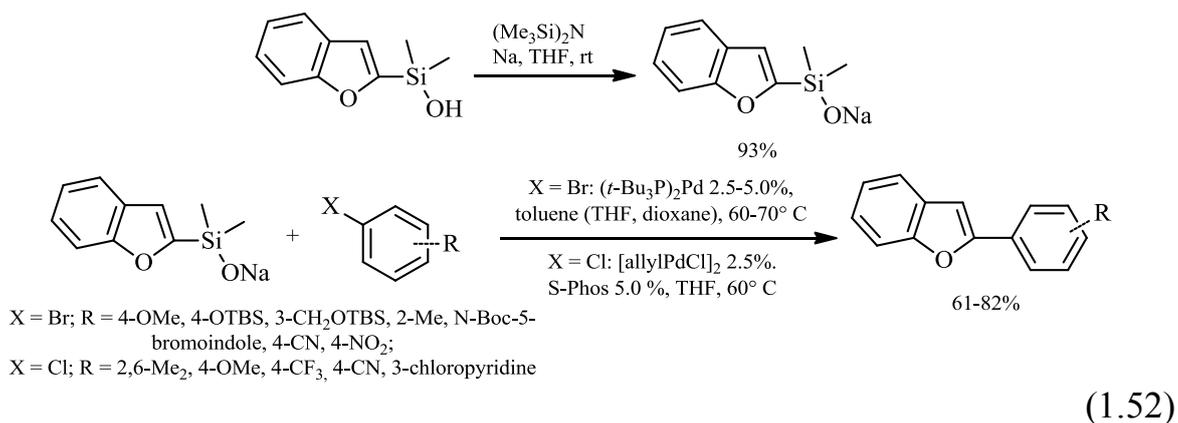
(1.50)

Применение в качестве основания гидроксида натрия NaH позволило получить ряд 2-арилфуранов с выходами 61-82% (Схема 1.51) [85].

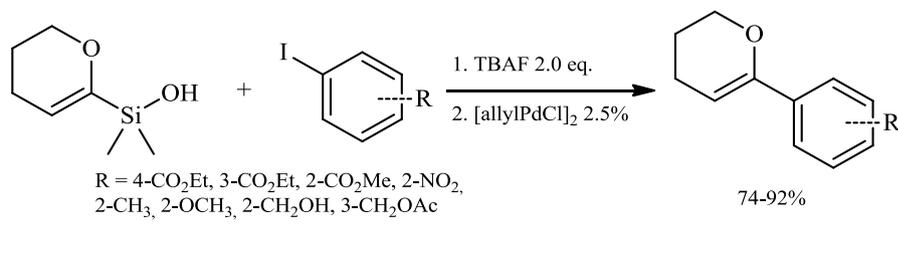


(1.51)

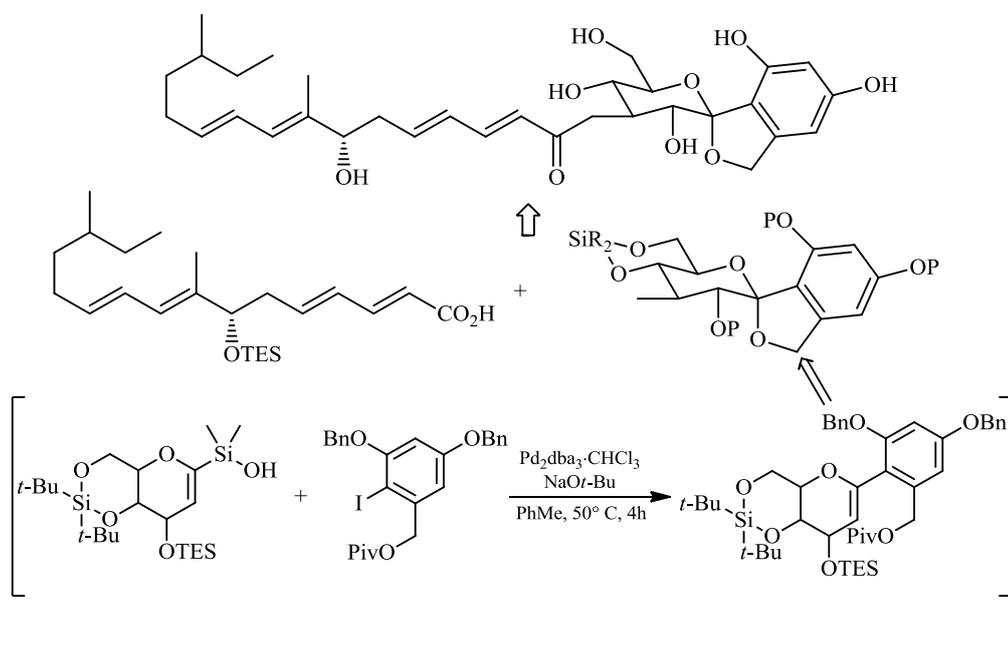
2-Бензофурил(диметил)силанолят натрия образуется при взаимодействии соответствующего силанола с гексаметилсилиламидом натрия (Me₃Si)₂NNa в среде ТГФ при комнатной температуре и легко вступает в реакцию кросс-сочетания с арилхлоридами и арилбромиды в присутствии палладиевого катализатора (Схема 1.52) [98].



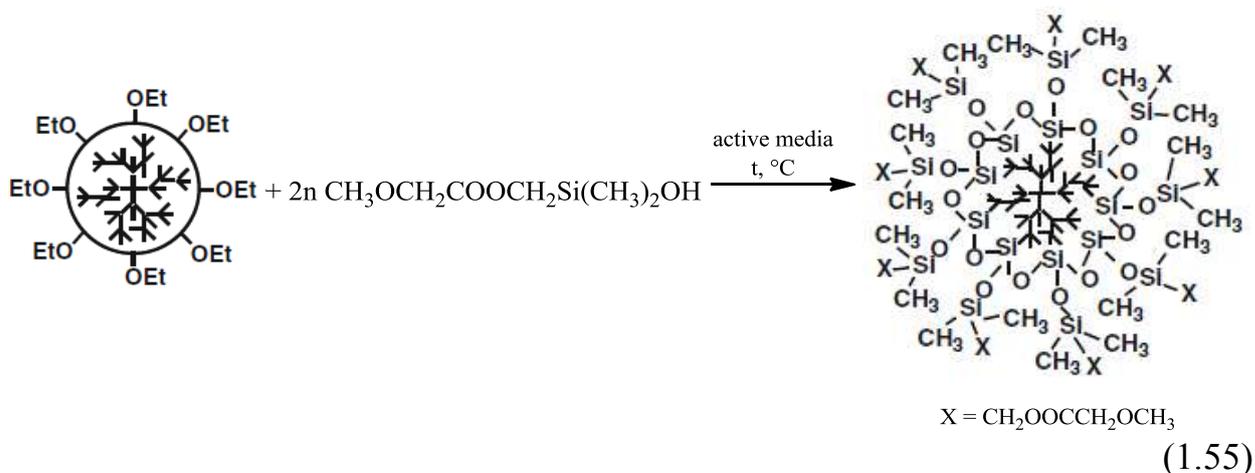
Взаимодействие (α -алкоксивинил)силанолов с алкенил- и арилгалогенидами в присутствии [allylPdCl]₂ в качестве катализатора и *трет*-бутиламмонийфторида TBAF привело к образованию продукта кросс-сочетания с выходами 74-92% (Схема 1.53) [83].



Применение реакции кросс-сочетания (α -алкоксивинил)силанолов с арилгалогенидами позволило синтезировать гликопиранозидный фрагмент (+)-папулакандина D – перспективного фунгицида, впервые выделенного из природного сырья (Схема 1.54) [87-89].



(Метакрилоксиметил)диметилсиланол и [(метоксиацетил)оксиметил]-диметилсиланол использовали в химии материалов для модификации силиказолей (Схема 1.55) [79, 80].



РСА соединений с фрагментом *O-C-Si-OH*

Методом РСА была установлена *цис*-конфигурация основного продукта реакции эпоксидирования циклогекс-1-енилзамещенных силанолов (Рис. 3) [92]. Согласно результатам исследования методом РСА дифенил(2-пиперидиноэтокси-метил)силанол образует в кристалле водородсвязанные димеры (Рис. 4) [85].

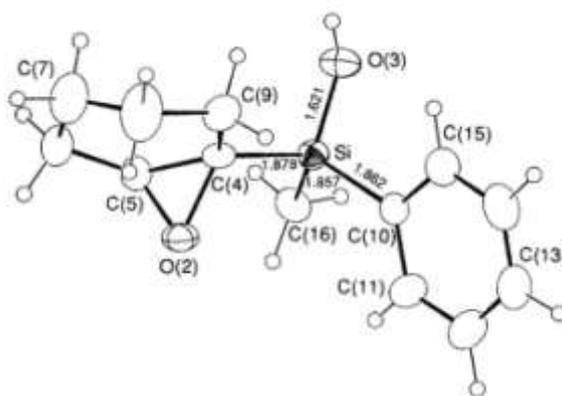


Рис. 3. Молекулярная структура (1*S*,6*S*)-7-оксабицикло[4.1.0]гептан-1-ил(метил)-фенилсиланола

Интересное строение имеет комплекс 2,5-бис-(ди-*трет*-бутилгидроксисилил)фурана с фторидом калия (Рис. 5) [78]. Одна молекула

фторида калия координирована с двумя молекулами этого дисиланола. В этом димере координационная сфера атома калия достаточно необычна: шесть атомов кислорода и один атом фтора координируют с катионом калия, образуя искаженную шестиугольную пирамиду с атомом фтора, который H-связан двумя силанольными группами.

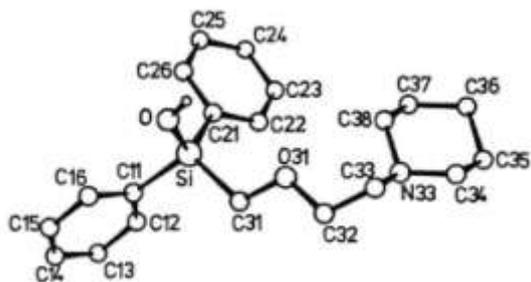


Рис. 4. Структура молекулы дифенил(2-пиперидино-этоксиметил)силанола

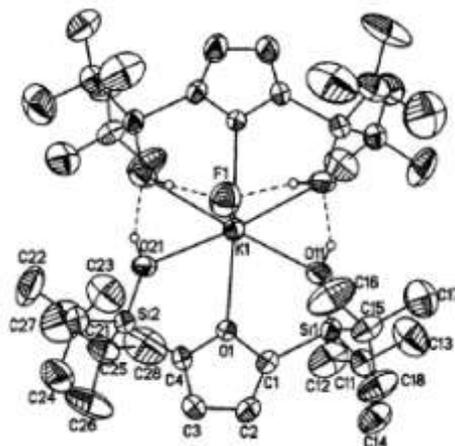


Рис. 5. Структура комплекса 2,5-бис-(ди-*tert*-бутилгидроксисил)-фурана с KF

К сожалению, авторам этой работы не удалось получить кристаллы свободного силанола, при попытке удалить фторид калия путем промывания водой был выделен водородосвязанный комплекс 2,5-бис-(ди-*tert*-бутилгидроксисил)фурана с водой (Рис. 6) [78].

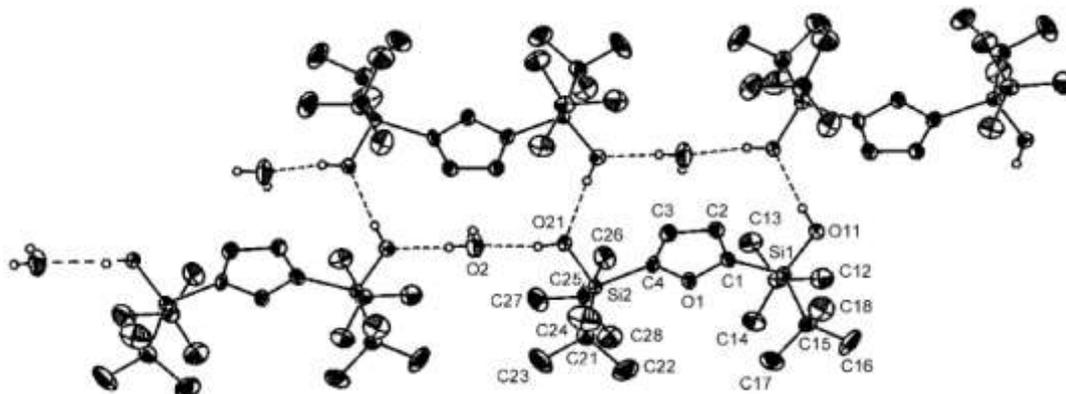


Рис. 6. Структура гидрата 2,5-бис-(ди-*tert*-бутилгидроксисил)фурана

Методом РСА также была изучена структура ацетил-*трет*-бутил[(триметилсилил)метил]силанола (Рис. 7) [81]. Соединение является рацематом, и элементарная ячейка кристалла содержит две молекулы. В кристалле молекулы силанола образуют цепи вследствие существования межмолекулярных водородных связей C=O...HO-Si молекул одной и той же абсолютной конфигурации.

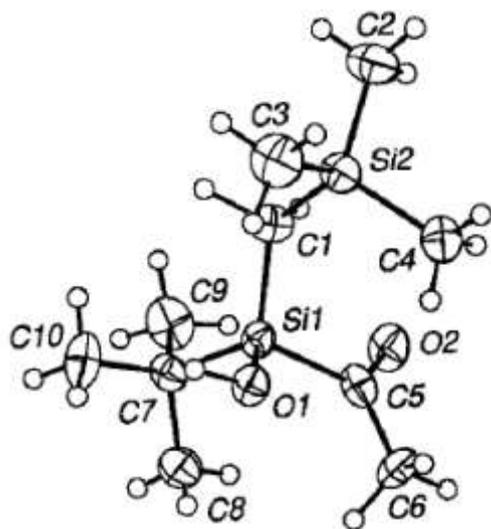


Рис. 7. Кристаллическая структура ацетил-*трет*-бутил[(триметилсилил)метил]силанола

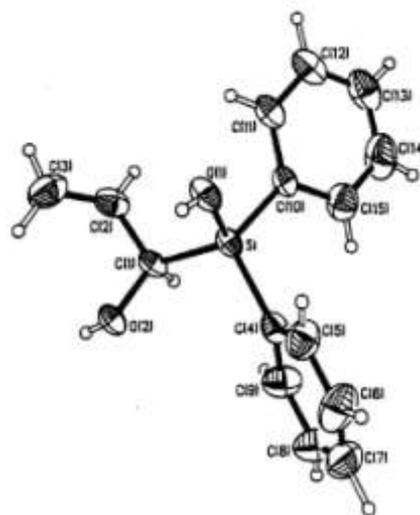


Рис. 8. Структура молекулы (1-гидроксиаллил)дифенилсиланола

Применение метода рентгеноструктурного анализа позволило однозначно доказать строение уникального (1-гидроксиаллил)дифенилсиланола (Рис. 8) [89].

Биологическая активность соединений с фрагментом O-C-Si-OH

Изучение биологической активности дифенил(2-пиперидиноэтоксиметил)силанола и его углеродного аналога показало, что оба соединения проявляют низкую спазмолитическую активность [86]. Силанол обладает более сильным антиму斯卡риновым действием, чем его углеродный аналог. Авторы объясняют этот эффект большим сродством силанола к му斯卡риновым рецепторам вследствие более высокой кислотности силанола, приводящей к более прочным водородным связям.

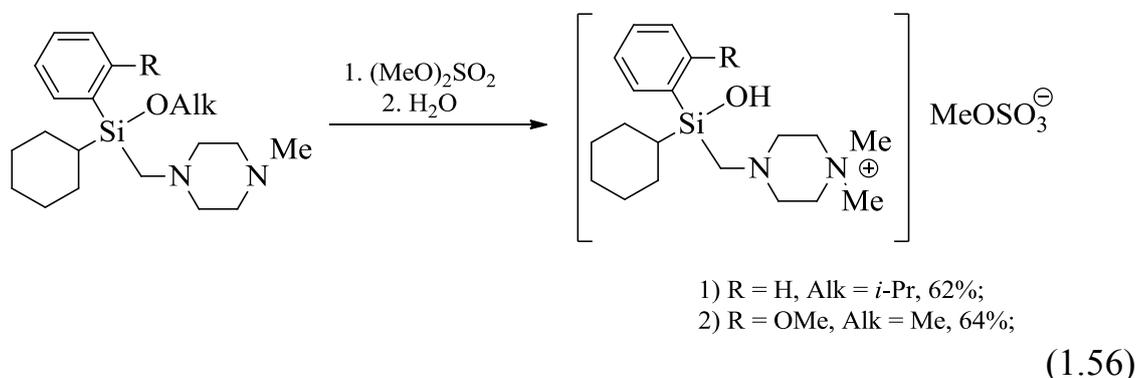
1.4. Силанолы с фрагментом N-C-Si-OH

1.4.1. Синтез силанолов, содержащих α -амино- или α -амидогруппу

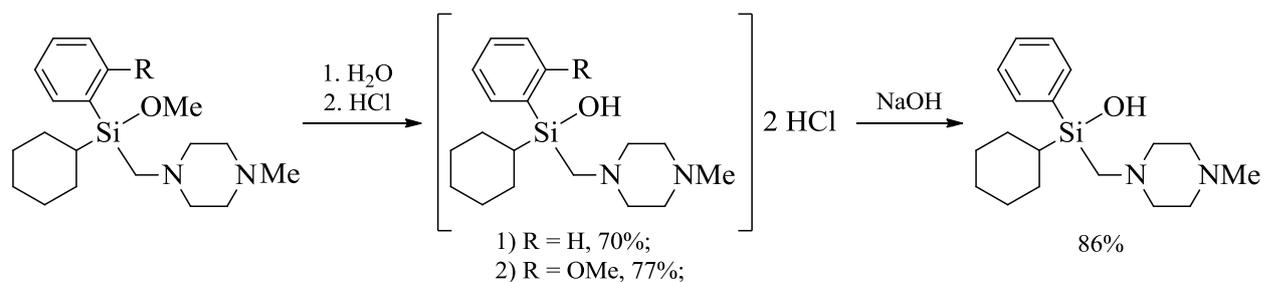
Силанолы $RR'Si(OH)CH_2NR''R'''$, содержащие в геминальном положении к атому кремния азотсодержащую группу, были синтезированы из соответствующих галоген-, гидро- или алкоксисиланов. Ниже рассмотрены примеры таких реакций.

Гидролиз связи Si-OR

Эффективным методом получения силанолов, содержащих в геминальном положении amino- или амидогруппу является гидролиз соответствующих алкоксисиланов. Так, сила-гексоциклий и *o*-метокси-сила-гексоциклий метилсульфаты (метилсульфаты 4-{[циклогексил(гидрокси)-фенилсилил]метил}-1,1-диметилпиперазина) и 4-{[циклогексил(гидрокси)(2-метоксифенил)силил]метил}-1,1-диметилпиперазина соответственно) были синтезированы алкилированием диметилсульфатом 4-{[циклогексил(алкокси)арилсилил]-метил}-1-метилпиперазина и последующим гидролизом соли (Схема 1.56) [99,100].



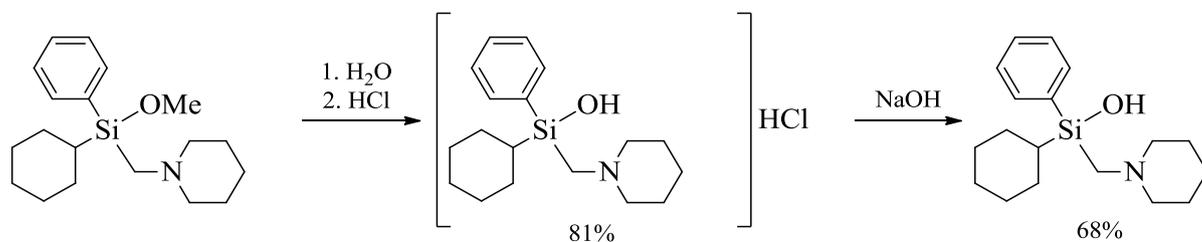
Следует отметить, что при получении дигидрохлоридов сила-гексоциклия и *o*-метокси-сила-гексоцикли авторы использовали обратную последовательность синтетических процедур: на первой стадии проводили гидролиз 4-{[циклогексил(алкокси)арилсилил]-метил}-1-метилпиперазина и затем получали аммониевую соль (Схема 1.57) [99,100].



(1.57)

Свободный циклогексил-((4-метилпиперазин-1-ил)метил)(фенил)-силанол был выделен при обработке дигидрохлорида сила-гексоциклия водным раствором NaOH [99].

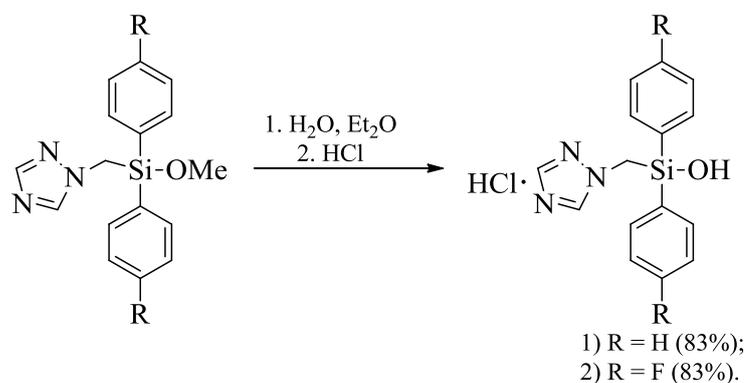
Аналогичным способом были синтезированы гидрохлорид 4-{{циклогексил(гидрокси)фенилсиллил}метил}пиперидина и соответствующее свободное основание (Схема 1.58) [99].



(1.58)

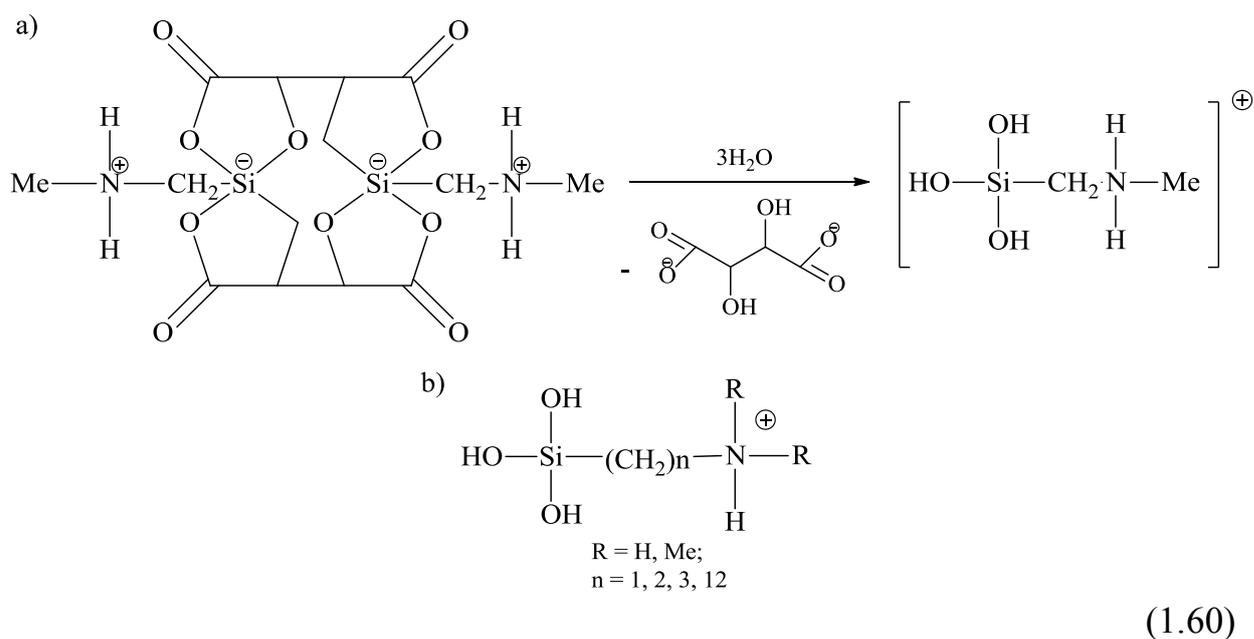
К сожалению, метилфенил(изопропиламино)силанол был синтезирован только в растворе и все попытки выделить его в чистом виде приводили к процессу конденсации с образованием соответствующего силоксана[99].

Гидролиз (метокси)диарил(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)силанов в среде диэтилового эфира и последующая обработка продуктов реакции раствором соляной кислоты привела к получению гидрохлоридов диарил(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)силанола (Схема 1.59) [101].

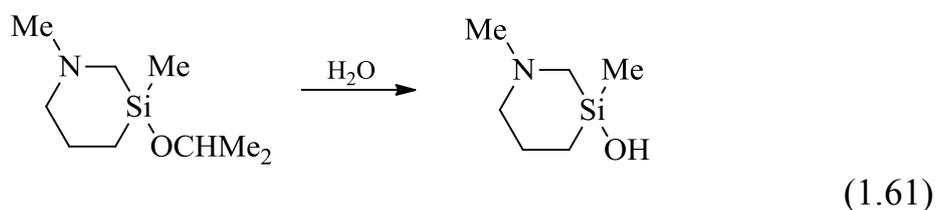


(1.59)

(Δ,Δ)-Бис[(метиламмоний)метил]бис[μ -R,R)-тарtrato(4-)-O¹,O²:O³,O⁴] дисиликат (цвиттер-ионный $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -дисиликат) в водной среде гидролизуется с расщеплением связи Si-O-C и образованием катиона (метилммонийметил)силантриола (Схема 1.60а) [102]. Процесс гидролиза был изучен с применением мультядерной спектроскопии ЯМР. Этот катион стабилен и существует в растворе на протяжении длительного времени без образования силоксановых связей. Авторы наблюдали существование в растворе еще нескольких подобных аммониевых катионов (Схема 1.60b) и отметили, что увеличение длины метиленовой цепочки между атомами азота и кремния приводит к уменьшению гидролитической стабильности исходных силикатов. По их мнению, причиной повышенной устойчивости N-силилметилированных соединений являются внутримолекулярные водородные связи.

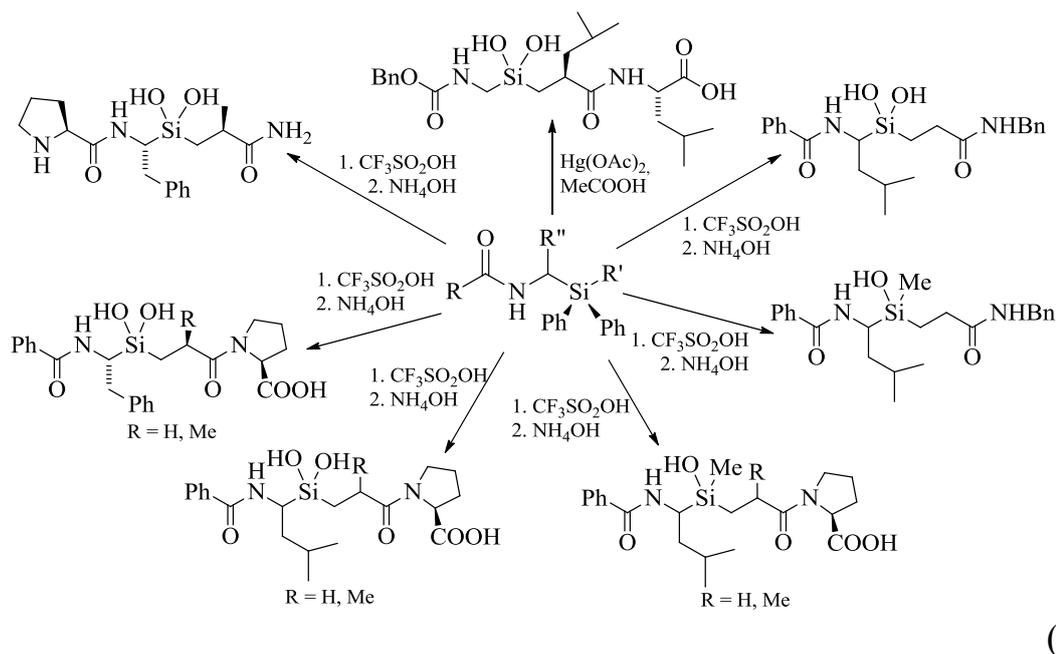
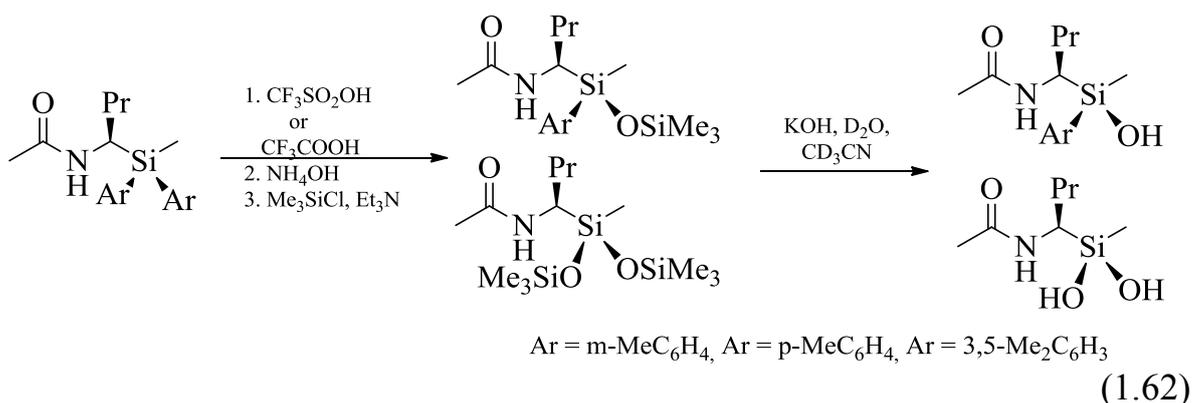


1,3-Диметил-3-гидрокси-3-силапиперидин образуется как побочный продукт в результате гидролиза 3-диметил-3-изопропокси-3-силапиперидина, его строение доказано данными мультядерной спектроскопии (Схема 1.61) [103].

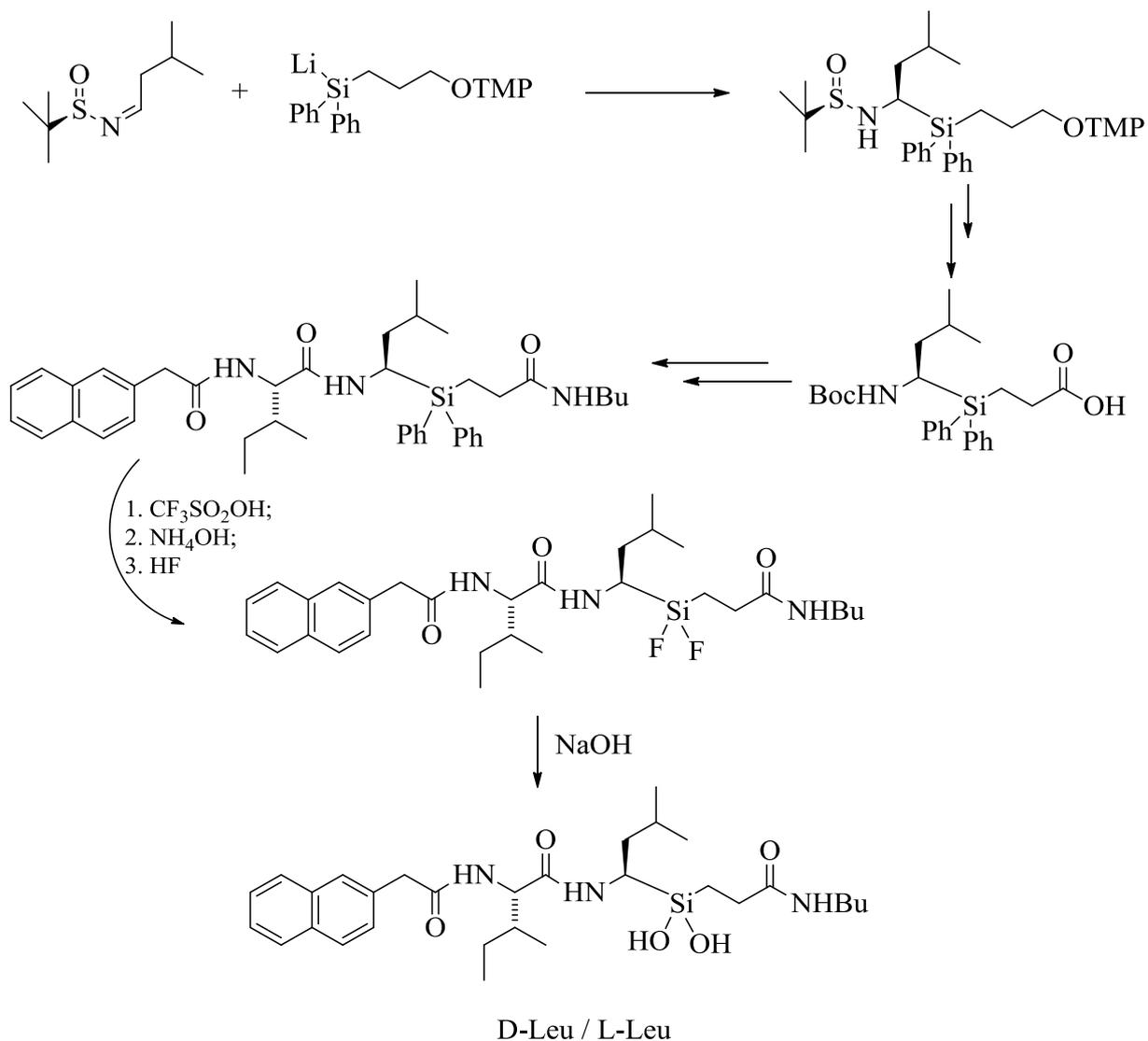


Гидролиз связи Si-C

Расщеплению связи Si-C_{Ar} успешно использовали для получения Si-C-N-силанолов. Так, O-триметилсилилированные силанолы и силандиолы были синтезированы расщеплением связи Si-Ar N-[(диарилсилил)метил]-ацетамидов в присутствии трифторуксусной или трифторметансульфоновой кислот (Схема 1.62) [104]. На заключительной стадии силилирование гидроксильной группы приводит к образованию стабильных устойчивых силоксанов, которые и были выделены с хорошими выходами методом колоночной хроматографии. При гидролизе этих силоксанов в щелочной среде образуются силанолы и силандиолы, их строение было доказано только методом ЯМР спектроскопии, соединения препаративно не выделены. Этим методом был синтезирован ряд силандиолов (Схема 1.63) [25-29,105,106].

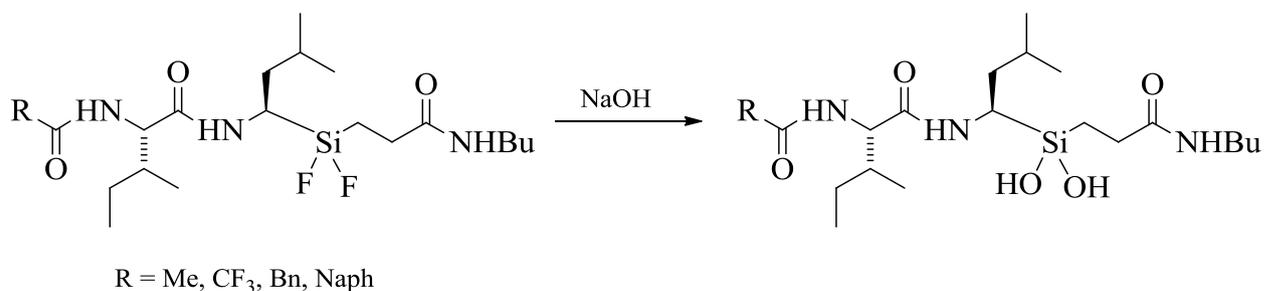


Следует отметить, что в качестве реагента для расщепления связи Si-C_{Ar} успешно использовали и ацетат ртути (II) в растворе уксусной кислоты [29]. Как правило, полученные силандиолы после упаривания растворителя были охарактеризованы без дополнительной очистки и представляли собой смесь стереоизомеров. Для применения силандиолов как ингибиторов протеаз важнейшей проблемой является получение чистых стереоизомеров. По-видимому, эту задачу успешно можно решить только на стадии получения стабильных прекурсоров силандиолов. Так, энантиомерно чистые силандиолы были синтезированы с использованием хиральных сульфиминовых производных, что позволило контролировать стереохимию α-углеродного атома на терминальной стадии реакции (Схема 1.64) [107-109].



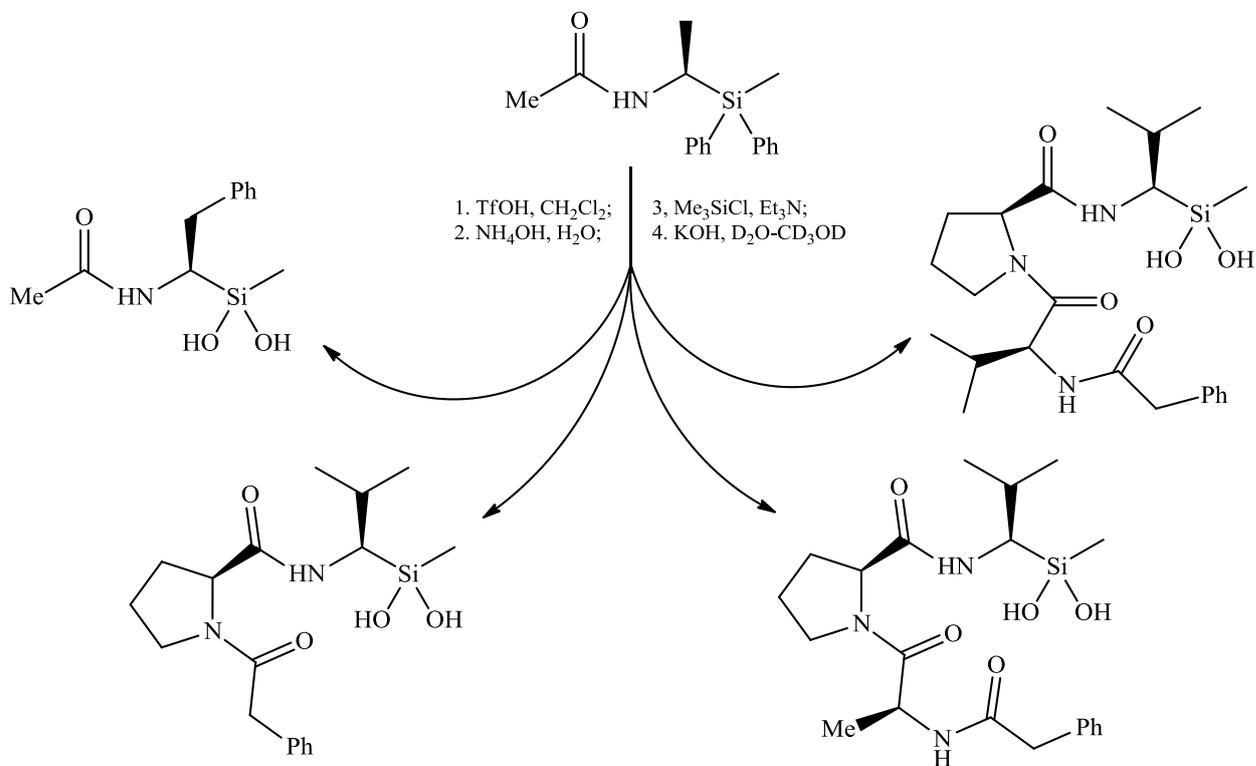
(1.64)

Чистые силандиолы неустойчивы и легко образуют силоксаны, поэтому авторами были выделены их стабильные прекурсоры, соответствующие дифторсиланы (Схемы 1.64 и 1.65). Обмен фтора на гидроксильные группы в буферном растворе приводит к формированию силандиолов, строение которых в растворе было подтверждено методом ЯМР спектроскопии.



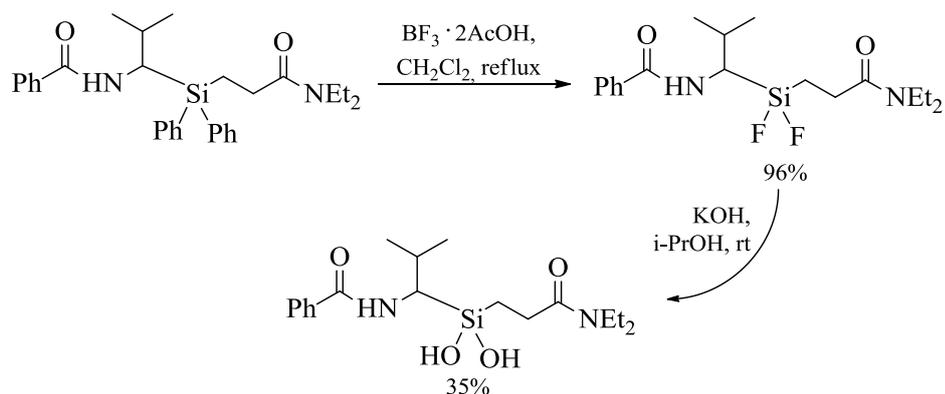
(1.65)

В качестве стабильных прекурсоров (ацетамидометил)силандиолов, использовали и их O-триметилсилильные производные, получаемые путем последовательных реакций из соответствующих дифенилсиланов (Схема 1.66) [107].



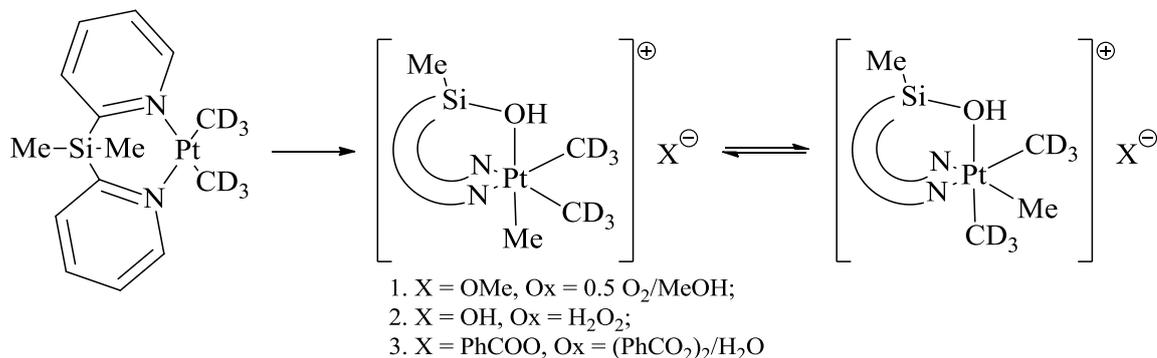
(1.66)

Некоторые силандиолы удалось выделить из растворов с невысоким выходом (Схема 1.67) [110].



(1.67)

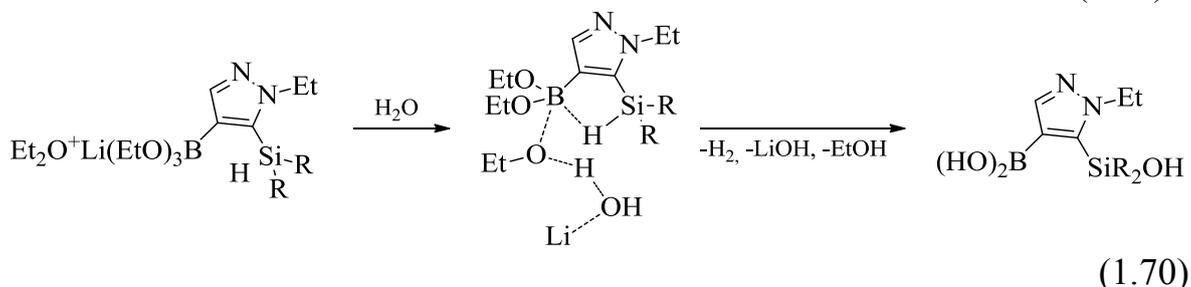
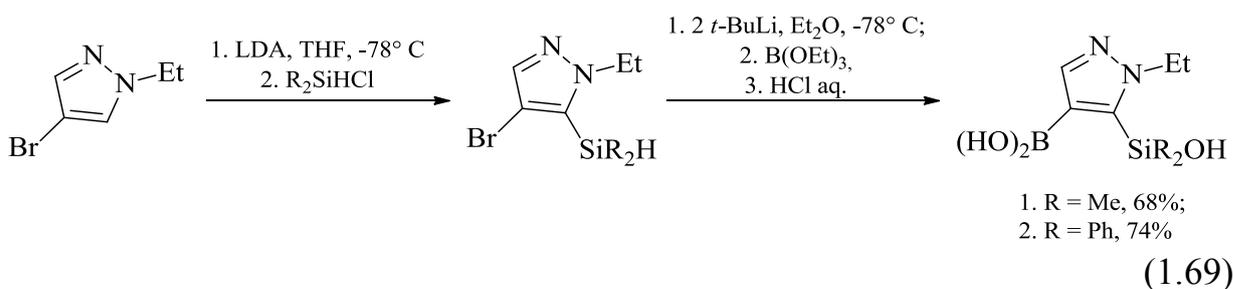
Окисление платинового комплекса бис-(2-пиридил)диметилсилана [PtMe₂(bps)] кислородом, перекисью водорода или дибензоилпероксидом в присутствии воды или спирта приводит к расщеплению связи Si-Me и образованию металлокомплексного соединения с силанольной группой [PtMe₃(k³-N,N,O-HOSiMe(2-C₅H₄N)₂)]⁺ X⁻ (Схема 1.68) [111].



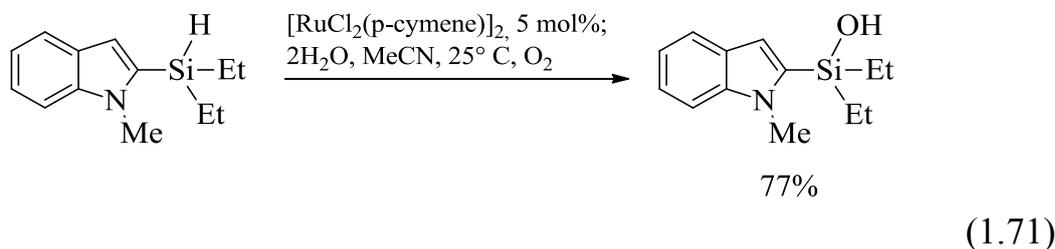
(1.68)

Синтез из гидросиланов

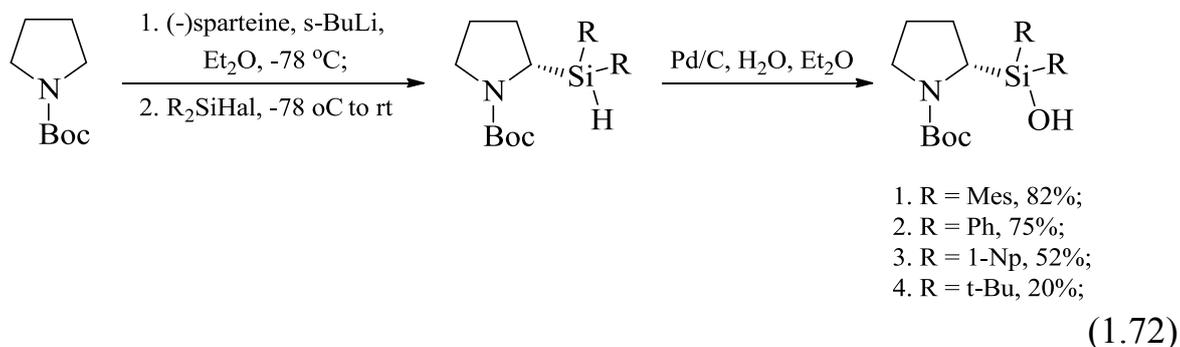
Силанолы, содержащие фрагмент Si-C-N могут были синтезированы из соответствующих гидросиланов. Так, 1-этил-1*H*-5-диметилгидроксисилил- и 1-этил-1*H*-5-дифенилгидроксисилил пиразол-4-борные кислоты были синтезированы последовательным литиированием/силилированием соответствующего 1-этил-1*H*-4-бромпиразола (Схема 1.69) [112]. Авторы считают, что эти силанолы формируются в результате активации связи Si-H атомом бора и предлагают механизм реакции, представленный на схеме 1.70.



Диэтил(1-метил-1H-индол-2-ил)силанол синтезирован окислением связи Si-H диэтил(1-метил-1H-индол-2-ил)силана кислородом в присутствии комплекса рутения $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ (Схема 1.71) [113]. Продукт выделен с применением флэш-хроматографии на силикагеле в виде бесцветного масла с хорошим выходом.



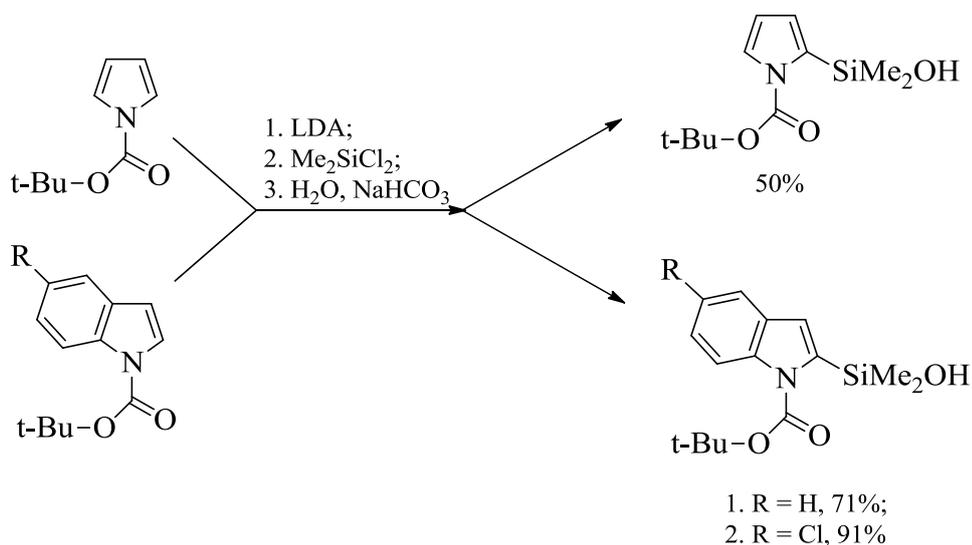
(S)-Трет-бутил-2-(диорганилсилил)пирролидин-1-карбоксилаты легко и с высоким выходом трансформируются в соответствующие (S)-трет-бутил-2-(гидроксидиорганилсилил)пирролидин-1-карбоксилаты в присутствии 5% палладиевой черни (Pd/C) (Схема 1.72) [114].



Выходы силанолов указаны после их очистки методами хроматографии и, по-видимому в значительной степени, определяются стереоэлектронным влиянием заместителей у атома кремния на их стабильность, устойчивость к вторичным процессам конденсации с образованием силоксановых структур.

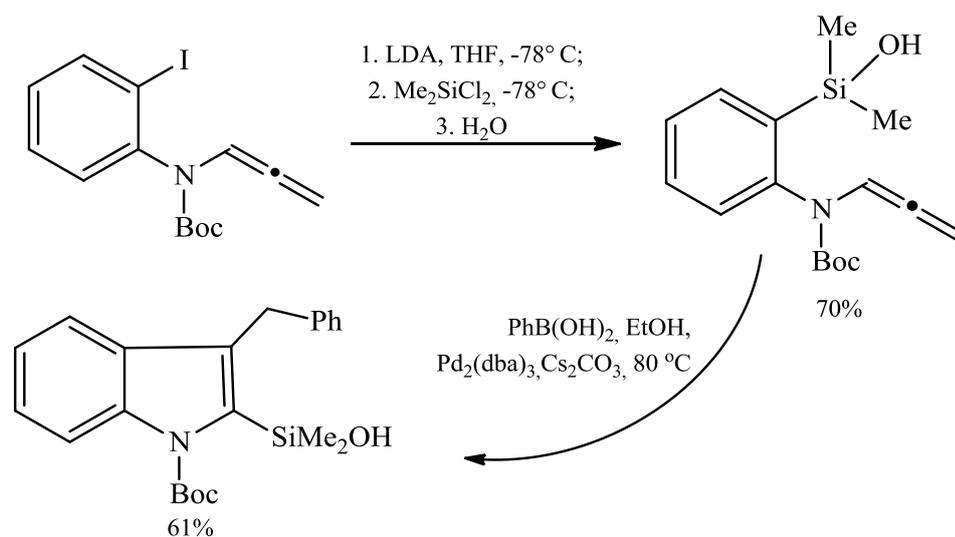
Гидролиз галогенсиланов

Гидролиз связи Si-Hal успешно применяется при получении силанолов, содержащих Si-C-N фрагмент. *N*-Вос(2-пирролил)диметилсиланол и *N*-Вос(2-индолил)диметилсиланолы синтезированы из *N*-Вос-пиррола и *N*-Вос-2-индолилов одnoreакторно путем последовательных реакций литиирования-силилирования-гидролиза (Схема 1.73) [86,115,116].



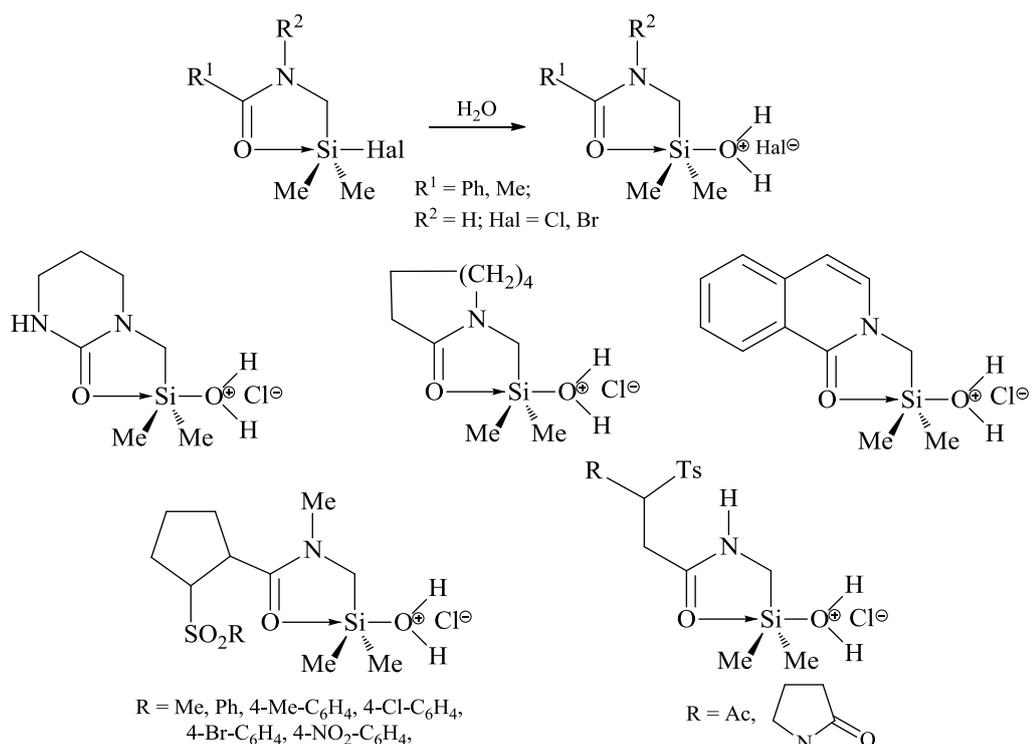
(1.73)

Применением аналогичной методики «one-pot»-синтеза последовательными реакциями литиирования-силилирования-гидролиза синтезирован и *tert*-бутил {2-[гидрокси(диметил)силил]фенил} пропа-1,2-диен-1-илкарбамат. Каскадная реакция этого алленамида с фенилборной кислотой привела к образованию *tert*-бутил-3-бензил-2-[2-[гидрокси(диметил)силил]-1H-индоле-1-карбоксилата – силанола, содержащего в геминальном положении атом азота (Схема 1.74) [117].



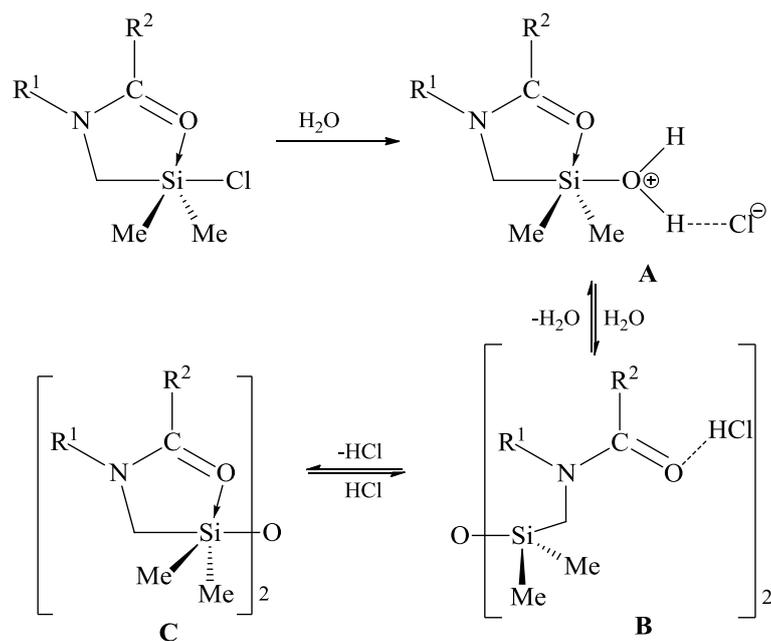
(1.74)

[N-(Ацетамидо)метил]диметилхлорсиланы являются соединениями пентакоординированного кремния, содержащими внутримолекулярную координационную связь C=O→Si [118-120]. Согласно результатам экспериментальных и квантово-химических исследований соединения с пентакоординированным атомом кремния проявляют повышенную реакционную способность по сравнению с их тетракоординированными аналогами [121-124]. И поэтому легкость гидролиза связи Si-Cl в [N-(карбамидо)метил]диметилхлорсиланах и родственных соединениях под действием влаги воздуха не вызывает удивления. Удивительно то, что при гидролизе этих соединений в отсутствие акцептора хлористого водорода образуются оксониевые соли – гидрохлориды соответствующих силанолов (Схема 1.75) [19-24,125,126]. Эти соединения стабильны: спектральные данные гидрохлорида N-[гидрокси(диметил)силлилметил]-N,N'-пропиленмочевины [24] не изменяются после хранения его на воздухе в течение года. Как правило, силанолы, образующиеся на первой стадии гидролиза хлорсиланов, легко претерпевают процесс конденсации и конечными продуктами реакции являются силоксаны. Основания и кислоты (в том числе и выделяющийся при гидролизе хлористый водород) катализируют этот процесс [6,127-129].



(1.75)

Недавно предложена общая схема гидролиза моно-С,О-хелатных хлорсиланов, согласно которой на первой стадии образуются гидрохлориды силанолов (А), последующая их конденсация приводит к образованию дигидрохлоридов дисилоксанов (В), их дегидрохлорирование позволяет синтезировать силосаны (С) [21, 22] (Схема 1.76).

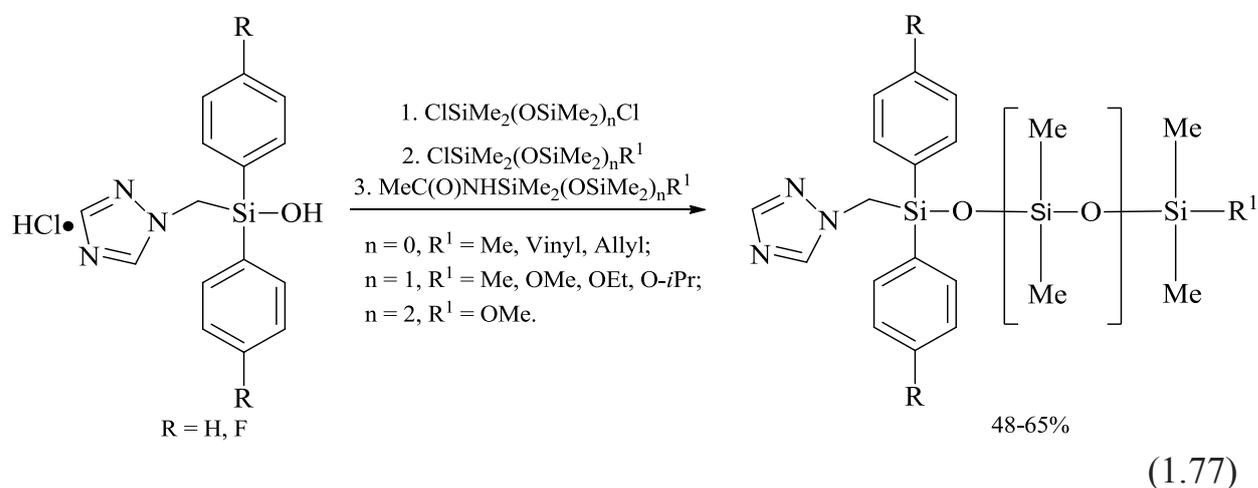


(1.76)

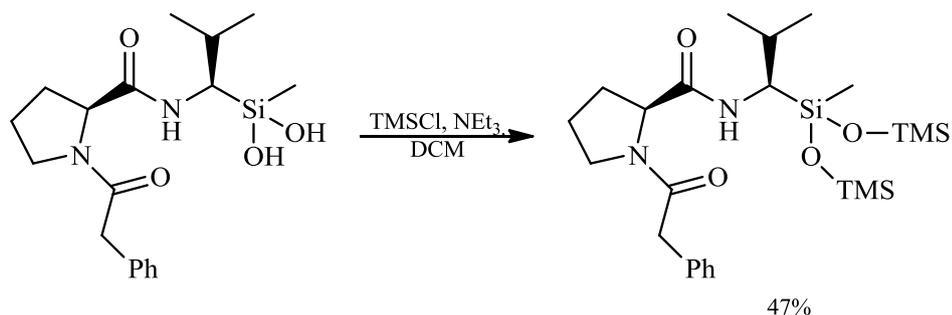
Авторы считают, что соединения **A** и **B** являются промежуточными продуктами гидролиза и отмечают, что их не удалось выделить для имидометилхлорсиланов, в которых внутримолекулярное координационное взаимодействие $C=O \rightarrow Si$ фактически отсутствует. Соединения типа **A** и **B** не были выделены и при гидролизе [N-(ацетидамидо)метил]метилфенилхлорсилана: при комнатной температуре в отсутствие основания реакция не идет, а при кипячении с водой наблюдается расщепление связи Ph-Si. Следует также отметить, что при гидролизе [N-(ацетидамидо)метил]диметилхлорсилана было выделено соединение типа **A** [21], а при гидролизе [N-метил-N-(ацетидамидо)метил]диметилхлорсилана соединение типа **B** [22]. Причины такого различия не ясны, не исключено, что не только стереоэлектронное строение исходных хлорсиланов, но и внутри- и межмолекулярные водородные связи в интермедиатах контролируют направление процесса гидролиза.

1.4.2. Химические свойства и структурные особенности силанолов, содержащих α -амино- или α -амидогруппу

Гидрохлориды (гидрокси)диарил(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)силанов реагируют с диметилдихлорсиланом, дихлорполи(диметилсилоксанами), содержащими терминальные атомы хлора, а также с аналогичными силоксисилильными производными ацетамида с образованием соответствующих силоксанов (Схема 1.77) [101].

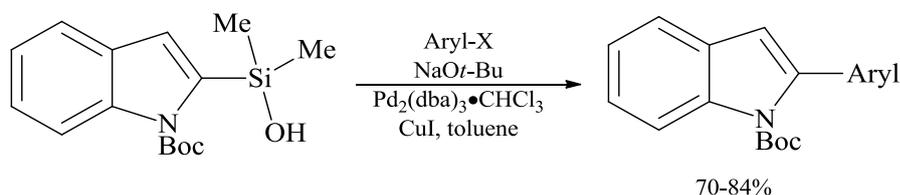


(Амидометил)силандиолы реагируют с триметилхлорсиланом в присутствии триэтиламина с образованием трисилоксанов (Схема 1.78) [107].



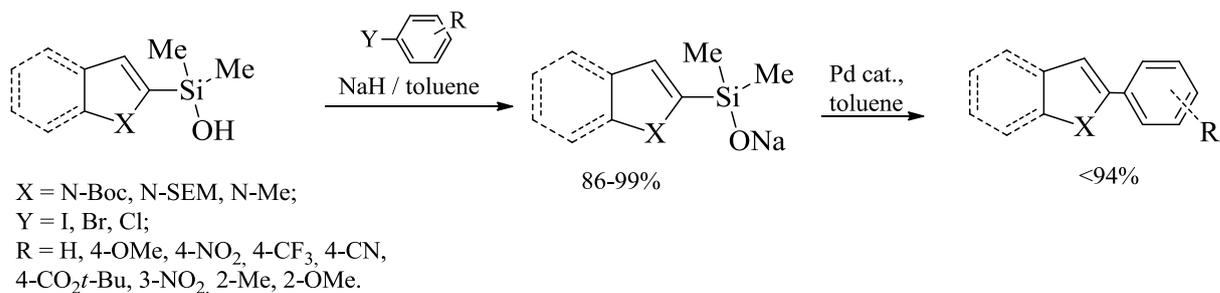
(1.78)

Гетарилсиланола, содержащие фрагмент N-C-Si-OH, как и другие 2-гетарилзамещенные силанола участвуют в реакциях кросс-сочетания с алкенил- и арилгалогенидами в присутствии металлокомплексных катализаторов [84, 85, 115, 117]. 2-Индолилдиметилсиланола реагируют с замещенными арилгалогенидами в присутствии *трет*-бутилата натрия, йодида меди и палладиевого катализатора с образованием 2-арилзамещенных индолов с выходом до 84% (Схема 1.79) [115, 117].



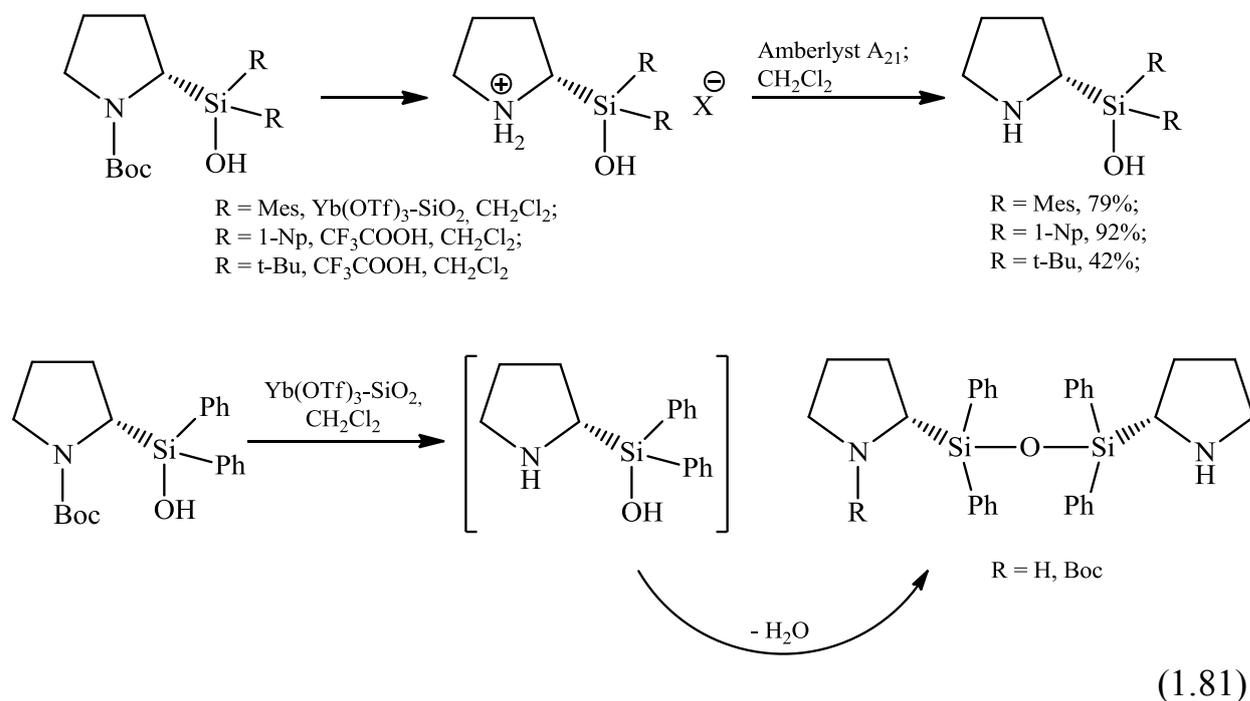
(1.79)

Применение гидрода натрия в качестве основания в реакции кросс-сочетания гетарилсиланола с арилгалогенидами позволяет не только проводить процесс одnoreакторно, получая силаноляты натрия «*in situ*», но и двухстадийно, выделяя их на первой стадии (Схема 1.80) [84,85].



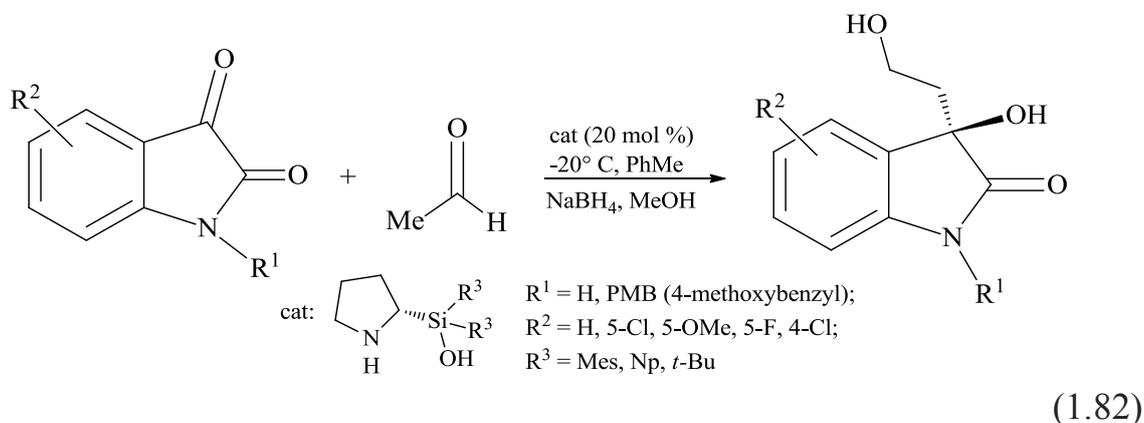
(1.80)

Оптимизация условий реакции удаления защитной ВОС-группы (S)-*трет*-бутил-2-(гидроксидиорганилсилил)-1-карбоксилатов была выполнена на примере (S)-*трет*-бутил-2-(гидроксидимезитилсилил)пирролидин-1-карбоксилата [114]. Оказалось, что при использовании раствора NaOH в этаноле вместо силанола был выделен соответствующий этоксисилан. Применение трифторуксусной кислоты в хлористом метиле образует соль, однако выделить свободное основание не удалось. Авторы отмечают, что этот метод подходит для синтеза (S)-*трет*-бутил-2-[гидроксибис(*трет*-бутил)силил]- и (S)-*трет*-бутил-2-[гидроксибис(нафтил)силил]пирролидинов (Схема 1.81). Применение $ZnBr_2$ в дихлорметане привело к образованию продукта протодесилилирования. При обработке (S)-*трет*-бутил-2-(гидроксидимезитилсилил)пирролидин-1-карбоксилата системой $Yb(OTf)_3-SiO_2$ образуется соль (S)-*трет*-бутил-2-(гидроксидимезитилсилил)пирролидина.



Несколько неожиданно, что из (S)-*трет*-бутил-2-(гидроксидифенилсилил)пирролидин-1-карбоксилата в этих условиях были выделены лишь соли силоксанов. Применение анионообменной смолы Amberlyst A21 в хлористом метиле позволяет выделить свободные основания.

(Пирролидин-2-ил)силанолы являются новым типом бифункциональных катализаторов, их каталитическая способность успешно продемонстрирована авторами на примере реакции альдольной конденсации между изатином и ацетальдегидом (Схема 1.82) [114].



РСА соединений с фрагментом N-C-Si-OH

2-[(Диметил(хлор)силил)метил]изохинолин-1(2*H*)-он при осторожном гидролизе в растворе ацетонитрила образует кристаллический гидрохлорид соответствующего силанола, структура которого была изучена методом РСА [20]. Полученные данные показывают, что атом хлора не связан с атомом кремния. Пространственная упаковка представляет собой молекулы протонированного силанола, которые посредством водородных связей (с длинами связей от 2.6 до 3.1 Å) связаны с одной стороны с молекулами воды, а с другой – с атомом хлора (Рис. 9 и 10) [20]. Подобное пространственное строение имеют гидрохлорид N-[диметил(гидрокси)силил]метилбензамида (Рис. 11) [21,125] и хлорид {2-[N-(2-оксопирролидинилметил)тозиламидо]-(N'-метилацетида)метил}диметилсилоксония. Их пространственная структура в кристалле представляет собой ансамбль катион-анионных пар, в которых водородные связи HO...H...Cl...HN «сшивают» молекулы с образованием плоскости. Атом кремния имеет тригонально-бипирамидальную конфигурацию. Атомы кислорода O1 и O2 занимают аксиальное положение, длины связей Si-O(1) и Si-O(2) несколько различаются (Табл. 1.3). Бромид [2-(N-тозилацетида)-(N'-

метилацетидами)метил]-диметилсилоксония в отличие от хлоридов образует центросимметричные димеры [126]. По-видимому, изменение длин связей координационного узла при атоме кремния указывает на то, что степень внутримолекулярного координационного связывания в пентакоординированных гидрохлоридах силанолов в значительной степени зависит от валентного окружения атома кремния, как и в других соединениях гипервалентного кремния.

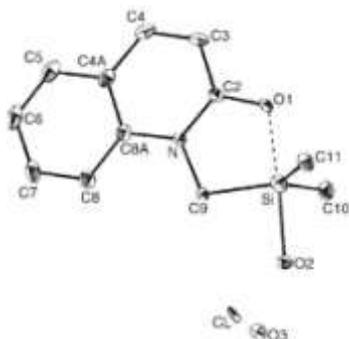


Рис. 9. Кристаллическая структура гидрохлорида 2-[(диметил(гидрокси)силил)метил]изохинолин-1(2*H*)-она

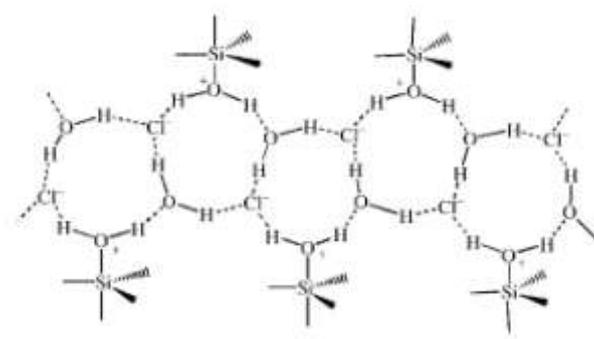


Рис. 10. Водородные связи в кристалле гидрохлорида 2-[(диметил(гидрокси)силил)метил]изохинолин-1(2*H*)-она

Таблица 1.3.

Длины связей Si-O в молекулах гидрохлорида N-[диметил(гидрокси)силил]-метилбензамида (**a**) и хлорида {2-[N-(2-оксопирролидинил-метил)-тозиламино]-N'-метилацетидами)-метил}-диметилсилоксония (**b**), а также угол, образованный данными связями

параметр	(a)	(b)
Si(1)–O(1), Å	1.906	1.943
Si(1)–O(2), Å	1.979	1.888
O(1)–Si(1)–O(2), °	169.17	174.35

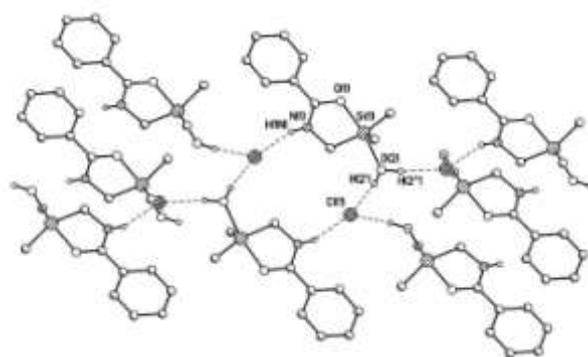


Рис. 11. Водородные связи в кристалле гидрохлорида N-[диметил(гидрокси)силил]-метилбензамида

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в молекулах 1-этил-1*H*-5-диметилгидроксисилил- и 1-этил-1*H*-5-дифенилгидроксисилилпиразол-4-борных кислот существует внутримолекулярная водородную связь между

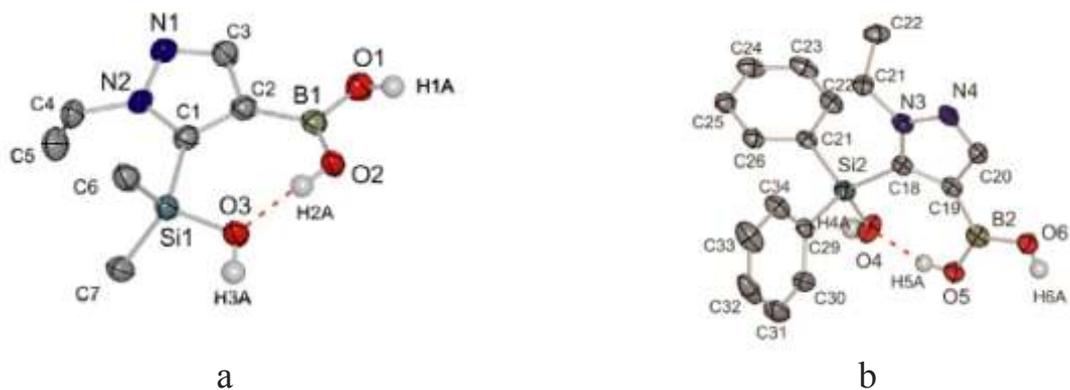


Рис. 12. Структуры молекул а) (1-этил-5-(гидроксидиметилсилил)-1*H*-пиразол-4-ил)борной и б) (1-этил-5-(гидроксидифенилсилил)-1*H*-пиразол-4-ил)борной кислот

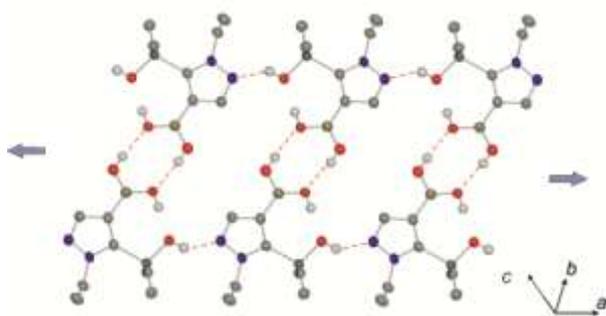
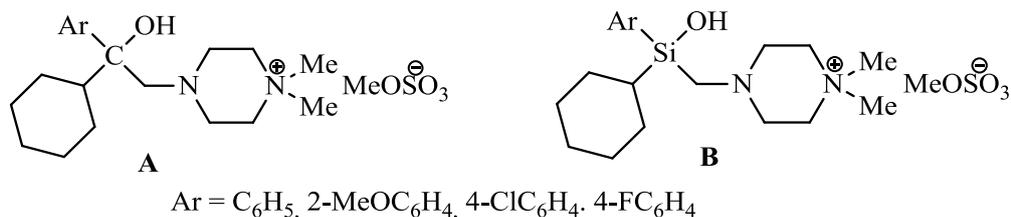


Рис. 13. Водородные связи в кристалле (1-этил-5-(гидроксидиметилсилил)-1*H*-пиразол-4-ил)борной кислоты

кислородом силанольной группы и водородом одной из гидроксильных групп при атоме бора (Рис. 12) [112]. При этом отдельные молекулы также связаны между собой водородными связями между силанольной группой и пиридиновым атомом азотом пиразольного кольца (Рис. 13).

Биологическая активность силанолов с фрагментом *N*-*C*-*Si*-*OH*

Сульфометилат 1-циклогесил-2-(*N*-метилпиперазин-1-ил)-1-фенилэтанол (“Нехосуслиум”) (**A**, Схема 1.83) является эффективным м-холиноблокатором. Изоструктурные кремнийсодержащие аналоги данного соединения – сульфометилаты (*N*-метилпиперазинометил)арилциклогесилсиланолов (**B**, Схема 1.83) также проявляют высокую ингибирующую активность по отношению к различным мускариновым рецепторам [130, 131].



(1.83)

Силанолы и силандиолы, содержащие в геминальном положении карбоксамидную группу являются ингибиторами протеаз [25], к ним можно отнести и ингибиторы ангиотензин-превращающего фермента (АСЕ), отвечающий за кровяное давление [26-30, 105-110], ингибиторы термолизина [31,32], ингибитор β -лактамаз, обладающий антимикробной активностью [34] и даже ингибитор протеазы ВИЧ, блокирующий возможности вирусных частиц заражать новые клетки [33].

1.5. Заключение

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что в настоящее время для синтеза α -карбофункциональных силанолов с геминальным фрагментом X-C-SiOH (X = Hal, O, S, N) используются методы, основанные на реакциях гидролиза хлор-, amino- и алкоксисиланов, окисления гидросиланов, расщепления связи Si-C в органилсиланах. Такие силанолы проявляют интересные физико-химические свойства и потенциально пригодны для использования в синтетической органической химии, химии материалов и медицинской химии. Особый интерес вызывают силанолы, содержащие фрагмент N-C-SiOH с amino- или карбоксамидной группой. К настоящему времени среди известных силанолов этого типа можно выделить две основные группы – это силандиолы с геминальным фрагментом C(O)NCSi, которые являются ингибиторами различных протеаз и гидрохлориды [N-гидрокси(диметил)силил]метилкарбоксамидов и родственных соединений, содержащие пентакоординированный атом кремния. Обе группы соединений немногочисленны, а их строение и химические свойства малоизучены. Настоящая работа направлена на развитие фундаментальных основ химии силанолов и ее цель заключается в поиске подходов к синтезу силанолов с функциональными группами и их прекурсоров с использованием Si-содержащих аминов и амидов кислот в качестве синтонов.

ГЛАВА 2

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ АМИНЫ И АМИДЫ И СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ СИЛАНОВ НА ИХ ОСНОВЕ (Результаты и обсуждение)

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

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

N-[(Хлордиметилсилил)метил]лактамы, -амиды и -имиды кислот являются типичными и хорошо изученными представителями монокелатных соединений пентакоординированного кремния с координационным узлом SiC_3OCl [см., например обзоры 118-120 и цит. там лит.]. Связь Si-Cl в этих соединениях весьма лабильна, что позволяет синтезировать на их основе широкий ряд соединений с координационным узлом SiC_3OX ($\text{X} = \text{Hal}, \text{OAlk}, \text{OAr}, \text{OTf}, 0.5\text{O}$). Одной из наиболее интересных и наименее изученных реакций этих соединений является реакция гидролиза, которая легко протекает даже под действием влаги атмосферного воздуха и, в отсутствие акцептора хлористого водорода, приводит к образованию гидрохлоридов силанолов - нового класса соединений пентакоординированного кремния [19-24,125,126]. Недавно в нашей лаборатории мягким гидролизом N-[хлор(диметил)силилметил]-N-триметилсилил-N,N'-пропиленмочевины был синтезирован гидрохлорид N-[гидрокси(диметил)силилметил]-N,N'-пропиленмочевины **1** при обработке которого 1,4-диазабицикло[2.2.2]-октаном (DABCO) был выделен силанол **2** [24]. Существование внутримолекулярной координационной связи $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$ в соединении **1** было доказано методом РСА. Оба соединения стабильны и при длительном хранении на воздухе не образуют силоксаны. В их молекулах

* Работа выполнена совместно с Н. Н. Чипаниной, Л. П. Ознобихиной, Т. Н. Аксаментовой и Б. А. Шаиняном

протонодонорные группы OH и NH могут участвовать в образовании внутри- и межмолекулярных водородных связей с несколькими основными центрами – кислородом карбонильной группы, азотом амидной группы и кислородом группы SiOH. Для выяснения вопроса, какие водородные связи образуются в молекулах **1** и **2**, находящихся в изолированном состоянии и в растворах, и как образование этих связей влияет на степень пентакоординации атома кремния, мы изучили эти соединения с применением квантовохимических расчетов методом DFT, QTAIM и NBO анализа и FT-IR спектроскопии [132].

Согласно полученным результатам (Табл. 2.1 и 2.2), минимумам на поверхности потенциальной энергии молекулы силанола **2** соответствует пять конформеров **2a-2e**, изображенных на Рис. 14. Наиболее стабильными оказались конформеры **2a** и **2b**, содержащие внутримолекулярную водородную связь O-H...O=C, замыкающую семичленный цикл. Расстояние между атомами кислорода карбонильной группы и кремния в этих конформерах составляет 2.908 (**2a**) и 3.298 Å (**2b**). Оно меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (3.62 Å [133]), что позволяет предполагать образование координационной связи C=O→Si при экваториальном положении электроотрицательного заместителя у атома кремния. С увеличением этого расстояния в конформере **2b** длина H-связи в замкнутом ею цикле уменьшается до 1.896 Å по сравнению с 2.040 Å в конформере **2a**. Это характерно для участия атома кислорода в образовании трехцентровой бифуркационной связи с проявлением конкурентного эффекта [134-136], в результате которого происходит усиление одной компоненты этой связи (O-H...O=C) за счет ослабления другой (C=O→Si).

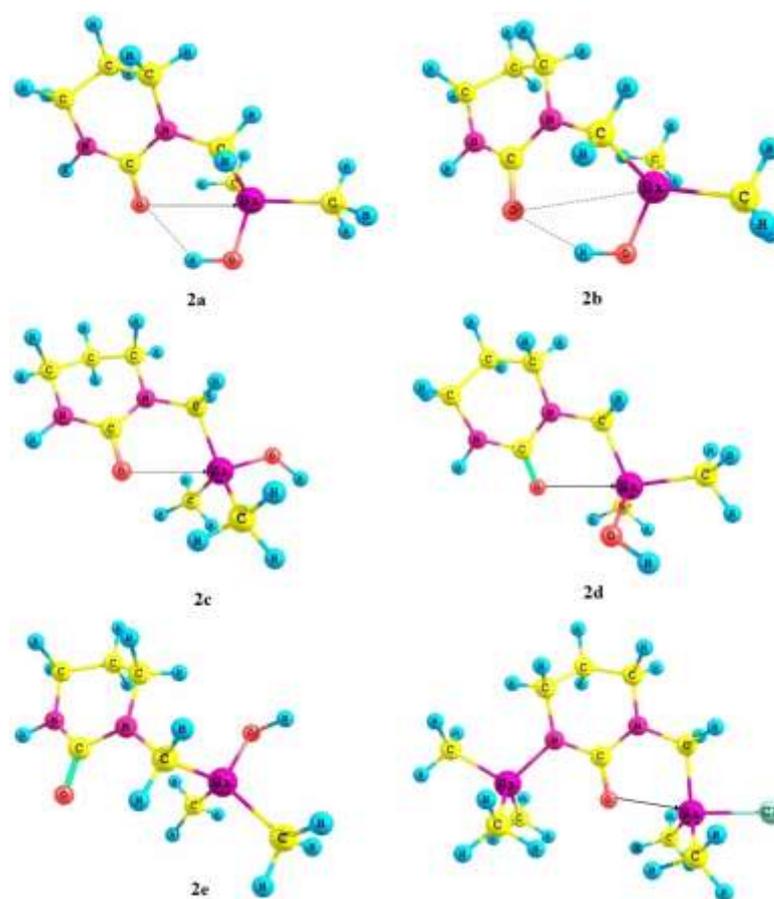


Рис. 14. Структуры конформеров силанола **2** и хлорсилана N-хлордиметил-силлилметил-N'-триметилсиллил-N,N'-пропиленмочевины

Таблица 2.1
 Расчетные колебательные спектры $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{OH})$ (cm^{-1}), длины связей (l , Å) и энергия (E , ккал/моль) внутри- и межмолекулярных водородных связей $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ и координационных связей $\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$ в конформерах 2а-е, рассчитанные на уровнях B3LYP и M06 в базисе 6-311+G(d,p)

Молекула	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{OH})$	Связь	l	E
2a	<u>1706</u>	<u>3796</u>	$\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$	<u>2.040</u>	<u>5.63</u>
	<u>1756</u>	<u>3883</u>		<u>2.058</u>	
			$\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$	<u>2.908</u>	
2b	<u>1698</u>	<u>3654</u>	$\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$	<u>1.896</u>	<u>7.43</u>
	<u>1744</u>	<u>3762</u>		<u>1.950</u>	
			$\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$	<u>3.298</u>	
2c	<u>1709</u>	<u>3904</u>	$\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$	<u>2.712</u>	<u>4.20</u>
	<u>1755</u>	<u>3984</u>		<u>2.630</u>	
			$\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$	<u>2.662</u>	
2d	<u>1721</u>	<u>3896</u>	$\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$	<u>2.662</u>	<u>4.33</u>

Стабильность конформера **2c**, не содержащего внутримолекулярной водородной связи, ниже, чем конформеров **2a** и **2b** примерно на 3 ккал/моль. Его гидроксильная группа занимает аксиальное положение относительно карбонильного кислорода, а координационная связь в конформере **2c** на 0.2 Å короче таковой в конформере **2a**. Конформер **2d**, согласно расчетам, является наименее стабильным. В нем гидроксильная группа занимает экваториальное положение, не образуя водородной связи с карбонильным кислородом, и, поэтому его координационная связь C=O→Si укорочена по сравнению с **2c** на 0.05 Å. Конформер **2e** обладает низкой стабильностью за счет отсутствия, как координационной связи, так и внутримолекулярной водородной связи.

Значения полной и относительной энергии, а также свободной энергии конформеров **2a-e**, рассчитанные на уровнях B3LYP и M06 в базисе 6-311+G(d,p) приведены в Табл. 2.2. Особенности строения гидрохлорида силанола **1** рассматривались при образовании молекулой HCl межмолекулярных связей с основными центрами конформеров **2a,c-e** – атомами кислорода групп O-H (**1a,c-e-A**) и C=O (**1a,e-B**), а также с атомом азота группы N-H (**1a,e-C**) (Рис. 15, Табл. 2.3 и 2.4). Данные РСА для конформера гидрохлорида **1c-A** подтверждают аксиальное расположение гидроксильной группы, связанной с молекулой HCl [24].

Таблица 2.2

Значения полной ($-E_t$, а.е.) и относительной энергии (ΔE , ккал/моль), а также свободной энергии (ΔG , ккал/моль) конформеров **2a-e**, рассчитанные на уровнях B3LYP и M06 в базисе 6-311+G(d,p)

Molecule	$-E_t$	ΔE	$\Delta E(\text{ZPE})^1$	ΔG
2a	<u>826.120315</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0.30</u>
	825.727679	0	0	0.02
2b	<u>826.119602</u>	<u>0.45</u>	<u>0.38</u>	<u>0</u>
	825.726943	0.46	0.18	0
2c	<u>826.115667</u>	<u>2.92</u>	<u>2.59</u>	<u>2.70</u>
	825.723040	2.91	2.41	1.58
2d	<u>826.108063</u>	<u>7.69</u>	<u>6.98</u>	<u>6.42</u>
2e	<u>826.113453</u>	<u>4.31</u>	<u>3.58</u>	<u>2.85</u>

¹Коррекция на нулевую точку

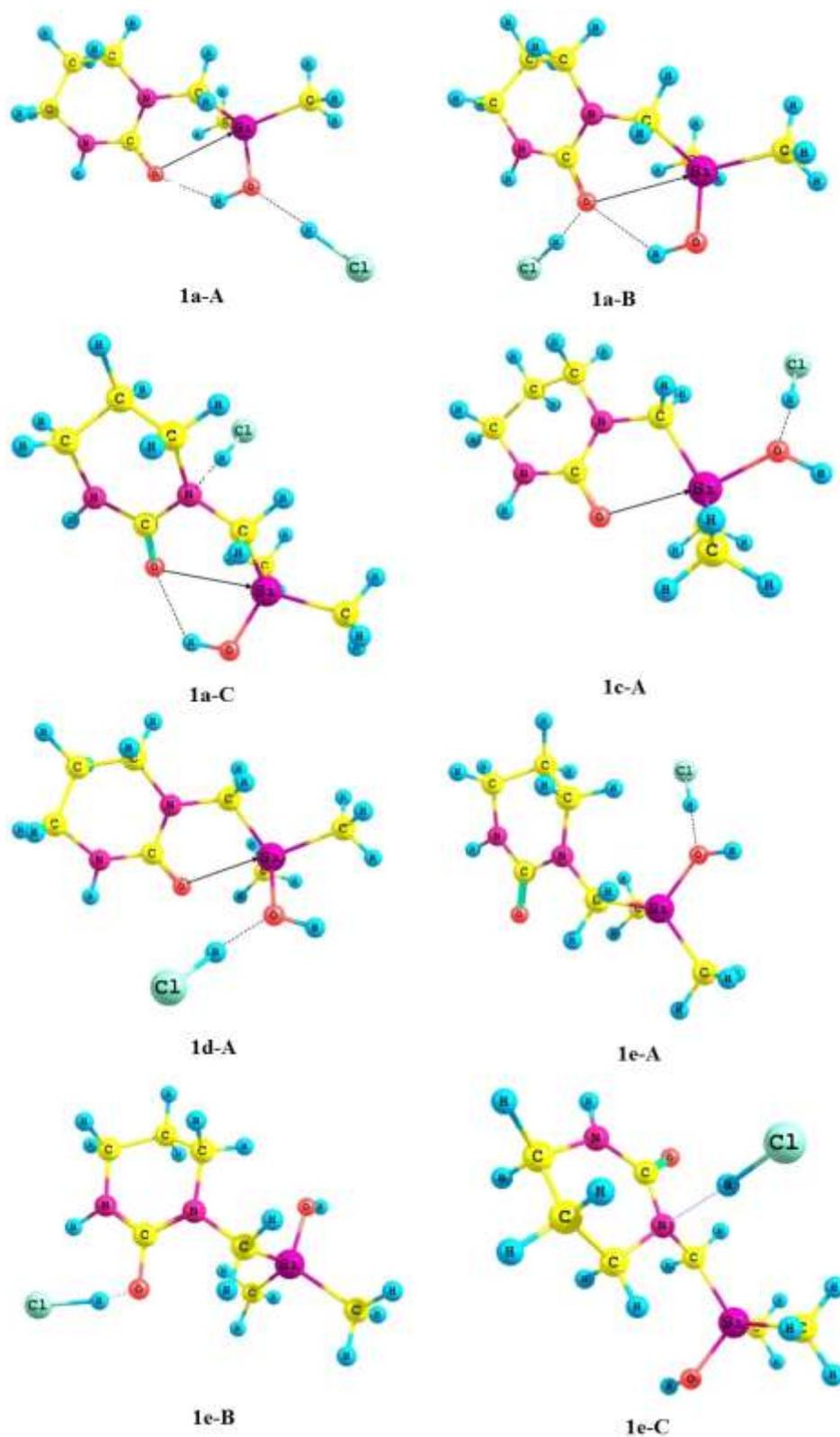


Рис. 15. Структуры конформеров гидрохлоридов силанола **1a,c-e-A-C**

Согласно расчету расстояние $O \rightarrow Si$ (2.459 Å) в изолированном комплексе **1c-A** уменьшается на 0.253 Å по сравнению с силанолом **2c**, а аксиальная связь $Si-O$ наоборот удлиняется на 0.048 Å. Взаимодействие HCl с экваториальной группой $O-H$ в комплексе **1d-A** оказывает меньшее влияние на характеристики окружения кремния. Так, при значении E 6.14 ккал/моль связи $O \rightarrow Si$ и $Si-O$ соответственно укорачиваются и удлиняются на 0.168 и на 0.025 Å. При взаимодействии HCl с группой $O-H$, участвующей в образовании внутримолекулярной H -связи в комплексе **1a-A**, эта H -связь укорачивается по сравнению с **2a** на 0.1 Å при увеличении ее энергии до 7.09 ккал/моль. Одновременно на 0.045 Å удлиняется экваториальная связь $O-Si$, тогда как расстояние $O \rightarrow Si$ остается неизменным. Взаимодействие HCl с атомом кислорода группы $C=O$ в конформере **1a-B** происходит с образованием этим атомом четырехцентровой бифуркационной связи и приводит к отрицательному кооперативному эффекту, проявляющемуся в увеличении длины ее обеих внутримолекулярных компонент: $O \rightarrow Si$ на 0.036 Å и $O-H \cdots O=C$ на 0.104 Å. Наконец, образование молекулой HCl связи с атомом азота фрагмента NCH_2SiOH в конформере **1a-C** вызывает удлинение внутримолекулярной H -связи на 0.057 Å и, напротив, укорочение связи $O \rightarrow Si$ на 0.049 Å, демонстрируя проявление ими конкурентного эффекта при усилении координационного взаимодействия и ослаблении водородной связи.

Значения полной и относительной энергии, а также свободной энергии конформеров **1a,c-e-A-C**, рассчитанные на уровнях $B3LYP$ и $M06$ в базисе $6-311+G(d,p)$ приведены в Табл. 2.3. Расчетные колебательные спектры $\nu(C=O)$ и $\nu(OH)$, длины и энергия внутри- и межмолекулярных водородных связей $O-H \cdots O=C$ и координационных связей $C=O \rightarrow Si$ в конформерах гидрохлоридов силанола **1a,c-e-A-C**, рассчитанные на уровнях $B3LYP$ и $M06$ в базисе $6-311+G(d,p)$ приведены в Табл. 2.4.

Таблица 2.3

Значения полной ($-E_t$, а.е.) и относительной энергии (ΔE , ккал/моль), а также свободной энергии (ΔG , ккал/моль) конформеров 1a,c-e-A-C, рассчитанные на уровнях B3LYP и M06 в базисе 6-311+G(d,p)

Molecule	$-E_t$	ΔE	$\Delta E(\text{ZPE})^1$	ΔG
1a-A	<u>1286.969025</u>	<u>0</u>	<u>0.003</u>	<u>0</u>
1a-B	<u>1286.968700</u>	<u>0.204</u>	<u>0</u>	<u>0.484</u>
1a-C	<u>1286.959691</u>	<u>5.857</u>	<u>5.956</u>	<u>7.465</u>
1c-A	<u>1286.964945</u>	<u>2.560</u>	<u>2.223</u>	<u>2.258</u>
1d-A	<u>1286.958197</u>	<u>6.794</u>	<u>6.489</u>	<u>7.073</u>
1e-A	<u>1286.959545</u>	<u>5.949</u>	<u>5.146</u>	<u>4.370</u>
1e-B	<u>1286.968157</u>	<u>0.545</u>	<u>1.307</u>	<u>2.180</u>
1e-C	<u>1286.950374</u>	<u>11.704</u>	<u>11.152</u>	<u>11.941</u>

¹ Коррекция на нулевую точку

В ИК-спектре кристаллического гидрохлорида **1** (**1c-A**), содержащего внутримолекулярную координационную связь $O \rightarrow Si$, валентным колебаниям связи $O-H^+$ отвечает слабая широкая полоса с максимумом при 2210 cm^{-1} . Интенсивная широкая полоса, расположенная в интервале $3400-3200 \text{ cm}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями групп NH и OH гидрохлорида **1**, участвующих в образовании его самоассоциатов с межмолекулярными связями $N-H \cdots Cl$ и $OH \cdots Cl$, наблюдающимися в спектре рентгеновской дифракции [24]. Спектр раствора этого соединения в хлористом метиле имеет существенные отличия. Прежде всего, наблюдается появление слабых полос при $3685 \nu(OH)$ и $3445 \text{ cm}^{-1} \nu(NH)$, характеризующих валентные колебания свободных групп OH в органосилолах [137, 138] и NH в циклической мочеvine [139] соответственно. Их интенсивность растет при увеличении степени разбавления раствора, что является свидетельством повышения доли молекул, образующихся в результате диссоциации гидрохлорида **1** и его самоассоциатов. Полоса колебаний $\nu(O-H^+)$ в спектре раствора комплекса **1c-A** становится существенно более интенсивной, чем в спектре твердого соединения, и находится в интервале $2000-2400 \text{ cm}^{-1}$ с

максимумом $\sim 2200 \text{ см}^{-1}$. Ее интенсивность в спектрах разбавленных растворов падает, что объясняется дальнейшей диссоциацией соединения **1**.

Таблица 2.4

Расчетные колебательные спектры $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{OH})$ (см^{-1}), длины связей (l , Å) и энергия (E , ккал/моль) внутри- и межмолекулярных водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ и координационных связей $\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$ в конформерах гидрохлоридов силанола **1a,c-e-A-C**, рассчитанные на уровнях B3LYP и M06 в базисе 6-311+G(d,p)

Молекула	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{OH})$	Связь	l	E
1a-A	<u>1701</u>	<u>3720</u>	$\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$	<u>1.941</u>	<u>7.09</u>
				<u>1.976</u>	
			$\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$	<u>2.909</u>	
				<u>2.846</u>	
			$\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{Cl}$	<u>1.712</u>	<u>12.05</u>
1a-B	<u>1644</u>	<u>3842</u>	$\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$	<u>2.144</u>	<u>4.50</u>
			$\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$	<u>2.944</u>	
			$\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{Cl}$	<u>1.601</u>	<u>17.93</u>
1a-C	<u>1724</u>	<u>3829</u>	$\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$	<u>2.097</u>	<u>5.03</u>
			$\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$	<u>2.859</u>	
			$\text{N}\cdots\text{H}-\text{Cl}$	<u>1.920</u>	<u>7.63</u>
1c-A	<u>1692</u>	<u>3882</u>	$\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$	<u>2.459</u>	6.61
	<u>1737</u>	<u>3968</u>		<u>2.442</u>	
			$\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{Cl}$	<u>1.646</u>	<u>15.25</u>
			<u>1.729</u>		
1d-A	<u>1704</u>	<u>3869</u>	$\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$	<u>2.494</u>	<u>6.14</u>
			$\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{Cl}$	<u>1.738</u>	<u>11.10</u>
1e-A	<u>1716</u>	<u>3879</u>	$\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{Cl}$	<u>1.753</u>	<u>10.64</u>
1e-B	<u>1641</u>	<u>3895</u>	$\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{Cl}$	<u>1.079</u>	<u>152.18</u>
			$\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}-\text{H}$	<u>2.181</u>	<u>6.03</u>
1e-C	<u>1747</u>	<u>3898</u>	$\text{N}\cdots\text{H}-\text{Cl}$	<u>1.937</u>	<u>7.26</u>

Интенсивная полоса смешанных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\delta(\text{NH})$ в растворах смещается в область высоких частот до 1659 см^{-1} по сравнению с 1625 см^{-1} в спектре твердого соединения, тогда как интенсивная полоса колебаний $\nu(\text{C}-\text{N})$, $\delta(\text{CH}_2)$ 1589 см^{-1} становится дублетной с максимумами 1611 и 1595 см^{-1} . При разбавлении раствора интенсивность ее высокочастотного максимума увеличивается и сопровождается существенным падением интенсивности

полосы при 1659 см^{-1} , связанной с колебаниями $\nu(\text{C}=\text{O})$ гидрохлорида силанола **1c-A**. Это дает основание полагать, что в разбавленном растворе соединения **1** динамическое равновесие смещается в сторону образования комплекса **1a-B**, более стабильного на 2.2 ккал/моль , чем комплекс **1c-A**. В комплексе **1a-B** взаимодействие молекулы HCl осуществляется с атомом кислорода группы $\text{C}=\text{O}$, который образует четырехцентровую бифуркационную связь с очень прочной (18 ккал/моль) межмолекулярной компонентой при ослаблении обеих внутримолекулярных. Согласно расчетным данным это приводит к понижению валентного колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ на $\sim 50\text{ см}^{-1}$ по сравнению с комплексом **1c-A** и соответствует низкочастотному смещению максимума этой полосы в ИК спектре на 48 см^{-1} .

В заключении следует отметить, что наиболее стабильными оказались конформеры молекулы **2** с внутримолекулярной связью $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ и с достаточно редко встречающейся трехцентровой бифуркационной связью атома кислорода группы $\text{C}=\text{O}$, компонентами которой являются внутримолекулярные связи – водородная $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ и координационная $\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$. Конформер **2c** с группой OH в аксиальном положении у атома кремния, содержащий только внутримолекулярную координационную связь $\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Si}$, менее стабилен на $\sim 3\text{ ккал/моль}$, но более стабилен на $\sim 4\text{ ккал/моль}$, чем конформер **2d** с метильной группой в аксиальном положении. Между длиной связи $\text{O}\rightarrow\text{Si}$ в молекулах и характеризующей ее NBO энергией взаимодействия $n\text{O}\rightarrow\sigma^*\text{Si}-\text{Cax}$, $n\text{O}\rightarrow\sigma^*\text{Si}-\text{Oax}$ существует степенная зависимость. Участие в ней параметров связи $\text{O}\rightarrow\text{Si}$ конформера **2a** служит дополнительным аргументом в пользу координационного взаимодействия в его молекуле. QTAIM анализ топологических свойств связевых критических точек и энергии этих связей показал, что координационные связи молекул находятся в интервале от частично ковалентных до имеющих электростатический характер, а водородные связи изменяются от слабых до средних. Взаимодействие HCl с атомом кислорода

группы ОН, находящимся в аксиальном положении по отношению к кислороду группы С=О в конформере **1c-A**, приводит к упрочению связи С=О→Si. Конкурентный и кооперативный эффекты бифуркационных связей в конформерах проявляются различным образом.

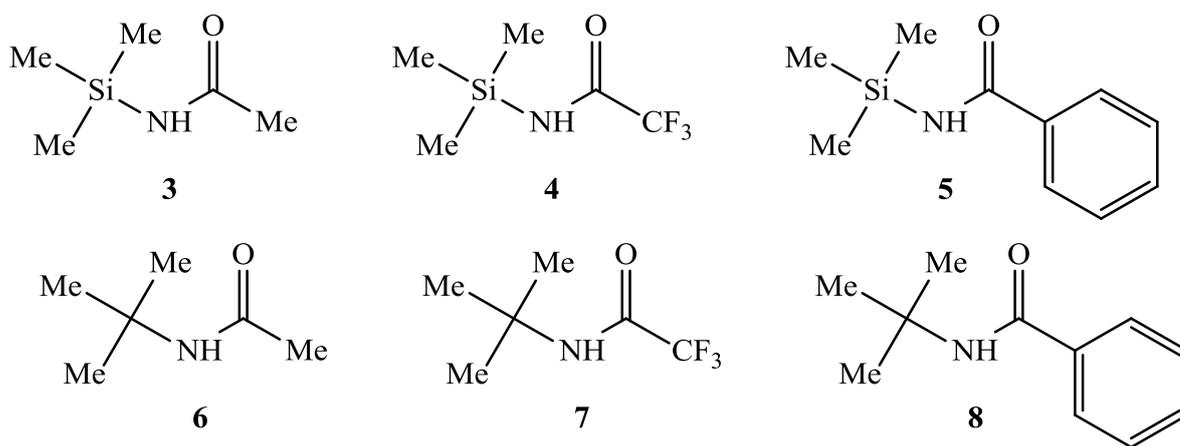
Так, взаимодействие HCl с кислородом группы ОН в комплексе **1a-A** приводит к упрочнению Н-связи и не оказывает влияния на координационную связь С=О→Si. Взаимодействие HCl с атомом азота фрагмента NCH₂SiOH (**1a-C**) вызывает усиление координационной связи С=О→Si и ослабление водородной связи, а образование гидрохлорида с участием атома кислорода карбонильной группы (**1a-B**) приводит к ослаблению и координационной, и водородной связей. Согласно данным ИК спектроскопии силанол **2** в твердом состоянии представляет собой конформер **2a** с бифуркационной связью, тогда как в растворе равновесие смещается в сторону конформера **2b** с более прочной Н-связью при отсутствии координационной. Таким образом, для молекул этого соединения в условиях эксперимента и в изолированном состоянии эффект внутримолекулярной водородной связи преобладает над эффектом предпочтительности электроотрицательного лиганда в аксиальном положении у атома кремния. Соединение **1** согласно данным РСА [24] и ИК спектроскопии содержит в твердом состоянии внутримолекулярную связь С=О→Si и межмолекулярные связи N-H...Cl, O-H...Cl. В растворе существует динамическое равновесие между продуктом его диссоциации и конформером **1a-B**, атом кислорода которого образует четырехцентровую бифуркационную связь с внутримолекулярными компонентами С=О→Si, С=О...Н-О и межмолекулярной компонентой С=О...HCl.

2.1.2. Изучение N-триметилсилилкарбоксамидов $RC(O)NHSiMe_3$ ($R = Me, CF_3, Ph$) методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и квантовой химии*

Перспектива использования кремнийорганических производных амидов кислот в синтезе силанолов привела к необходимости более детального изучения этих соединений. Амиды способны к самоассоциации в неполярных растворителях с образованием межмолекулярных водородных связей $C=O \dots N-H$ [140-143]. Водородные связи в амидах – важнейшие нековалентные взаимодействия, обеспечивающие протекание ряда химических, биохимических и каталитических реакций [144-149], вызывают особый интерес. Нековалентные взаимодействия, в том числе и водородные связи, могут в значительной степени влиять на стабильность силанолов и их прекурсоров. Процессы переноса протона и образования H-связей успешно изучаются методами спектроскопии и квантовой химии [150,151].

Первые представители N-триметилсилиламидов карбоновых кислот были синтезированы в середине прошлого века. Однако к настоящему времени о водородных связях в этих соединениях были известны лишь следующие факты: N-триметилсилилацетамид образует π -комплексы с ароматическими соединениями [152], а в кристалле N-(триметилсилил)пиридин-3-карбоксамидом методом РСА доказано существование межмолекулярных водородных связей $C=O \dots H-N$ [153]. Возможность существования внутри- и межмолекулярных водородных связей в растворах N-ТМС-амидов карбоновых кислот в литературе не обсуждалась. Поэтому спектральными и квантово-химическими методами было изучено строение наиболее простых и доступных N-(триметилсилил)амидов уксусной, трифторуксусной и бензойной кислот $RC(O)NHSiMe_3$ ($R = Me$, **3**; $R = CF_3$, **4** и $R = Ph$, **5**) и, для сравнения, их углеродных аналогов $RC(O)NHCM_3$ ($R = Me$, **6**; $R = CF_3$, **7** и $R = Ph$, **8**) (Схема 2.1) [154].

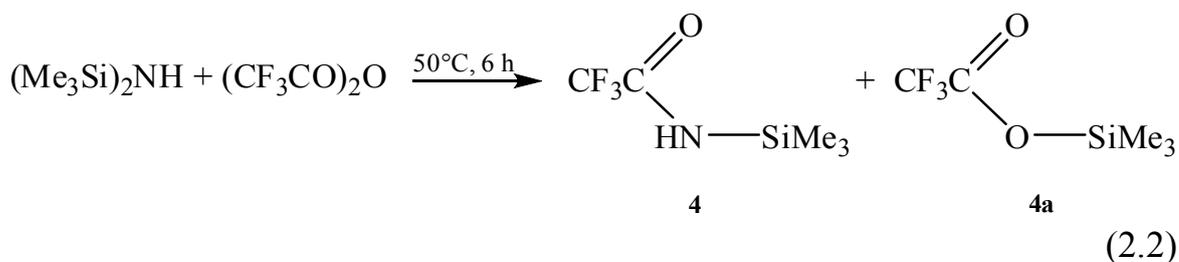
* Работа выполнена совместно с И. В. Стерховой



(2.1)

2.1.2.1. Синтез N-триметилсилиламида трифторуксусной кислоты 4 [154]

N-Триметилсилиламида уксусной **3** и бензойной **5** кислот были получены по стандартной методике силилированием амидов гексаметилдисилазаном без растворителя, с последующей отгонкой продукта из реакционной смеси. Однако N-триметилсилиламид трифторуксусной кислоты **4** по этой методике синтезировать не удалось. Даже при длительном кипячении реакционной смеси в присутствии каталитических количеств триметилхлорсилана мы не обнаружили следов продукта. Поиск этого соединения в литературных источниках выявил факт отсутствия каких-либо методик его синтеза, характеристик и физических констант, несмотря на широкое применение в органическом синтезе продукта полного силилирования трифторацетамида – N,O-бис-(триметилсилил)трифторацетамида (БСТФА, BSTFA). Применение методики для получения БСТФА [155] с эквимолярным количеством Me_3SiCl также не привел к желаемому результату. Поэтому мы разработали метод получения N-триметилсилиламида трифторуксусной кислоты **4**, заключающийся в обработке ангидрида трифторуксусной кислоты гексаметилдисилазаном. В результате этой реакции образуются два продукта с высоким выходом (95%) – триметилсилиловый эфир трифторуксусной кислоты **4a** и N-триметилсилиламид трифторуксусной кислоты **4** (Схема 2.2).



2.1.2.2. Изучение структуры N-ТМС-карбоксамидов 3-5 методом РСА

N-ТМС-карбоксамиды **3-5** были изучены методом рентгеноструктурного анализа. Условия эксперимента РСА и основные кристаллографические параметры приведены в Разделе 3.2. Основные геометрические характеристики молекул соединений **3-5** указаны в Табл. 2.5. Как и для большинства вторичных амидов [144] в этих соединениях наблюдается транс-расположение заместителя R у карбонильного атома кислорода и N-триметилсилильной группы (Рис. 16). Длины связи C=O в соединении **3** и N-*трет*-бутил-2-метилпропионамиде близки (1.2325 Å и 1.2328 Å [156], соответственно), а длина связи C-N в соединении **3** больше на ~0.02 Å. По сравнению с незамещенным ацетамидом [157] связь N-C в соединении **3** на 0.013-0.018 Å длиннее, а связь C=O на 0.015-0.017 Å короче. Введение N-триметилсилильного заместителя в молекулу трифторацетамида не оказывает существенного влияния на геометрические характеристики молекулы: длины связей C=O, N-C, C-C N-триметилсилилтрифторацетамида **4** практически совпадают с таковыми в CF₃C(O)NH₂ [158]. Электроноакцепторный эффект трифторметильной группы приводит к увеличению длины связи Si-N и уменьшению длин связей C=O и C-N амидного фрагмента в амиде **4** по сравнению с амидами **3** и **5**. Следует отметить, что аналогичные изменения длин связей амидного фрагмента наблюдаются и в молекуле трифторметилацетамида [157] по сравнению с молекулами ацетамида [157] и бензамида [159]. Значения основных геометрических характеристик амидного фрагмента структурноподобных N-

триметилсилилбензамида **5** и N-(триметилсилил)пиридин-3-карбоксамид [153] близки.

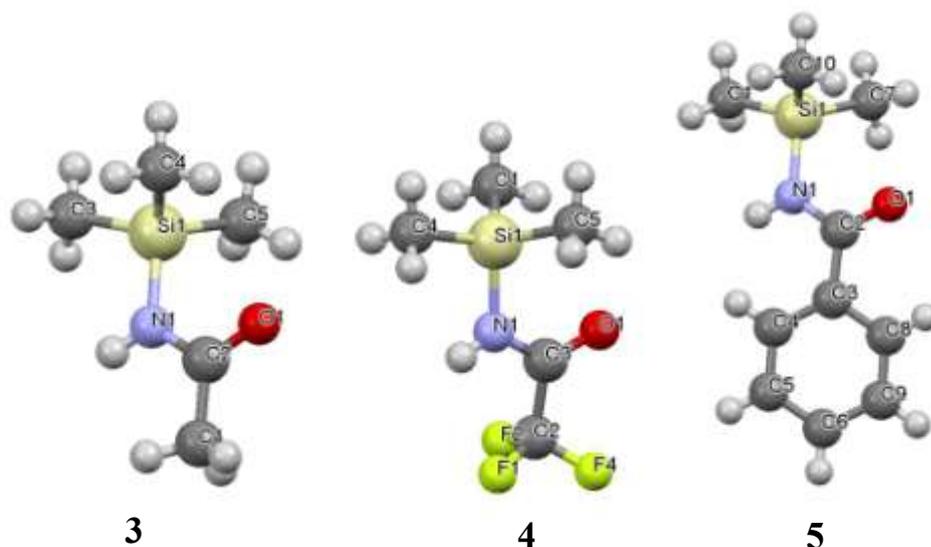


Рис. 16. Структуры N-триметилсилиламидов **3-5**

Таблица 2.5

Длины связей, валентные и торсионные углы соединений **3-5**

Амид	Связь	<i>l</i> , Å	Угол	φ, град	Торс. угол	θ, град
3	Si1-N1	1.7581(14)	N1-Si1-C1	103.31(7)	C1-Si1-N1-C2	178.70(13)
	Si1-C5	1.8556(18)	C2-N1-Si1	123.80(11)	C4-Si1-N1-C2	-61.93(15)
	O1-C2	1.2325(19)	C5-Si1-C4	110.74(9)	Si1-N1-C2-O1	-3.5(2)
	N1-C2	1.3485(19)	Si1-N1-H6	118.1	C5-Si1-N1-C2	61.25(15)
	N1-H6	0.86	O1-C2-N1	120.96(14)	Si1-N1-C2-C3	176.98(11)
4	Si1-N1	1.788(2)	N1-Si1-C1	107.04(13)	C1-Si1-N1-C3	62.2(2)
	Si1-C5	1.853(3)	C3-N1-Si1	122.72(17)	C4-Si1-N1-C3	-178.2(2)
	O1-C3	1.220(3)	C1-Si1-C5	111.65(15)	Si1-N1-C3-O1	1.4(4)
	N1-C3	1.335(3)	Si1-N1-H13	119.(2)	F1-C2-C3-O1	150.0(3)
	N1-H13	0.83(3)	O1-C3-N1	125.7(2)	C5-Si1-N1-C3	-58.9(2)
5	Si1-N1	1.7724(11)	N1-Si1-C7	109.91(6)	C7-Si1-N1-C2	50.25(12)
	Si1-C1	1.8553(14)	C7-Si1-C1	110.24(7)	C10-Si1-N1-C2	-72.26(12)
	O1-C2	1.2391(15)	C7-Si1-C10	110.99(7)	Si1-N1-C2-C3	-173.32(8)
	N1-C2	1.3485(15)	C2-N1-Si1	123.35(9)	N1-C2-C3-C4	-20.03(17)
	N1-H8	0.86	N1-Si1-C1	104.01(6)	N1-C2-C3-C8	157.89(11)
	C2-C3	1.5015(17)	C1-Si1-C10	111.44(7)	C2-C3-C4-C5	177.77(11)
	C7-H3	0.96	C2-N1-H8	118.3	C4-C5-C6-C9	0.9(2)

По сравнению с незамещенным бензамидом [159] длина связи N-C в амиде **5** увеличена на 0.015 Å. Атом азота во всех рассмотренных структурах практически планарный, сумма углов составляет 357.6-360°. В независимой

части элементарной ячейки N-триметилсилиламидов **3** и **4** находятся две молекулы, расположенные голова к голове в соединении **3** (Рис. 17a) и голова к хвосту в соединения **4** (Рис. 17b). В элементарной ячейке N-триметилсилилбензамида **5** содержится только одна молекула.

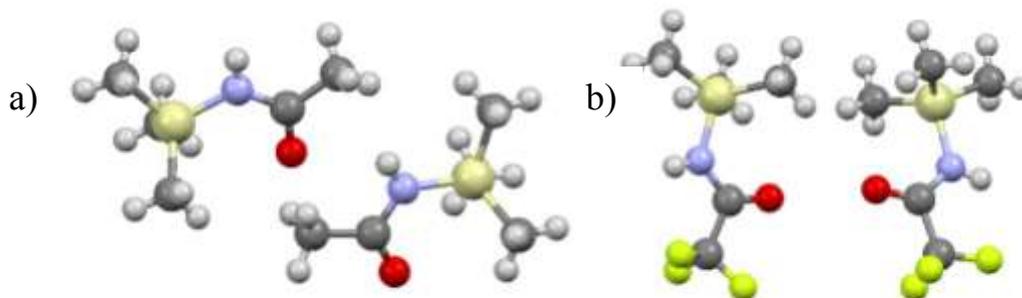


Рис. 17. Расположение молекул амидов **3**(a) и **4** (b) в независимой части ячейки

Для кристаллов N-триметилсилиламидов **3-5** характерна слоистая структура, образованная посредством Н-связей между молекулами. Длина межмолекулярных контактов $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ в цепочке молекул амида **3** составляет в одном слое 2.140 Å, во втором слое – 2.071 Å (Рис. 18a). Слои связаны между собой слабыми водородными контактами $\text{CH}\cdots\text{O}=\text{C}$, длина которых равна 2.640 Å. Такое строение характерно и для молекул N-трет-бутил-2-метилпропионамида, в слоях которого длины водородных связей составляют 2.03 и 2.10 Å [156]. Каждая молекула соединения **4** связана с соседними молекулами чередующимися Н-связями разной длины, равными 2.085 и 2.123 Å (Рис. 18b). Слои связаны между собой слабыми контактами $\text{CH}\cdots\text{F}$ длиной 2.632 Å. Длины водородных связей между молекулами N-триметилсилилбензамида **5** одинаковые и составляют 2.130 Å (Рис. 18c).

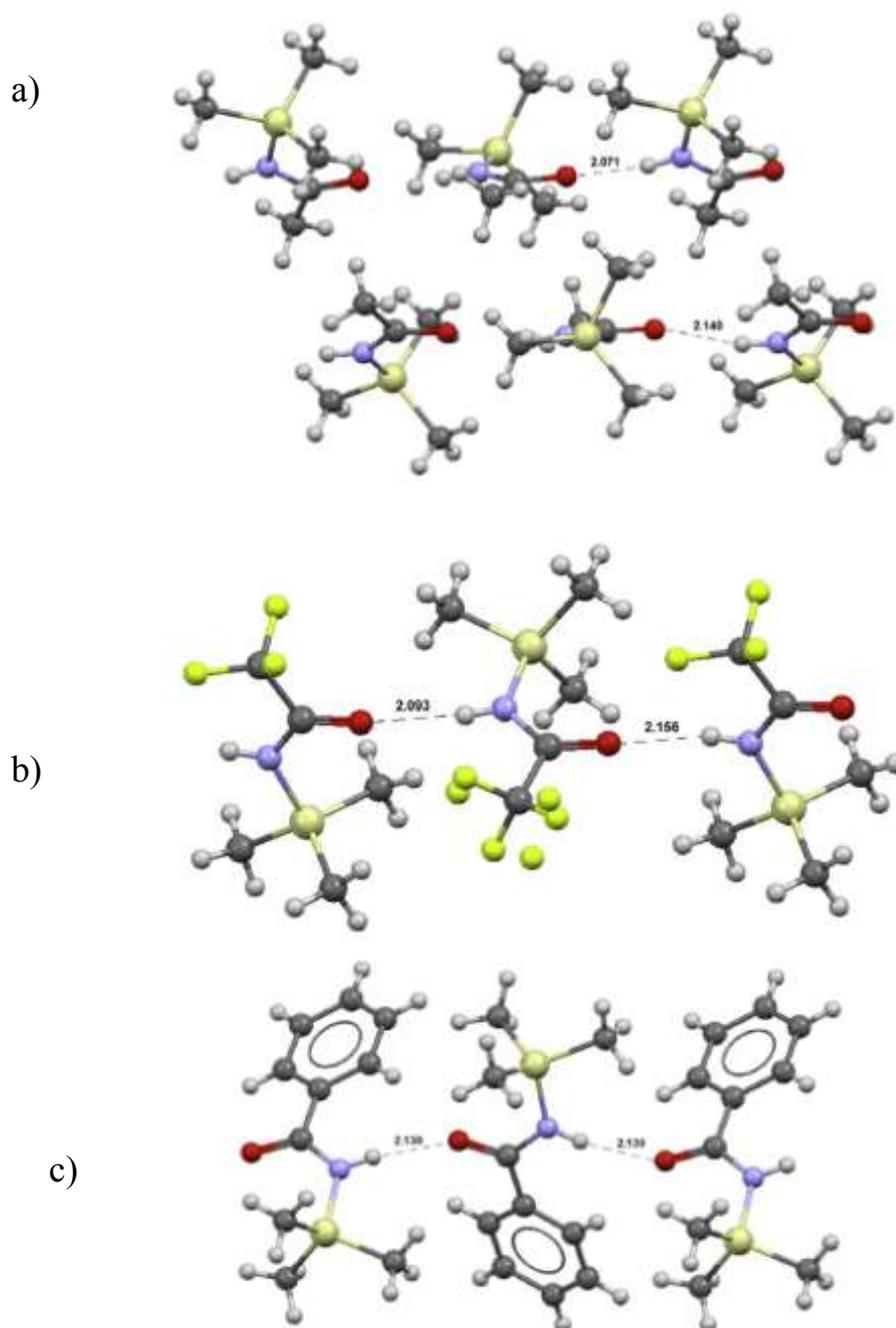
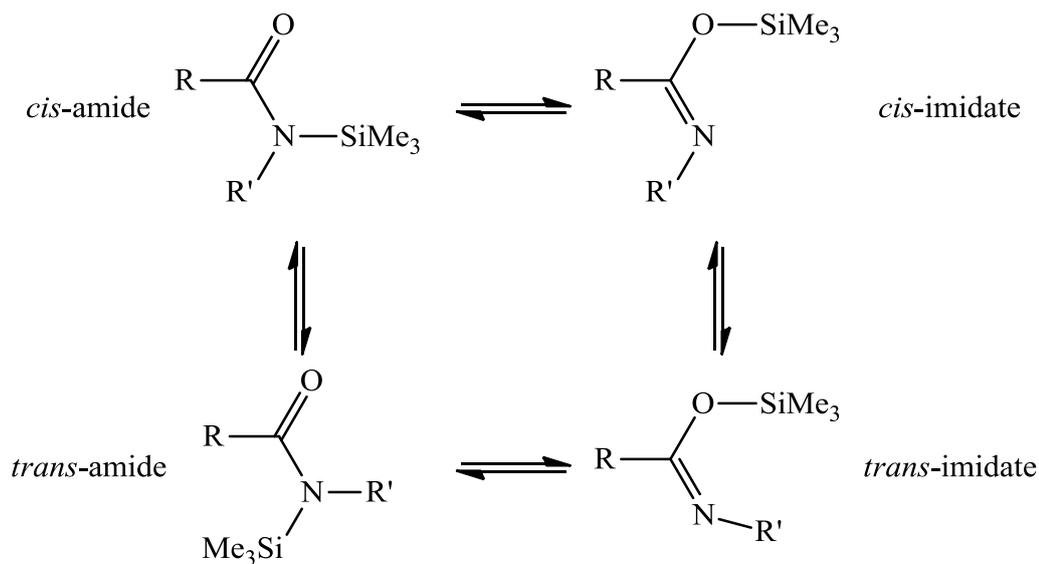


Рис. 18. Слоистая структура амидов 3-5.

2.1.2.3. Квантово-химическое исследование соединений 3-5 и их изоструктурных углеродных аналогов

Вторичные амиды $RC(O)NHR'$ существуют преимущественно в форме *транс*-изомеров, однако для отдельных представителей вторичных амидов *цис*-конформация более стабильна и приводит к образованию циклических димеров [144]. Согласно данным мультаядерной спектроскопии ЯМР N-

(триметилсилил)карбоксамиды существуют в растворе как амидо-имидатные таутомеры вследствие миграции триметилсилильной группы между атомами азота и кислорода (энергия этого процесса составляет 10-20 ккал/моль) и для каждого таутомера может проявляться *цис*-, *транс*-изомерия, вследствие отсутствия свободного вращения в амидном фрагменте, вызванного его частичной двоевязанностью (Схема 2.3) [134, 160-164].



(2.3)

Поэтому для соединений **3-5** методами квантовой химии (B3LYP/6-311+G**) были определены наиболее стабильные изомеры. Данные квантово-химических расчетов свидетельствуют о том, что в газовой фазе *транс*-изомеры N-триметилсилиламидов **3-5** стабильнее их *цис*-изомеров на 3-5 ккал/моль, как и в кристаллическом состоянии согласно данным их РСА. Имидатные формы соединений **3-5** ~ на 6 ккал/моль менее выгодны по сравнению с амидными формами (Табл. 2.6). Поэтому дальнейшее квантово-химическое исследование свойств N-триметилсилиламидов кислот **3-5** и их изоструктурных органических аналогов N-*трет*-бутиламидов кислот **6-8** выполнено только для наиболее стабильных амидных изомеров.

Таблица 2.6

Энергия образования *цис*- и *транс*- изомеров и имидатных форм амидов **3-5**

Амид	-E _{cis} , а.е.	-E _{trans} , а.е.	-E _{имидат} , а.е.	ΔE _{trans-cis} , ккал/моль	ΔE _{амид-имидат} , ккал/моль
3	618.0459584	618.0508521	618.0414938	3.07	5.87
4	915.8559170	915.8631575	915.8540170	4.54	5.74
5	809.8239788	809.8328062	809.8230733	5.54	6.11

Для амидов **3-8** были определены геометрические параметры нейтрального амида, O- и N-протонированных форм и анионной формы, образованной в результате диссоциации связи N-H (Табл. 2.7).

Таблица 2.7

Основные геометрические параметры нейтрального амида, O- и N-протонированных форм и анионов для амидов **3-8**

Амид	Длина связи, Å				Угол, °	
	N-C	C=O	N-H	N-Si/ C2(t)		
3	1.372	1.223	1.010	1.793	115.98	-0.84
3(C=OH⁺)	1.297	1.318	1.015	1.896	113.77	-0.02
3(NH⁺)	1.531	1.186	1.022	1.982	111.24	-73.74
3-анион	1.327	1.249		1.679		178.36
4	1.353	1.214	1.012	1.809	115.72	-0.45
4(C=OH⁺)	1.285	1.305	1.019	1.925	113.78	-0.05
4(NH⁺)	1.483	1.180	1.023	2.043	111.77	-70.29
4-анион	1.302	1.241		1.685		177.91
5	1.370	1.226	1.009	1.793	116.47	-0.69
5(C=OH⁺)	1.306	1.322	1.014	1.879	113.55	4.22
5(NH⁺)	1.528	1.196	1.021	1.970	112.02	74.48
5-анион	1.316	1.252		1.673		161.31
6	1.366	1.221	1.008	1.482	117.33	-0.03
6(C=OH⁺)	1.298	1.313	1.013	1.527	115.16	0.00
6(NH⁺)	1.564	1.181	1.024	1.584	110.26	-74.62
6-анион	1.321	1.265		1.464		0.008
7	1.348	1.214	1.008	1.487	117.17	0.12
7(C=OH⁺)	1.292	1.293	1.018	1.528	113.78	-2.09
7(NH⁺)	1.516	1.176	1.025	1.622	110.49	-63.62
7-анион	1.307	1.256		1.465		-0.001
8	1.365	1.225	1.008	1.484	116.94	-0.93
8(C=OH⁺)	1.306	1.318	1.013	1.521	114.67	4.70
8(NH⁺)	1.555	1.192	1.022	1.581	111.05	-73.80
8-анион	1.319	1.267		1.463		0.00

Значение длин связей амидной группы нейтральных N-триметилсилилкарбоксамидов **3-8** и изоструктурных им N-трет-бутиламидов карбоновых кислот **6-8** близки. Длины связей N-C амидного фрагмента в их молекулах лежит в интервале 1.348-1.372 Å, а интервал длин связей C=O составляет 1.214-1.226 Å. Эти величины находятся в области значений длин связей амидного фрагмента, полученных при исследовании методом РСА соединений **3-5**, N-(триметилсилил)пиридин-3-карбоксамид [153] и органических амидов [156-159]. Следует отметить, что связь C-N более чувствительна к изменению заместителя у атома азота: замена трет-бутильной группы на триметилсилильную приводит к ее удлинению на 0.005-0.006 Å при прочих равных условиях, а изменение длины связи C=O не превышает 0.002 Å. Как протонирование молекул **3-8**, так и диссоциация связи N-H приводит к значительному изменению геометрических характеристик амидного фрагмента. Для O- и N- протонированных форм эти изменения противоположны по отношению к нейтральным

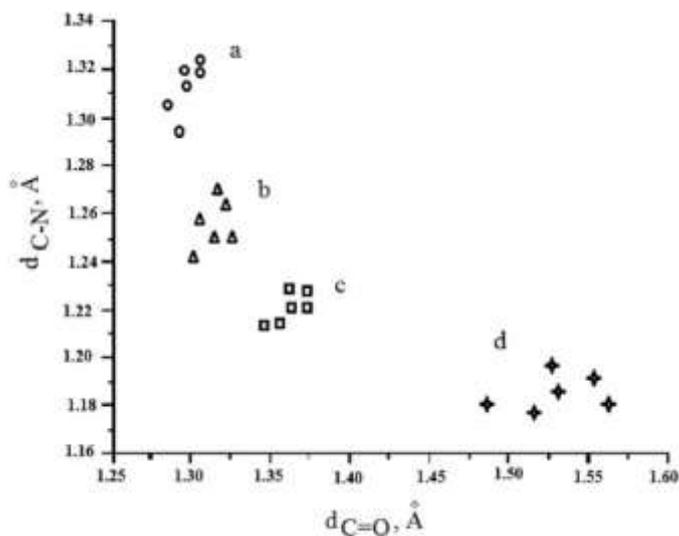


Рис. 19. Корреляционная диаграмма длин связей C-N и C=O в амидах **3-8**: а) O-протонированные амиды, б) депротонированная форма, в) нейтральные молекулы, г) N-протонированные амиды

амидам, что хорошо показывает корреляционная диаграмма (Рис. 19). O-Протонирование приводит к удлинению связи C=O и уменьшению связи C-N как в ряду N-TMC-амидов **3-5**, так и в ряду N-трет-бутиламидов **6-8**. На диаграмме O-протонированные амиды расположены в верхнем левом углу, с наиболее длинными связями C=O и короткими C-N.

Протонирование атома азота приводит к удлинению связи C-N и укорочению межатомного расстояния C=O, соответственно на диаграмме N-

протонированные амиды смещены в правый нижний угол. Эти результаты согласуются с результатами, полученными при изучении строения О- и N-протонированных форм лактамов [165]. Диссоциация связи N-H приводит к удлинению связи C=O и уменьшению связи C-N по сравнению с нейтральными амидами **3-8**. Расчетными методами были установлены энергия сродства к протону атомов азота и кислорода во всех рассчитанных структурах, а также энергия диссоциации связи N-H в амидах **3-8**. Основность атома кислорода в N-триметилсилиламидах карбоновых кислот **3-5** близка к основности изоструктурных N-*трет*-бутиламидов соответствующих кислот **6-8**, о чем свидетельствуют близкие величины сродства к протону атома кислорода. Основность атомов азота и кислорода ниже в производных трифторуксусной кислоты и выше в производных бензойной кислоты. В соединениях **3-5** основность атома азота понижена по сравнению с таковой в углеродных аналогах **6-8**, что объясняется акцепторными свойствами атома кремния [166, 167]. Как N-триметилсилиламиды, так и N-*трет*-бутиламиды карбоновых кислот **3-8** протонируются преимущественно по атому кислорода ($\Delta E = 11-13$ ккал/моль). Исключение составляет N-*трет*-бутилтрифтоацетамид **7**, в котором протонирование по атому азота предпочтительнее ($\Delta E \sim 2$ ккал/моль). Атом кремния увеличивает кислотность NH-группы N-триметилсилиламидов **3, 4** на ~ 10 ккал/моль по сравнению с изоструктурными углеродными аналогами **6, 7**. В соединении **5** это увеличение не так существенно и составляет примерно 5 ккал/моль. Наличие CF₃-группы увеличивает кислотность NH-группы как в амиде **4**, так и в амиде **7**. Полные энергии нейтральных молекул, их О- и N-протонированных форм (E), разница в энергиях между О- и N-протонированными формами ($\Delta E = E_O - E_N$), сродство к протону (РА) и энергии диссоциации связи N-H для амидов карбоновых кислот RC(O)NHMe₃ (M = C, Si) **3-8** приведены в Табл. 2.8.

Таблица 2.8

Энергия сродства к протону атомов азота и кислорода и энергия диссоциации связи N-H в амидах **3-8**

Амид	-E, а.е.	$\Delta E = E_O - E_N $	РА	-E ион	D(N-H)
3	618.0508521				
COH+	618.4087289	13.20	224.57	617.4691968	364.98
NH+	618.3876923		211.37		
4	915.8631575				
COH+	916.1928487	12.32	206.88	915.3076755	348.56
NH+	916.1732218		194.56		
5	809.8328062				
COH+	810.1972877	12.28	228.71	809.2622939	357.99
NH+	810.1777240		216.43		
6	366.5759599				
COH+	366.9359443	10.67	225.89	365.9812117	373.20
NH+	366.9189363		215.22		
7	664.3788951				
COH+	664.7064810	- 2.34	205.56	663.8081564	358.14
NH+	664.7102114		207.90		
8	558.3641235				
COH+	558.7275892	11.20	228.07	801.2647443	360.31
NH+	558.7097441		216.87		

2.1.2.4. Изучение соединений **3-5** методом ИК спектроскопии

Соединения **3-5** были изучены методом ИК спектроскопии в растворе CCl_4 и твердой фазе. Отличительной особенностью N-триметилсилиламинов карбоновых кислот является наличие свободных групп NH не только в их растворах, но и в твердом состоянии. Полосы валентных колебаний групп NH в ИК спектрах амидов **3-5** расположены в интервале $3430-3230 \text{ см}^{-1}$. В разбавленных растворах в инертном растворителе (CCl_4) они существуют в виде мономерных молекул, характеризующихся высокочастотной полосой поглощения ν_{NH} ($3365-3425 \text{ см}^{-1}$), при увеличении концентрации они образуют самоассоциаты, ν_{NH} которых составляет $3237-3367 \text{ см}^{-1}$ (Табл. 2.9).

Таблица 2.9

Частоты валентных колебаний (см^{-1}) свободных и связанных NH-групп в ИК спектрах амидов **3-8** и их разность ($\Delta\nu\text{NH}$)

Амид	νNH своб.		νNH асс.		$\Delta\nu\text{NH}$	
	CCl_4	KBr	CCl_4	KBr	CCl_4	KBr
3	3425	3400	3323	3293	102	107
4	3415	3419	3336	3303	80	116
5	3432	-	3367	3304	65	-
6	3450 ¹⁾		3303 ¹⁾		147 ¹⁾	
7	3438 ¹⁾		3340 ¹⁾		98 ¹⁾	
8	3452 ²⁾		3380 ²⁾		72 ²⁾	

¹⁾ По данным [168]; ²⁾ По данным [169]

N-Триметилсилилбензамид **5** в кристалле полностью ассоциирован (KBr), а в соединениях **3** и **4** даже в кристалле существует равновесие между мономерными и связанными формами. Простейшими, из образуемых амидами **3-5** ассоциатов, являются димеры – цепочечные и циклические. С целью выяснения того, какие именно димеры образуют в инертных средах изучаемые соединения, были проведены квантовохимические расчеты структуры возможных димеров, их энергии, дипольного момента, а также колебательных спектров (Табл. 2.10).

Таблица 2.10

Расчетные характеристики димеров соединений **3-5**: полная и относительная энергии образования, дипольный момент, спектральный сдвиг валентных колебаний NH-группы димера относительно мономера, длина Н-связи

Димер	-E, а.е.	ΔE , ккал/моль	μ , Д	$\Delta\nu\text{NH}$	l , Å
Цикл. 3-цис	1236.110540	11.68 (5.84) ¹⁾	0.11	250	1.912
Лин. 3-цис	1236.103084	7.08	2.77	170	1.989
Лин. 3-транс	1236.110311	5.40	7.67	80	2.093
Цикл. 4-цис	1831.730690	12.11 (6.05) ¹⁾	0.01	230	1.924
Лин. 4-цис	Преобразуется в циклический				
Лин. 4-транс	1831.7340148	4.83	7.78	90	2.091
Цикл. 5-цис	1619.6659804	11.31 (5.65) ¹⁾	0.68	250	1.923
Лин. 5-цис	1619.6586591	6.72	2.53	120	2.018
Лин. 5-транс	1619.6737089	5.08	7.74	75	2.152

1) Энергия межмолекулярной водородной связи в пересчете на одну Н-связь

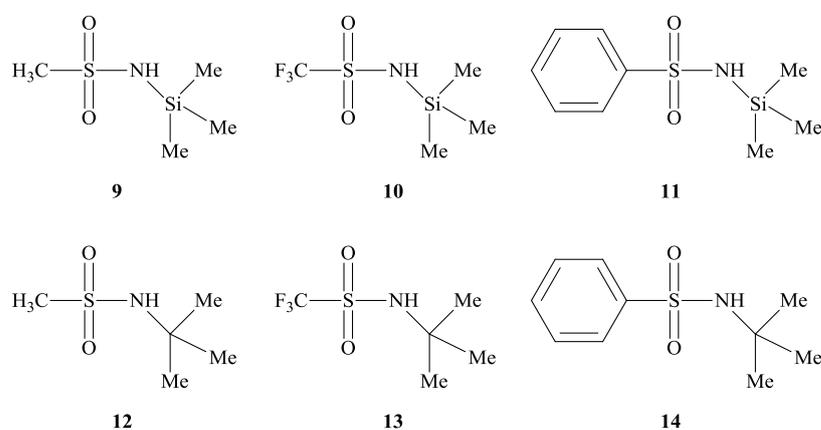
Затем рассчитанные значения разности частот валентных колебаний свободных и ассоциированных групп NH ($\Delta\nu_{\text{NH}}$) были сопоставлены с данными ИК спектров. Спектральный сдвиг $\Delta\nu_{\text{NH}}$ для амида **3** в КВг и в растворе CCl_4 практически совпадает (Табл. 2.9), что свидетельствует о формировании одного типа ассоциатов. Исходя из данных квантовохимических расчетов (Табл. 2.10) такому спектральному сдвигу соответствует линейный самоассоциат, причем для N-триметилсилилацетамида **3** это линейный димер *транс*-изомера. Значение валентного колебания ν_{NH} для N-триметилсилилбензамида **5** в растворе указывает также на образование линейного димера его *транс*-формы, для которого характерен небольшой спектральный сдвиг ($\Delta\nu_{\text{NH}_{\text{эксп}}} = 65 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_{\text{NH}_{\text{теор}}} = 75 \text{ см}^{-1}$). При оптимизации геометрии линейные димеры N-триметилсилилтрифторацетамида **4** (*цис*-форма) превращаются в циклические, стабилизируемые более прочными и короткими межмолекулярными водородными связями (Табл. 2.10). Однако сопоставление экспериментального и теоретического спектральных сдвигов и рассчитанной энергии димеров указывает на то, что соединение **4** так же, как и рассмотренные выше соединения **3** и **5** в растворе существуют в виде смеси мономерных молекул и линейных димеров молекул *транс*-изомеров.

2.1.3. Изучение структурных особенностей N-триметилсилилсульфонамидов $\text{RSO}_2\text{NHSiMe}_3$ (R = Me, CF_3 , Ph) методами ИК-спектроскопии и квантовой химии*

Одними из лучших доноров силильной группы является триметилсилиловый эфир трифторметансульфо кислоты и бис(триметилсилил)трифторацетамид. Не исключено, что реакция гидролиза N-силилированных амидов сульфокислот может быть использована для синтеза силанолов, а способность сульфонамидов к образованию водородных связей [170-175] может играть ключевую роль в их стабилизации.

* Работа выполнена совместно с И. В. Стерховой

Центром основности в сульфонидах может быть как атом кислорода, так и атом азота. Так, согласно данным ЯМР спектроскопии и квантовой химии, протонирование по атому азота сульфонида группы несколько предпочтительнее, чем по атому кислорода [171-173]. Однако и атом кислорода может участвовать в образовании водородной связи, и его основность была определена методом ИК спектроскопии путем измерения констант комплексообразования с MeOH и *p*-FC₆H₄OH [176, 177]. Как и амиды карбоновых кислот, сульфонида образуют гетеро- и самоассоциаты [170, 174, 175, 178-180]. Особенно ярко самоассоциация проявляется в производных трифторметансульфоновой кислоты, так как наличие трифторметильного заместителя у атома серы понижает основность атома кислорода сульфогруппы и одновременно существенно повышает кислотность NH-группы [172, 173, 181, 182]. Также как и N-силилированные карбоксамиды, силилированные производные сульфонида могут существовать в виде амидо-имидатных таутомеров [183]. Строение и свойства N-силилированных сульфонида мало изучены, а в литературе описана лишь молекулярная структура N-триметилсилилметансульфонида [184]. Согласно этим данным, в кристалле молекулы MeSO₂NHSiMe₃ связаны между собой межмолекулярными водородными связями в цепочные самоассоциаты. Мы изучили строение N-TMC-сульфонида **9-11** и их изоструктурных углеродных аналогов **12-14** (Схема 2.12) методами квантовой химии и ИК спектроскопии [185].



(2.12.)

2.1.3.1. Квантово-химическое изучение соединений 9-14

Результаты квантово-химических расчетов свидетельствуют о том, что амидная форма соединений **9-11** на ~13 ккал/моль более предпочтительна, чем имидатная (Табл. 2.11). В связи с этим дальнейшее исследование кислотно-основных свойств N-триметилсилилсульфонамидов **9-11** и изоструктурных углеродных аналогов N-трет-бутилсульфонамидов **12-14** были выполнены только для наиболее стабильных амидных таутомеров.

Таблица 2.11
Энергии образования амидных и имидатных форм соединений **9-11**

Амид	-E _{амид} , а.е.	-E _{имидат} , а.е.	ΔE _(амид-имидат) , ккал/моль
9	1053.315778	1053.295236	12.89
10	13351.115696	1351.094946	13.02
11	1245.092212	1245.070841	13.41

Протонирование N-триметилсилилсульфонамидов **9-11** и их изоструктурных аналогов **12-14** по атому азота предпочтительнее на 4–6 ккал/моль, чем по атому кислорода. Аналогичные результаты были получены и при изучении кислотно-основных свойств ряда сульфонамидов [172]. Однако, как уже было отмечено выше (Табл. 2.8) в N-ТМС-карбоксамиды протонирование энергетически более выгодно по атому кислорода, вследствие сопряжения в амидном фрагменте, повышающем основность карбонильного кислорода амидной группы. Основность атомов азота и кислорода понижается в производных трифламида **10**, **13** и повышается в бензолсульфонамидах **11**, **14**. Атом кремния увеличивает кислотность NH-группы N-триметилсилилсульфонамидов **9**, **10** примерно на 10 ккал/моль по сравнению с изоструктурными углеродными аналогами **12**, **13**. Для N-триметилсилилбензолсульфонамида **11** это изменение меньше и составляет ~ 5 ккал/моль. Наличие CF₃-группы увеличивает кислотность NH-группы как в соединении **10**, так и в соединении **13**. Полные энергии нейтральных молекул, их O- и N-протонированных форм (E), разность энергий этих форм

($\Delta E = E_O - E_N$), сродство к протону (РА) и энергии диссоциации связи N–H сульфонамидов приведены в Табл. 2.12.

Полученные данные изменения геометрии протонированных и анионных форм сульфонамидов (Табл. 2.13), аналогичны таковым, рассчитанным для карбоксамидных аналогов **3-8** и представленных в Табл. 2.7. Диаграмма, отображающая корреляцию между длинами связей S–N и S=O в сульфонамидах (Рис. 20) подобна корреляционной диаграмме между длинами связей C–N и C=O для карбоксамидов (Рис.19).

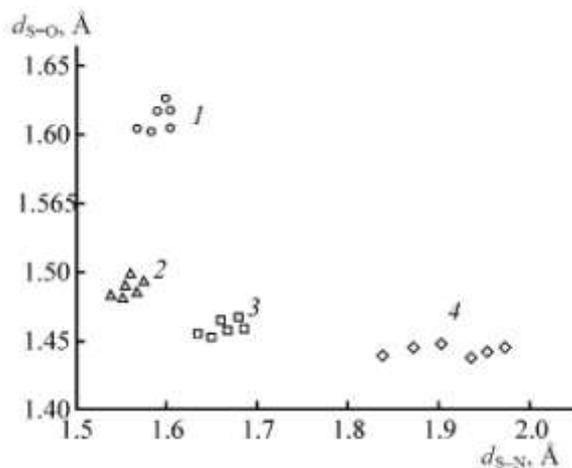


Рис. 20. Корреляционная диаграмма длин связей S–N и S=O в амидах **9-14**: 1) O-протонированные амиды, 2) анионная форма, 3) нейтральные молекулы, 4) N-протонированные амиды

Таблица 2.12

Энергия сродства к протону атомов азота и кислорода и энергия диссоциации связи N–H в сульфонамидах **9-14**

Амид	-E, а.е.	$\Delta E = E_O - E_N $	РА	-E ион	D(N-H)
9	1053.3157779				
SOH+	1053.6450552	-4.93	206.62	1052.7626135	347.11
NH+	1053.6529166		211.55		
10	1351.1156957				
SOH+	1351.4256584	-4.06	194.50	1350.5855358	332.67
NH+	1351.4321298		198.56		
11	1245.0922121				
SOH+	1245.4327451	-6.15	213.68	1244.5429115	344.69
NH+	1245.4425395		219.83		
12	801.8364480				
SOH+	802.1666747	-10.09	207.22	801.2647443	358.74
NH+	802.1827525		217.31		
13	1099.6252707				
SOH+	1099.9333897	-16.25	193.34	1099.078072	343.37
NH+	1099.9592934		209.59		
14	993.6195743				
SOH+	993.9589412	-9.86	212.95	993.0590581	351.72
NH+	993.9746499		222.81		

Основные геометрические параметры нейтрального амида, О- и N-протонированных форм и анионов для сульфонамидов **9-14**

Амид	Длина связи, Å				Угол, °	
	N-S	S=O	N-H	N-Si/ C(t)	S-N-H	S-N-Si/ C(t)
9	1.662	1.464	1.014	1.797	110.81	126.71
9(S=OH⁺)	1.592	1.616	1.019	1.884	108.62	133.28
9(NH⁺)	1.876	1.444	1.023	1.987	106.85	117.18
9-анион	1.564	1.495		1.702		128.53
10	1.636	1.454	1.014	1.815	111.33	127.92
10(S=OH⁺)	1.571	1.603	1.019	1.922	113.73	128.19
10(NH⁺)	1.842	1.439	1.025	2.020	107.92	117.33
10-анион	1.539	1.481		1.715		130.33
11	1.662	1.463	1.014	1.796	111.01	126.78
11(S=OH⁺)	1.605	1.615	1.017	1.878	113.38	128.18
11(NH⁺)	1.905	1.446	1.023	1.956	105.64	117.73
11-анион	1.557	1.491		1.706		129.42
12	1.686	1.462	1.015	1.497	106.51	124.57
12(S=OH⁺)	1.607	1.602	1.016	1.546	114.05	126.65
12(NH⁺)	1.958	1.441	1.025	1.556	100.65	123.96
12-анион	1.573	1.489		1.466		121.96
13	1.652	1.453	1.014	1.505	109.07	126.57
13(S=OH⁺)	1.582	1.601	1.017	1.561	114.68	126.93
13(NH⁺)	1.937	1.438	1.026	1.567	100.97	123.43
13-анион	1.552	1.482		1.474		123.31
14	1.684	1.464	1.016	1.497	106.46	125.08
14(S=OH⁺)	1.598	1.625	1.015	1.533	112.88	129.26
14(NH⁺)	1.973	1.444	1.023	1.554	103.02	120.80
14-анион	1.568	1.486		1.471		122.59

2.1.3.2. Изучение соединений **9-14** методом ИК спектроскопии

N-триметилсилилсульфонамиды **9-11** были исследованы методом ИК-спектроскопии. Полосы валентных колебаний групп NH в ИК спектрах этих соединений расположены в интервале 3386–3220 см⁻¹. В разбавленных растворах в инертном растворителе (CCl₄) они существуют в виде мономерных молекул, характеризующихся высокочастотной полосой поглощения $\nu(\text{NH})$ 3365–3386 см⁻¹, а при увеличении концентрации образуют самоассоциаты, $\nu(\text{NH})$ 3237–3249 см⁻¹ (Табл. 2.14).

Таблица 2.14

Частоты валентных колебаний (cm^{-1}) свободных и связанных NH-групп в ИК спектрах амидов **9-11** и их разность ($\Delta\nu\text{NH}$)

Амид	$\nu\text{NH}_{\text{своб.}}$		$\nu\text{NH}_{\text{асс.}}$		$\Delta\nu\text{NH}$	
	CCl_4	KBr	CCl_4	KBr	CCl_4	KBr
9	3386	-	3238	3220	148	-
10	3365	3383	3249	3268	116	115
11	3382	3348	3237	3244	149	104

Как и для производных карбоксамидов, были проведены квантово-химические расчеты структуры возможных димеров, их энергии, дипольного момента, а также колебательных спектров (Табл. 2.14). Рассчитанные значения разности частот валентных колебаний свободных и ассоциированных групп NH ($\Delta\nu\text{NH}$) были сопоставлены с данными ИК спектров. Спектральный сдвиг $\Delta\nu(\text{NH})$ для амида **10** в KBr/чистой жидкости и в растворе CCl_4 практически совпадают (Табл. 2.14), что свидетельствует о формировании одного типа ассоциатов. По данным расчетов (Табл. 2.15), такому спектральному сдвигу соответствует линейный самоассоциат.

Таблица 2.15

Расчетные характеристики димеров соединений 9-11: Полная энергия $-E$ образования димеров и относительная энергия ΔE , дипольный момент, спектральный сдвиг валентных колебаний NH-группы димера относительно мономера, длина H-связи

Димер	$-E$, а.е.	ΔE , ккал/моль	μ , Д	$\Delta\nu\text{NH}$	l , Å
Цикл. 9	2106.6530078	13.46 (6.73) ¹⁾	2.18	200	1.898
Лин. 9	Преобразуется в циклический				
Цикл. 10	2702.2514110	12.56 (6.28) ¹⁾	2.04	180	1.910
Лин. 10	2702.2426041	7.04	3.83	100	1.969
Цикл. 11	2490.2056239	13.3 (6.65) ¹⁾	2.77	180	1.934
Лин. 11	Преобразуется в циклический				

¹⁾ Энергия межмолекулярной водородной связи в пересчете на одну H-связь

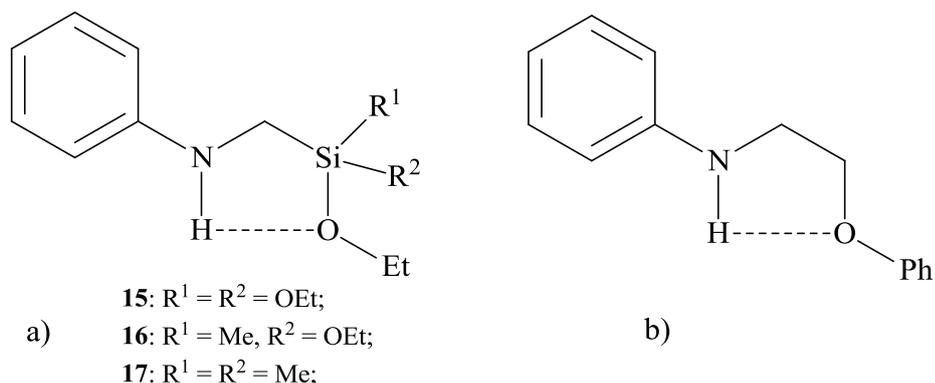
N-Триметилсилилсульфонамиды **9** и **11** отличаются большими спектральными сдвигами валентных колебаний NH-групп самоассоциатов относительно мономерных молекул [$\Delta\nu(\text{NH}) \sim 150 \text{ cm}^{-1}$]. Это свидетельствует

о формировании более прочных водородных связей, характерных для циклических ассоциатов, образующихся в растворе CCl_4 . Согласно имеющимся в литературе структурным данным, соединение **9** образует цепочки посредством Н-связей длиной 2.117 Å [184], что, по-видимому, можно объяснить эффектом упаковки.

2.1.4. Изучение конформационного строения и внутримолекулярных водородных связей в молекулах N-(силилметил)анилинов $\text{PhNHCH}_2\text{SiMe}_n(\text{OEt})_{3-n}$ (n = 1-3) **15-17 [186].***

Основность атома азота в N-(силилметил)аминках значительно выше, чем в изоструктурных углеродных аналогах [187, 188], что хорошо согласуется с бóльшим электронодонорным эффектом силильных групп [189]. Однако исследование методами ИК-спектроскопии показало, что N-(силилметил)анилины $\text{PhNHCH}_2\text{SiMe}_n(\text{OEt})_{3-n}$ (n = 1-3) **15-17** не образуют Н-комплексов с пирролом. При этом N-(силилметил)анилины **15-17**, содержащие этоксигруппы при атоме кремния не образуют и самоассоциатов, о чем можно судить по отсутствию изменений формы и положения полосы поглощения νNH при различной концентрации в CCl_4 (Табл. 2.16). Такое поведение можно объяснить возникновением внутримолекулярной водородной связи $\text{N-H}\cdots\text{O-Si}$. В пользу этого свидетельствует факт существования подобной водородной связи в молекуле близкого по структуре N-(2-феноксиэтил)анилина $\text{PhO}(\text{CH}_2)_2\text{NHPh}$ (Схема 2.5b) [190]. Строение соединений **15-17** было изучено и методами квантовой химии, в Табл. 2.15 приведены полученные данные оценки длины и энергии внутримолекулярной водородной связи. Согласно этим данным наиболее сильная Н-связь образуется в соединении **16**.

*Работа выполнена совместно с И. В. Стерховой



(2.5)

В отличие от соединений **15-17** в N-(триметилсилил)метиланилине $\text{PhNHCH}_2\text{SiMe}_3$ невозможно образование внутримолекулярной водородной связи и в растворах этот амин образует самоассоциаты. В ИК-спектрах его разбавленных растворов в инертных растворителях (CCl_4 , CH_2Cl_2 , гептан) наблюдается две полосы поглощения NH-группы. Варьирование концентрации показало, что даже в разбавленных растворах существуют две полосы поглощения NH-групп, что свидетельствует о наличии в растворе двух конформеров. Небольшой спектральный сдвиг в низкочастотную область и уширение этих полос поглощения при сильном увеличении концентрации свидетельствует о самоассоциации этих конформеров (Рис. 21).

Таблица 2.16

Расчетные и экспериментальные характеристики соединений **15-17**: частоты колебаний NH групп (ν_{NH} , см^{-1}), длины внутримолекулярных H-связей (l , Å) и энергии их образования ($-E$, ккал/моль)

Соединение	ν_{NH}	ν_{NH}	ν_{NH}	l	$-E$
15	3419	3423	3600	2.372	0.52
16	3414	3419	3601	2.325	0.83
17	3413	3421	3584	2.415	0.40

Полученные результаты показывают, что в N-силилметиланилинах $\text{PhNHCH}_2\text{SiMe}_n(\text{OEt})_{3-n}$ ($n = 1-3$) **15-17** (Схема 2.5) существуют внутримолекулярные H-связи. Учитывая способность силанолов к образова-

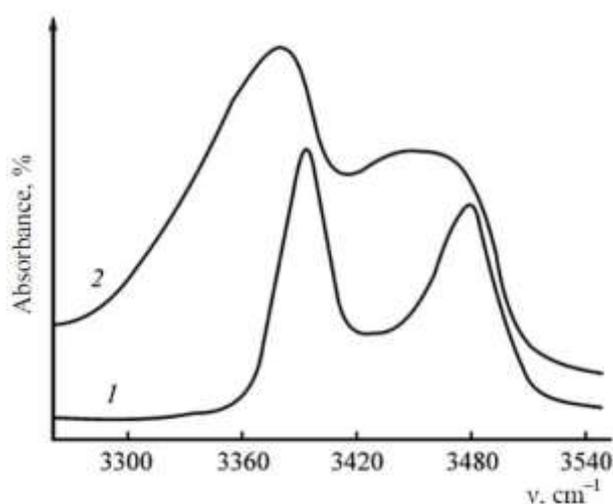


Рис. 21. ИК-спектр N-[(триметилсилил)-метил]анилина в CCl_4 : 1) $C = 0.0028$ моль/л, $d = 2$ см; 2) $C = 8.6$ моль/л, $d = 0.0011$ мм.

нию сильных водородных связей с аминами [см., например 191-193], можно предположить, что в структурноподобных силанолах возможно существование Н-связи силанольной группы с атомом азота. В дальнейшем мы предполагаем изучить квантово-химическими методами строение силанолов $\text{ArNHCH}_2\text{SiMeXOH}$ ($X = \text{Me, OAlk, NAlk}_2$) и разработать методы их синтеза.

2.2. Синтез и свойства N-силиламинов и –амидов кислот как прекурсоров силанолов

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

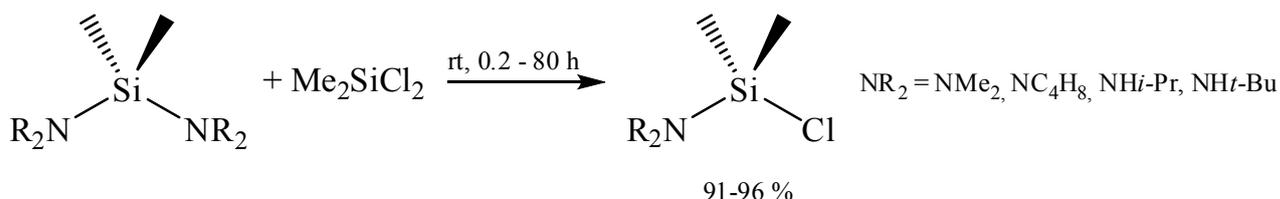
2.2.1.1. Синтез N-[хлор(диорганил)силил]анилинов.

Полифункциональные силаны, содержащие в молекулах одновременно лабильные связи Si-N и Si-Cl, являются перспективными соединениями для органического синтеза, получения металлокомплексных катализаторов и химии материалов. Исследования этих соединений интенсивно развиваются в последние годы, и значительная часть опубликованных работ посвящена синтезу и изучению химических свойств смешанных силанов $\text{Alk}_3\text{SiNR}^1\text{SiR}^2\text{R}^3\text{Cl}$ [см. например работы 194-196]. Анализ литературных данных показал, что наиболее простые диорганил(хлор)аминосиланы $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}(\text{NR}^3)_2\text{Cl}$ малоизучены и число публикаций, посвященных этим соединениям невелико. Так, в середине прошлого века взаимодействием аминов с диметилдихлорсиланом были синтезированы первые представители хлор(диметил)силиламинов (Схема 2.6) [197].



(2.6)

Позднее для синтеза этих соединений был предложен метод, основанный на реакции диметил(диамино)силанов с диметилдихлорсиланом (Схема 2.7.) [198].



(2.7)

Для расширения ряда простейших диорганил(хлор)аминосиланов, как потенциальных прекурсоров силанолов, нами разработан метод синтеза N-[хлор(диорганил)силлил]анилинов $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}(\text{Cl})\text{NR}^3\text{Ph}$ [199]. Эти соединения были синтезированы взаимодействием диорганилдихлорсиланов с анилином или N-метиланилином в среде толуола или бензола в присутствии триэтиламина, как акцептора хлороводорода (Схема 2.8).



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3 = \text{Me}$ (**18**); $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{R}^3 = \text{H}$ (**19**);
 $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{R}^3 = \text{Me}$ (**20**); $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Vinyl}, \text{R}^3 = \text{H}$ (**21**);
 $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Vinyl}, \text{R}^3 = \text{Me}$ (**22**); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{R}^3 = \text{H}$ (**23**);
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{R}^3 = \text{Me}$ (**24**); $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{ClCH}_2, \text{R}^3 = \text{H}$ (**25**);
 $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{ClCH}_2, \text{R}^3 = \text{Me}$ (**26**); $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Cl}(\text{CH}_2)_3, \text{R}^3 = \text{H}$ (**27**);
 $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Cl}(\text{CH}_2)_3, \text{R}^3 = \text{Me}$ (**28**);

(2.8)

Для оптимизации условий реакции было выбрано взаимодействие диметилдихлорсилана с N-метиланилином и изучено влияние растворителя, основания, соотношение реагентов и температуры на выход N-[хлор(дометил)силлил]-N-метиланилина **18** (Табл. 2.17). Полученные результаты показывают, что более высокий выход соединения **18** получен при использовании в качестве растворителя бензола или толуола.

Таблица 2.17

Влияние природы растворителя, соотношения исходных реагентов, температуры и времени проведения реакции на выход соединения **18**

Растворитель	Основание	Соотношение 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 путем прикапывания силана в смесь аминов*

По-видимому, это связано с лучшей растворимостью в них N-метиланилина и N-(диметил(хлор)силан)-N-метиланилина. Реакцию проводили путем медленного прикапывания раствора смеси аминов к раствору силана, не допуская повышения температуры реакционной смеси выше 25 °C, затем реакционную смесь нагревали. Обратный порядок смешения реагентов приводит к значительному снижению выхода целевого продукта и образованию бис(N-метиланилино)диметилсилана - побочного

продукта этой реакции. Продолжительность нагрева зависит от температуры и составляет 10 часов при температуре кипения растворителя и 24 часа при 50° С. Дальнейшее увеличение времени реакции не приводит к повышению выхода целевого продукта вследствие образования некоторого количества бис(N-метиланилино)диметилсилана. Замена триэтиламина на пиридин, а также введение значительного избытка триэтиламина не приводит к существенному изменению выхода продукта. N-[Хлор(диорганил)силил]-анилины **18-28** были выделены вакуумной перегонкой, соединения **18-22** и **25-28** представляют собой прозрачные бесцветные, либо слабоокрашенные жидкости, а соединения **23** и **24** при хранении при комнатной температуре застывают с образованием твердой аморфной массы, имеющей желтый оттенок. К сожалению, показатель преломления удалось определить лишь для нескольких соединений, высокая вязкость и гидролитическая нестабильность не позволяют получить надежные результаты при его измерении. N-[Хлор(диорганил)силил]-N-метиланилины выделены с удовлетворительными выходами (53-80%).

Выход N-[хлор(диорганил)силил]анилинов значительно ниже. По-видимому, это связано с протекающими побочными реакциями между N-H группой и Si-Cl в условиях высокой температуры при перегонке. Кубовый остаток после перегонки реакционной смеси значительно осмоляется и содержит ряд неидентифицированных Si-содержащих продуктов. В ЯМР спектрах ²⁹Si кубовых остатков содержится от пяти до десяти сигналов различной интенсивности. К сожалению, все попытки использовать для очистки этих соединений такой эффективный метод как колоночная хроматография окончились неудачей. При взаимодействии метилвинилдихлорсилана с анилином наряду с N-[хлор(диметил)силил]-N-метиланилином **21** в значительном количестве образуется продукт замещения двух атомов хлора – бис-(N-фениламино)метилвинилсилан MeVinylSi(NHPh)₂ **21a**, выход составил 15,4 % и 48,1 %, соответственно.

Строение всех полученных соединений было доказано методом мультаядерной спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si .

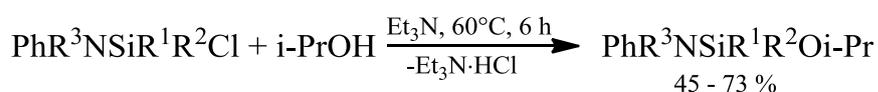
На актуальность изучения N-[хлор(диорганил)силил]анилинов указывает тот факт, что почти одновременно с нашей работой была опубликована статья исследователей из Германии, посвященная изучению продуктов взаимодействия органил- и диорганилхлорсиланов с N-метиланилином [200].

2.2.1.2. Химические свойства N-[хлор(диорганил)силил]анилинов

Нами изучены реакции N-[хлор(метилвинил)силил]-, N-[хлор(метилфенил)-силил]анилинов и N-[хлор(метилвинил)силил]-, N-[хлор(метилфенил)силил]-N-метиланилинов с изопропанолом и изопропиламином [201]. Выбор этих соединений обусловлен следующими причинами: винильная группа при атоме кремния потенциально способна к реакциям присоединения и полимеризации [202-204], а фенильная группа у атома кремния является латентной функциональной группой вследствие склонности связи Si-C_{Ar} к расщеплению [205-207], что значительно расширяет синтетический потенциал соединений.

2.2.1.3. Взаимодействие N-[хлор(диорганил)силил]анилинов с изопропанолом

Реакция N-[хлор(метилфенил)силил]-N-метиланилинов с эквимольным количеством изопропилового спирта в присутствии триэтиламина как акцептора хлористого водорода в среде толуола при небольшом нагреве привела к образованию соответствующих N-[изопропокси(диорганил)силил]анилинов (Схема 2.9).



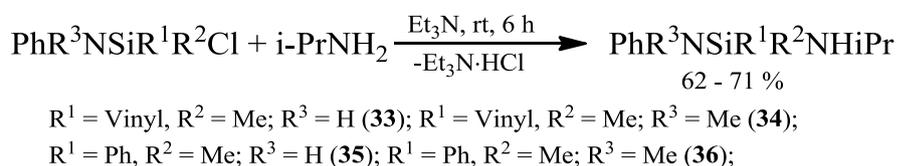
$\text{R}^1 = \text{Vinyl}, \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R}^3 = \text{H}$ (**29**); $\text{R}^1 = \text{Vinyl}, \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R}^3 = \text{Me}$ (**30**);
 $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R}^3 = \text{H}$ (**31**); $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R}^3 = \text{Me}$ (**32**);

(2.9)

Продукты реакции были выделены вакуумной перегонкой и представляют собой бесцветные прозрачные жидкости. Следует отметить, что выходы соединений **29** и **31** составили 65 и 45 % соответственно, в то время как выходы соединений **30** и **32** – 73 и 68 %. По-видимому, это связано с тем, что N-силиланилины более реакционноспособны по сравнению с N-силил-N-метиланилинами, что приводит к увеличению скорости побочных реакций и более высокому выходу смолообразных неидентифицированных продуктов.

2.2.1.4. Взаимодействие N-[хлор(диорганил)силил]анилинов с изопропиламином.

N-[Изопропокси(диорганил)силил]анилины были синтезированы путем медленного прибавления эквимольной смеси изопропиламина и триэтиламина, растворенных в толуоле, к растворам N-[хлор(диорганил)-силил]анилинов. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение нескольких часов (Схема 2.10).



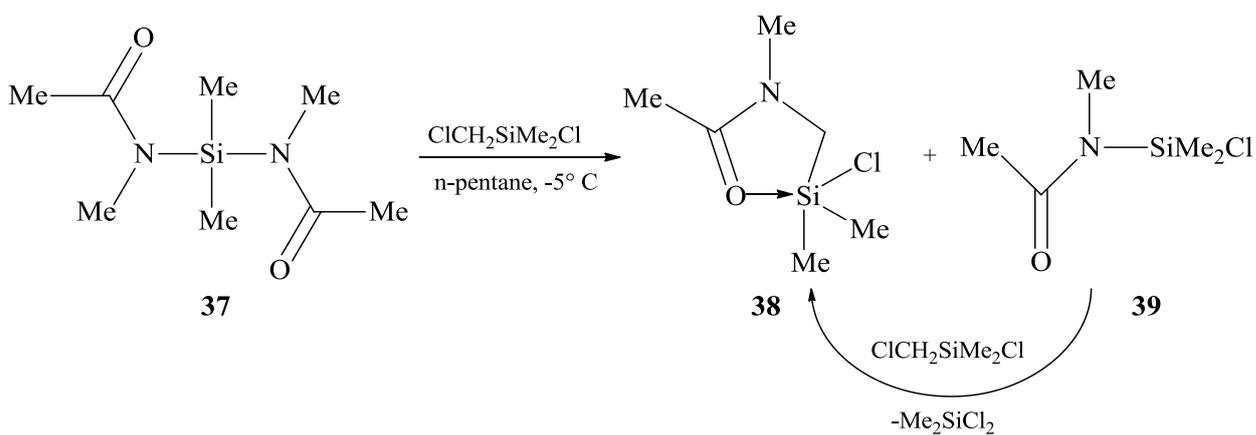
(2.10)

Соединения **33-36** были выделены вакуумной перегонкой и представляют собой маслянистые прозрачные жидкости, имеющие легкий желтый оттенок. При длительном хранении в герметичных сосудах эти соединения приобретают более интенсивную желто-оранжевую окраску. По-видимому, это связано с их медленным разложением с выделением анилина или N-метиланилина, образующих на свету в присутствии воздуха окрашенные соединения, которые и изменяют цвет продукта. Структура соединений **33-36** была доказана методами ЯМР и ИК спектроскопии, а их состав подтвержден данными элементного анализа. Значения химических

сдвигов в спектрах ЯМР ^{29}Si синтезированных соединений и известных диаминодиорганилсиланов [208-210] близки.

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

Возможность синтеза силанолов путем гидролиза N-силилированных амидов ставит перед синтетиками задачу, заключающуюся в разработке методов синтеза N-(силил)амидов кислот, содержащих у атома кремния функциональные группы. Описанные в литературе N-силилированные амиды $\text{RC(O)NR}'\text{SiRR}'\text{X}$ ($\text{X} = \text{OR}, \text{OAr}, \text{RC(O)N(R}'')$) немногочисленны, а их реакционная способность мало изучена [211-219]. Сведения о N-[(галоген)силил]амидах карбоновых кислот в литературе отсутствуют. Соединения, содержащие у атома кремния одновременно галоген и амидную группу, должны обладать чрезвычайно высокой реакционной способностью. Реакция пересилилирования N-(триметилсилил)амидов карбоновых кислот и их аналогов $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ приводит к выделению Me_3SiCl и образованию (O-Si)-хелатных соединений гипервалентного кремния – N-[хлор(диметил)силилметил]карбоксамидов [118-120]. Мы ожидали, что при взаимодействии диорганилдиамидосиланов $\text{RR}'\text{Si}[\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{R}']_2$ с $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ наряду с образованием (O-Si)хелатного пентакоординированного соединения можно ожидать и получения N-[(хлор)силил]карбоксамида. И действительно, реакция бис[(N-метил)ацетамидо]диметилсилана **37**, синтезированного по известной методике [220], с эквимольным количеством хлорметил(диметил)хлорсилана привела к образованию двух продуктов: N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метилацетамиду **38** и N-[хлор(диметил)силил]-N-метилацетамиду **39** (Схема 2.11) [221]. Соединение **38** синтезировано ранее другими способами, спектральные характеристики выделенного соединения **38** совпадают с литературными данными [222].



Следует отметить, что соединение **39** также может вступать в реакцию пересилилирования с $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$. Реакция силана **37** с двукратным избытком хлорметил(диметил)хлорсилана приводит к образованию диметилдихлорсилана и соединения **38** с выходом, близким к количественному. Варьирование условий эксперимента показало, что соединение **39** может быть выделено из реакционной смеси в растворе пентана при соблюдении эквимольного соотношения реагентов и проведении реакции при температуре $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 3^\circ\text{C}$). Удаление пентана в вакууме позволяет выделить соединение **39** практически в чистом виде. N-[хлор(диметил)силил]-N-метилацетамид **39** представляет собой бесцветную жидкость, чрезвычайно легко гидролизующуюся влагой воздуха, что крайне затрудняет работу с ним. Тем не менее, спектральные характеристики соединения **39**, запаянного в ампуле в инертной сухой атмосфере, не изменяются после хранения ампулы в течение недели при температуре $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (сосуд Дьюара с сухим льдом), что указывает на его стабильность в этих условиях. Попытки очистки соединения дистилляцией приводят к его сильному осмолению и разложению. К сожалению, высокая нестабильность и чувствительность к влаге значительно ограничивает возможности применения соединения **39** в элементоорганическом синтезе. По-видимому,

путем модификации заместителей, как у атома кремния, так и в амидной группе могут быть синтезированы его более стабильные аналоги.

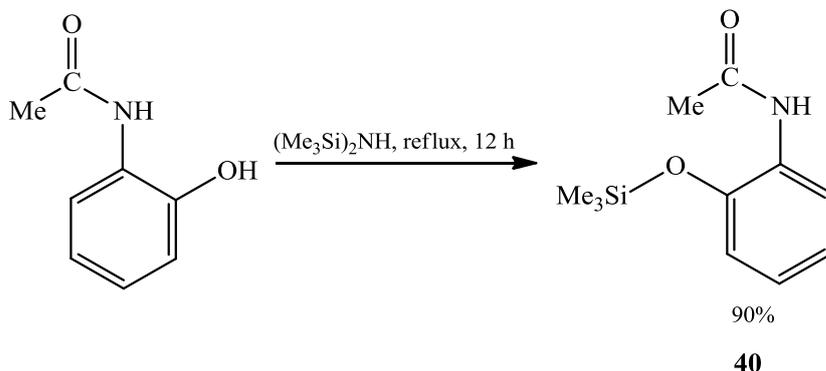
2.2.3. Si-содержащие производные N-(2-гидроксифенил)ацетамида

N-(4-Гидроксифенил)ацетамид (парацетамол) широко применяется в медицине как обезболивающее и жаропонижающее средство [223, 224], его строение и свойства хорошо изучены. Недавние исследования показали, что и его структурный изомер - N-(2-гидроксифенил)ацетамид проявляет противовоспалительный и антитромбоцитарный эффекты [225-229]. Токсичность этого соединения ниже, чем у парацетамола и аспирина [229] и этот факт открывает широкие перспективы для его применения в профилактике сердечнососудистых заболеваний и ревматоидного артрита. Спектр биологической активности N-(2-гидроксифенил)ацетамида достаточно широк и, по-видимому, еще не полностью изучен. Так исследования последних лет показали, что он проявляет сильную апоптотическую активность на клетках U87 GBM [230] и ингибирует развитие микобактерий туберкулеза H37Rv [231]. Эти результаты привели к развитию методов его синтеза и интенсивному изучению его свойств [см., например 232-237]. Следует отметить, что по данным ЯМР спектроскопии, молекула N-(2-гидроксифенил)ацетамида в растворе (CDCl_3 , DMSO-d_6) существует в форме конформера с внутримолекулярной водородной связью $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ между карбонильным кислородом и гидроксильной группой [238]. Кремнийсодержащие производные N-(2-гидроксифенил)ацетамида практически не изучены, эти соединения могут быть удобными модельными соединениями для изучения влияния внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий на стабильность силанолов. Судя по приведенным в литературном обзоре данным о биологической активности силанолов с амидным фрагментом в геминальном положении к атому азота, введение кремнийорганического заместителя в молекулу N-(2-

гидроксифенил)ацетамида может привести к созданию молекулы с потенциально высокой биологической активностью. Этими причинами обусловлен выбор N-(2-гидроксифенил)ацетамид как объекта исследования.

2.2.3.1. Взаимодействие N-(2-гидроксифенил)ацетамида с Me_3SiCl и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ [239].

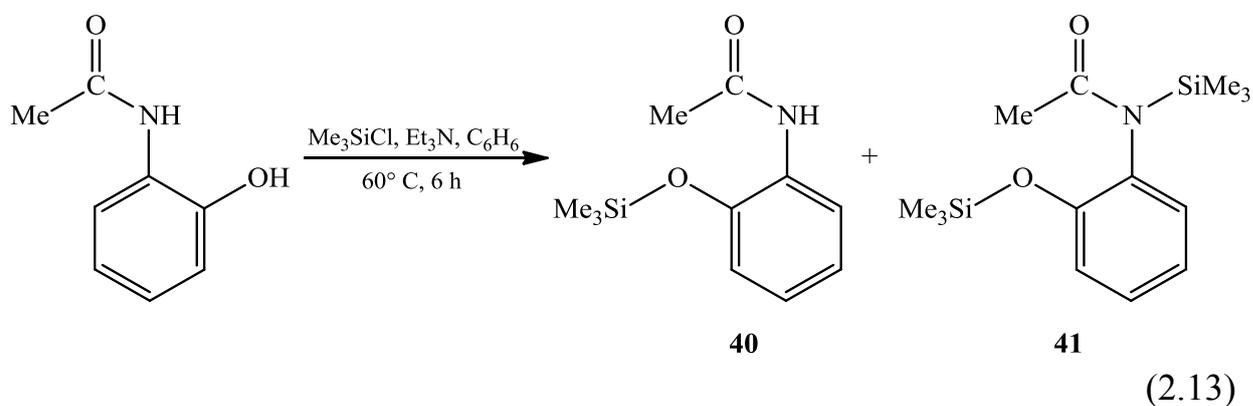
Первым шагом к исследованию кремнийорганических производных N-(2-гидроксифенил)ацетамида стало получение его N- и O-триметилсилилированных производных. Наиболее удобным способом силилирования оказалась реакция N-(2-гидроксифенил)ацетамида с гексаметилдисилазаном (ГМДС), приводящая к образованию продукта O-силилирования – N-(2-(триметилсилилокси)фенил)ацетамиду **40** с выходом 90% (Схема 2.12). N,O-Бис(триметилсилил) замещенный N-(2-гидроксифенил)ацетамида в этих условиях не образуется.



(2.12)

Взаимодействие N-(2-гидроксифенил)ацетамида с двумя эквивалентами триметилхлорсилана в присутствии триэтиламина приводит к образованию смеси двух соединений: N-(2-(триметилсилилокси)фенил)ацетамиду **40** и N-(2-(триметилсилилокси)фенил)-N-триметилсилацетамиду **41** в соотношении 1:0.8 (Схема 2.13). К сожалению, нам не удалось выделить продукт **41** из смеси ввиду его низкой гидролитической устойчивости и высокой температуры кипения. N-(2-(триметилсилилокси)фенил)-N-триметилсилацетамид **41** охарактеризован мультаядерной спектроскопией ЯМР в смеси с продуктом **40**. Следует

отметить, что N-(2-(триметилсилилокси)-фенил)ацетамид **40** является стабильным соединением. Перекристаллизацией из ацетонитрила, а также возгонкой в вакууме удалось получить бесцветные игольчатые кристаллы чистого соединения **40**, которые были исследованы при помощи рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии.



Согласно данным рентгеноструктурного анализа, амидный фрагмент молекулы **40** находится в *транс*-конформации, что характерно для большинства амидов, в том числе и для N-триметилсилиламинов **3-5** карбоновых кислот. В литературе было обнаружено описание двух структуры, содержащих подобный [(триметилсилил)оксифенил]амидный фрагмент [215]. Атомы азота и кислорода в молекуле соединения **40** лежат практически в плоскости бензольного кольца (Рис. 22) о чем свидетельствуют значения торсионных углов. Угол N1-C3-C4-O1 в молекуле **40** равен 3.48° , что близко к значению аналогичных углов в 3,5-диметил-N-(2-(триметилсилилокси)фенил)-1H-пиразол-1-карбоксамиде и 2-оксо-N-(2-(триметилсилилкокси)фенил)-1,3-бензоксазол-3(2H)-карбоксамиде (3.45° и 1.50° , соответственно) [215]. Углы отклонения метильных групп при атоме кремния от плоскости бензольного кольца составляют 122.84° , что также близко к значениям для 3,5-диметил-N-(2-(триметилсилилокси)фенил)-1H-пиразол-1-карбоксамиде и 2-оксо-N-(2-(триметилсилилкокси)фенил)-1,3-бензоксазол-3(2H)-карбоксамиде ($127-128^\circ$) [215]. Различие заключается в том, что карбонильная группа в этих двух структурах также лежит

практически в плоскости бензольного кольца (2.65° и 1.21° соответственно), в то время как для соединения **40** этот угол составляет 41.07° .

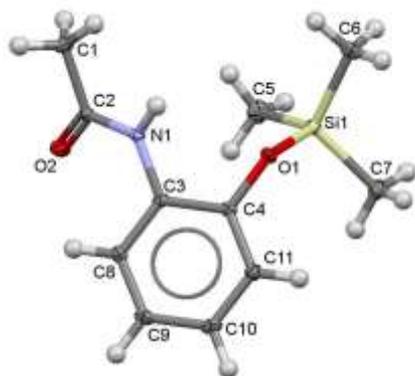


Рис. 22. Структура соединения **40**, установленная методом РСА.

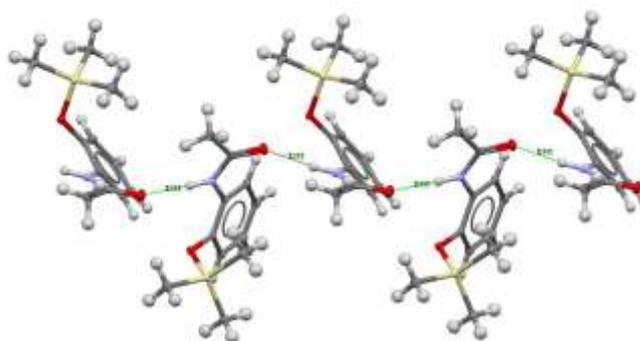


Рис. 23. Межмолекулярные водородные связи, образующие цепи в кристаллической структуре соединения **40**.

По-видимому, это связано с существованием межмолекулярных Н-связей $\text{NH}\cdots\text{O}$ длиной 2.111 \AA , объединяющих молекулы соединения **40** в цепочечные структуры (Рис. 23). Условия эксперимента по установлению строения, результаты уточнения структуры и основные кристаллографические параметры приведены в Разделе 3.2. Основные геометрические характеристики соединения **40** приведены в Табл. 2.18.

Таблица 2.18

Длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле N-[2-[(триметилсилил)окси]фенил]ацетамида **40**

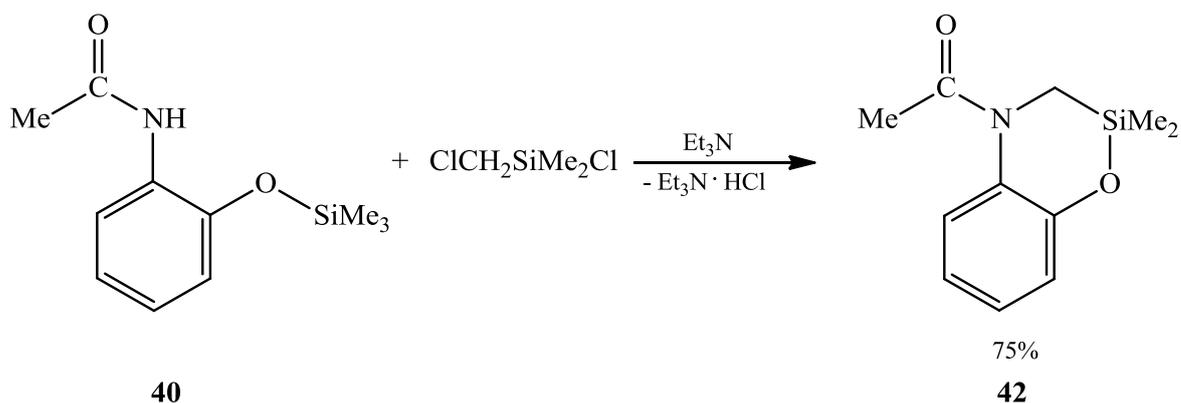
Связь	$l, \text{ \AA}$	Угол	$\varphi, ^\circ$	Угол	$\theta, ^\circ$
Si1-O1	1.6772(9)	O1-Si1-C6	104.42(5)	C6-Si1-O1-C4	-174.56(9)
Si1-C7	1.8557(13)	C6-Si1-C7	111.93(6)	N1-C3-C4-O1	3.48(15)
O1-C4	1.3742(13)	C6-Si1-C5	111.38(6)	N1-C3-C8-C9	174.15(11)
N1-C2	1.3548(14)	C4-O1-Si1	122.84(7)	C7-Si1-O1-C4	66.09(9)
C3-C4	1.4007(16)	O2-C2-N1	123.69(10)	C3-N1-C2-O2	7.72(18)
Si1-C6	1.8490(13)	N1-C2-C1	114.89(10)	C2-N1-C3-C8	37.29(17)
O2-C2	1.2324(14)	C8-C3-N1	122.49(10)	Si1-O1-C4-C11	-86.78(12)
N1-C3	1.4170(14)	O1-Si1-C7	108.16(5)	C8-C3-C4-O1	179.66(10)

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что молекулы соединения **40** в кристалле (KBr) полностью ассоциированы ($\nu_{\text{NH}} = 3290 \text{ см}^{-1}$), а в растворе CCl_4 соединение представлено мономерными молекулами,

которые характеризуются высокочастотной полосой поглощения $\nu_{\text{NH}} = 3434 \text{ см}^{-1}$. Увеличение концентрации раствора приводит к появлению новой полосы поглощения при 3393 см^{-1} , принадлежащей самоассоциатам. Спектральный сдвиг $\Delta\nu_{\text{NH}}$ для соединения **40** меньше, чем для N-триметилсилиламинов карбоновых кислот **3-5**, и составляет 41 см^{-1} , что указывает на более слабые водородные связи ассоциатов соединения **40**. Энергия образования димера соединения **40** составляет 3.18 ккал/моль , согласно результатам квантово-химического исследования (B3LYP/6-311+G**). Эта величина также существенно меньше энергии образования димеров N-триметилсилилкарбоксамидов **3-5**. Расчет молекул **40** в газовой фазе показал, что при оптимизации геометрии молекулы, наблюдается поворот амидного фрагмента относительно плоскости бензольного кольца на угол 42.89° , что существенно отличает рассчитанную геометрию молекулы от экспериментально определенной методом рентгеноструктурного анализа. По этой причине, все расчеты энергии мономерной и димерной форм соединения **40** проводились для геометрии, установленной экспериментально. В этом случае расчетные длины водородных связей димера составляют 2.110 \AA , что очень близко к экспериментальному результату 2.111 \AA .

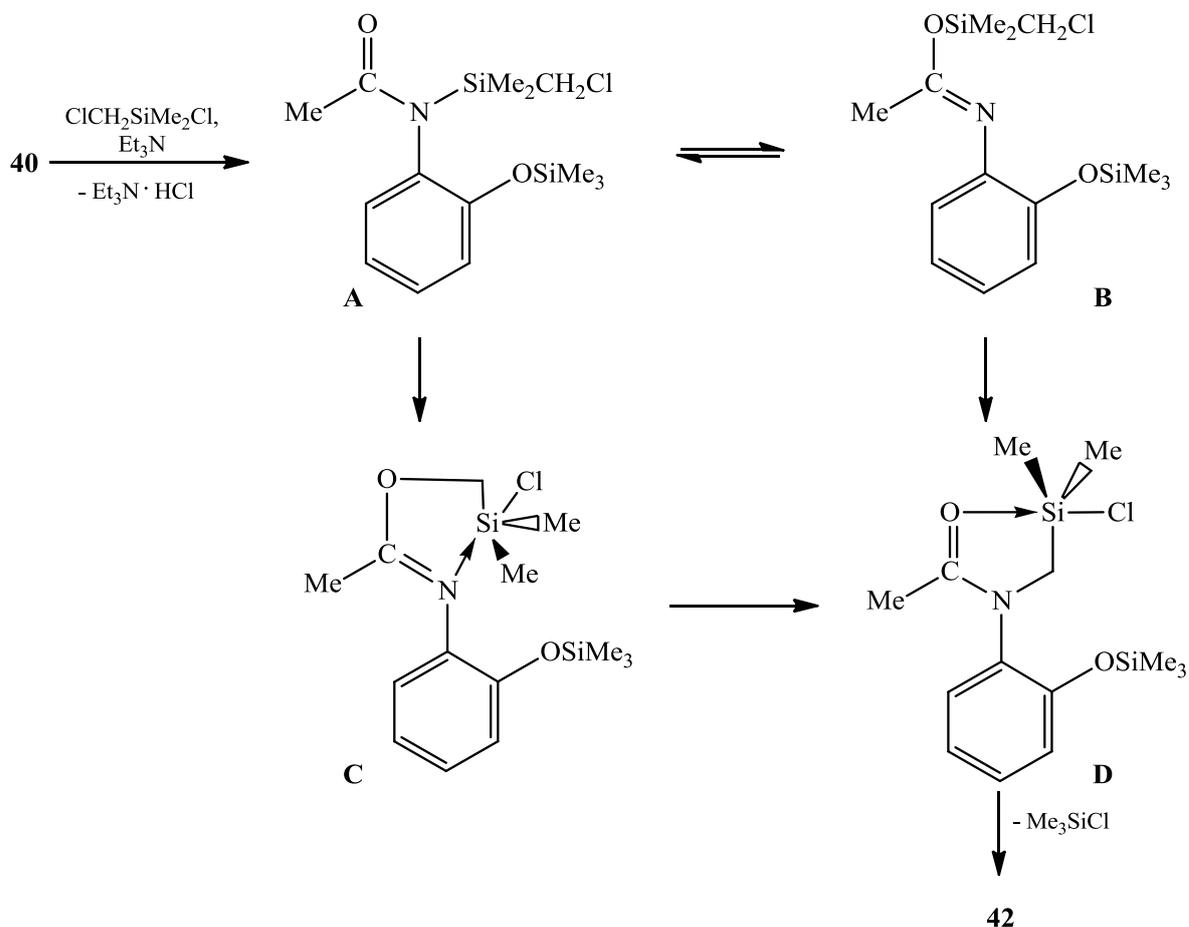
2.2.3.2. Взаимодействие N-(2-гидроксифенил)ацетамида и его O-TMC-производного с хлорметил(диметил)хлорсиланом [239].

Взаимодействие N-(2-(триметилсилилокси)фенил)ацетамида **40** 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 **42**, выделенного в виде бесцветных кристаллов (Схема 2.14). Основываясь на известных данных о механизме реакции $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ с карбоксамидами [118-120, 240-242], можно предположить схему образования соединения **42** (Схема 2.15).



(2.14)

По-видимому, на первой стадии образуются неустойчивые промежуточные продукты N-силилирования (**A**), аналогичные промежуточные продукты наблюдались при низкотемпературном ЯМР мониторинге реакции пересилилирования [240]. Соединение (**A**) продукт может либо существовать в равновесии с интермедиатом **B** вследствие амидо-имидатной таутомерии, либо в результате внутримолекулярного алкилирования образовывать соединение **C**.



(2.15)

(O-Si) Хелатный продукт **D** может образоваться как в результате перегруппировки в интермедиате **C**, так и внутримолекулярного N-алкилирования O-силилированного интермедиата **B**, с последующей миграцией атома хлора к атому кремния. Повышенная реакционная способность связи Si-Cl характерна для соединений гипервалентного кремния, вследствие чего протекает внутримолекулярная циклизация соединения **D** с образованием гетероцикла **42**. В результате прямого силилирования N-(2-гидроксифенил)ацетамида хлорметил(диметил)хлорсиланом в присутствии триэтиламина был выделен продукт в виде бесцветной жидкости, быстро приобретающей на воздухе бурую окраску. Согласно данным ЯМР спектроскопии полученный продукт является смесью гетероцикла **42** (35%), 2-метилбензоксазола (38%) и 1,3-бис(хлорметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (27%). Известно, что под действием кислот N-(2-гидроксифенил)ацетамид образует 2-метилбензоксазол [233, 243]. В условиях реакции в результате частичного гидролиза исходного хлорметил(диметил)хлорсилана либо влагой воздуха, либо следами воды, адсорбированной N-(2-гидроксифенил)ацетамидом может выделяться хлористый водород, что и приводит к образованию 2-метилбензоксазола. Соединение **42** сохраняет свои спектральные характеристики после 10 месяцев хранения в запаянной ампуле, что говорит о его высокой стабильности.

Химические сдвиги Si-Me групп в спектре ЯМР ^1H соединения **42** сходны с аналогичными сдвигами для 2,2,4-триметил-1-окса-4-аза-2-сила-[6,7]-бензоциклогептан-5-она [244]. Однако в спектре соединения **42** наблюдается сильное уширение сигналов протонов метиленовой группы, что можно объяснить как конформационной изомерией соединения, так и затрудненным вращением амидного фрагмента относительно связи C-N. Структура циклического производного салициламида [244] является жесткой и исключает подобное вращение, поэтому в спектре ЯМР ^1H 2,2,4-триметил-

1-окса-4-аза-2-сила-[6,7]-бензоциклогептан-5-она отсутствует уширение сигналов протонов метиленовой группы. Повышение температуры позволило определить усредненное для двух ротамеров **42** значение химического сдвига протонов метиленовой группы (Рис. 24). Следует отметить, что подобное уширение метиленовых протонов наблюдали в N-ацилиндолинах [245].

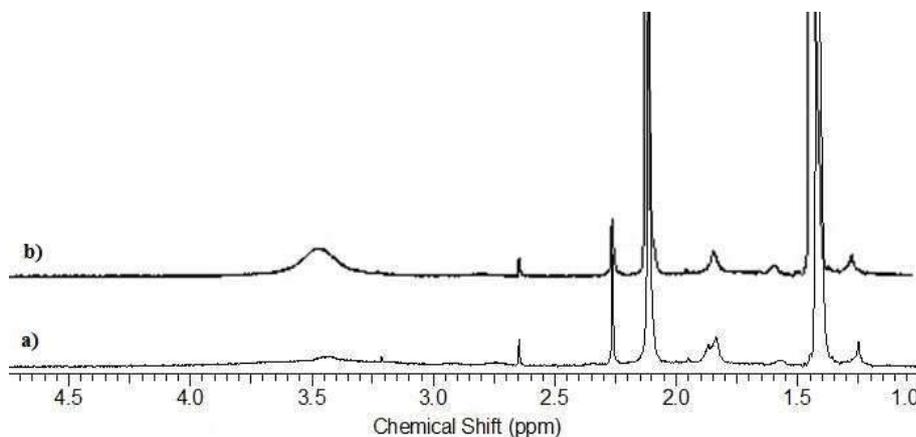


Рис. 24. Фрагмент ^1H ЯМР спектра соединения **42** при 295°K (a) и 325°K (b)

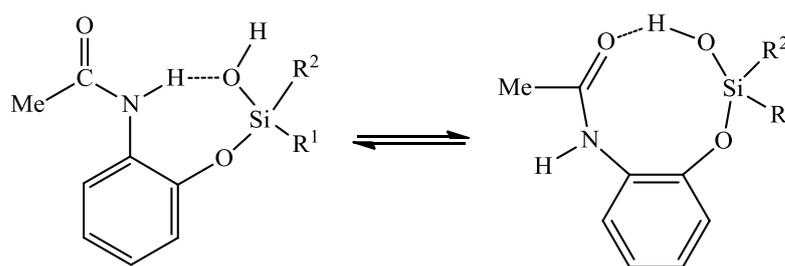
При возгонке в вакууме соединения **42** образовались крупные прозрачные кристаллы, что позволило подтвердить его строение методом рентгеноструктурного анализа. Условия эксперимента по установлению строения, результаты уточнения структуры и основные кристаллографические параметры приведены в Разделе 3.2. Основные геометрические характеристики молекул соединения **42** указаны в Табл. 2.19. К сожалению, в литературе отсутствуют данные о структурных аналогах данного соединения. Мы нашли информацию лишь по одной структуре, содержащей бициклический 2,2-диметил-1,2,3,4-тетрагидро-2-бензасилиновый фрагмент [246] и несколько примеров соединений с 2,2-диметил-1,2,3,4-тетрагидро-2-бензосилиновым фрагментом [247-249]. Во всех этих соединениях наблюдается искажение гетероцикла, причем угол Si-O-C, описывающий деформацию гетероцикла в соединении **42** составляет 124.67° , в то время как углы Si-C-C в бензасилиновом и бензосилиновых аналогах составляют 107.85 - 110.57° . Очевидно, что атом кислорода оказывает существенный вклад на деформацию гетероцикла в соединении **42**.

Длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле 4-ацетил-2,2-диметил-3,4-дигидро-2Н-1,4,2-бензоксазасилина **42**

Bond	<i>l</i> , Å	Angle	φ, °	Angle	θ, °
Si1-O1	1.6871(8)	O1-Si1-C6	108.43(5)	C6-Si1-O1-C2	-118.71(9)
Si1-C1	1.8468(12)	C6-Si1-C1	113.36(6)	C7-Si1-O1-C2	1.68(9)
O1-C2	1.3609(12)	C6-Si1-C7	114.18(5)	Si1-O1-C2-C10	-25.21(13)
N1-C8	1.3690(13)	C2-O1-Si1	124.66(7)	C10-N1-C7-Si1	-65.74(9)
N1-C7	1.4832(12)	C8-N1-C7	119.39(8)	C6-Si1-C7-N1	155.46(7)
Si1-C6	1.8442(11)	C10-N1-C7	114.68(8)	C1-Si1-O1-C2	119.22(9)
Si1-C7	1.8739(10)	O1-Si1-C1	106.07(5)	Si1-O1-C2-C3	154.72(8)
O2-C8	1.2299(12)	O1-Si1-C7	101.17(4)	O1-C2-C3-C4	179.96(9)

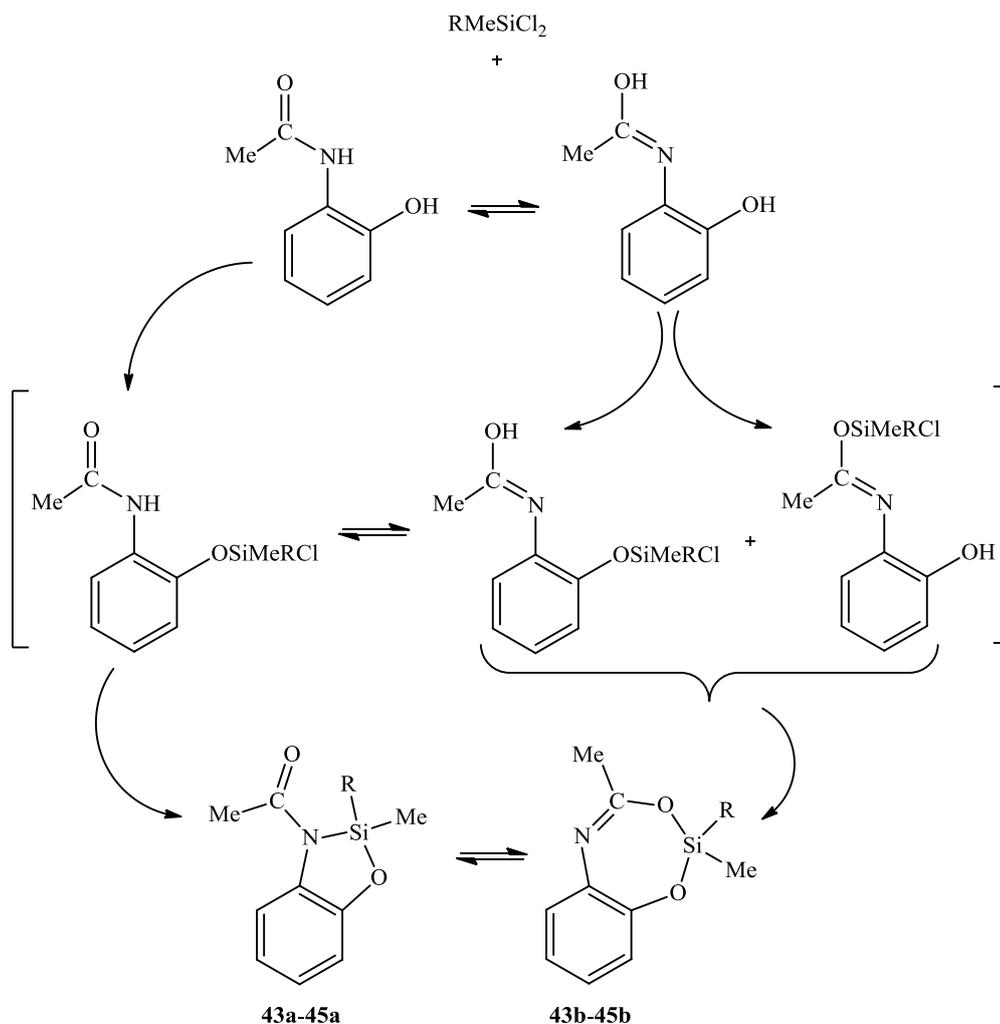
2.2.3.3. Изучение строения продуктов взаимодействия N-(2-гидроксифенил)ацетамида с метилорганилдихлорсиланами

Мы ожидали, что взаимодействие N-(2-гидроксифенил)ацетамида с диорганилдихлорсиланами приведет к образованию пятичленных циклических производных, содержащих связь Si-N, гетеролитический разрыв которой под действием различных реагентов позволит получить ряд полифункциональных силанов, в том числе и силанолов. Можно предположить стабилизацию таких силанолов внутримолекулярными водородными связями (Схема 2.16).



(2.16)

N-(2-Гидроксифенил)ацетамид реагирует с метилорганилдихлорсиланами $RMeSiCl_2$ ($R = Me, Vinyl, Ph$) в среде бензола в присутствии Et_3N как акцептора хлороводорода с образованием соединений **43-45** (Схема 2.17).



R = Me (43), Vinyl (44), Ph (45)

(2.17)

Эти соединения выделены вакуумной перегонкой в виде вязких жидкостей и, согласно данным ЯМР и ИК спектроскопии, являются смесью изомеров – соответствующих амидов **43a-45a** и имидатов **43b-45b**. Существование изомеров может быть обусловлено результатом амидо-имидатной таутомерии уже образовавшихся соединений **43-45** 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 2.17). Следует отметить, что амидо-имидатная таутомерия в ряду органических анилидов кислот существует, и была изучена спектральными и квантово-химическими методами [250, 251].

Кристаллы соединения **43a**, пригодные для рентгеноструктурного анализа были получены охлаждением **43** в жидком азоте, которое привело к спонтанной кристаллизации. Условия эксперимента по установлению строения, результаты уточнения структуры и основные кристаллографические параметры приведены в Разделе 3.2. Основные геометрические характеристики молекул соединения **43a** указаны в Табл. 2.20.

Таблица 2.20

Длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле 3-ацетил-2,2-диметил-2,3-дигидро-1,3,2-бензоксазасилола **43a**

Связь	<i>l</i> , Å	Угол	φ , °	Угол	θ , °
Si1-O2	1.687(2)	O2-Si1-N1	91.77(11)	N1-Si1-O2-C9	-3.4(2)
Si1-N1	1.781(2)	N1-Si1-C7	114.28(13)	C8-Si1-O2-C9	-120.7(2)
Si1-C7	1.835(3)	N1-Si1-C8	114.80(14)	C7-Si1-O2-C9	113.2(2)
Si1-C8	1.843(3)	O4-Si2-N2	91.71(11)	O2-Si1-N1-C4	2.4(2)
Si2-O4	1.689(2)	N2-Si2-C19	116.12(14)	O2-Si1-N1-C5	179.4(2)
Si2-N2	1.783(2)	N2-Si2-C20	114.19(14)	C7-Si1-N1-C4	-110.5(2)
Si2-C19	1.833(3)	O2-Si1-C7	109.97(13)	C7-Si1-N1-C5	66.5(2)
Si2-C20	1.841(3)	O2-Si1-C8	110.07(14)	Si1-O2-C9-C4	3.6(3)
O1-C5	1.226(3)	C7-Si1-C8	113.73(15)	Si1-O2-C9-C10	-177.3(2)
O2-C9	1.374(3)	O4-Si2-C19	107.60(13)	Si1-N1-C4-C3	-179.5(3)
O3-C12	1.232(4)	O4-Si2-C20	110.90(14)	Si1-N1-C4-C9	-0.8(3)
O4-C17	1.373(3)	C19-Si2-C20	113.82(16)	Si1-N1-C5-O1	1.6(3)
N1-C5	1.368(4)	Si1-O2-C9	112.2(2)	Si1-N1-C5-C6	-178.3(2)
N1-C4	1.420(4)	Si1-N1-C4	110.3(2)	N2-Si2-O4-C17	-2.5(2)
N2-C12	1.365(4)	Si1-N1-C5	117.3(2)	C19-Si2-O4-C17	115.7(2)
N2-C13	1.420(4)	C4-N1-C5	132.3(2)	C20-Si2-O4-C17	-119.3(2)

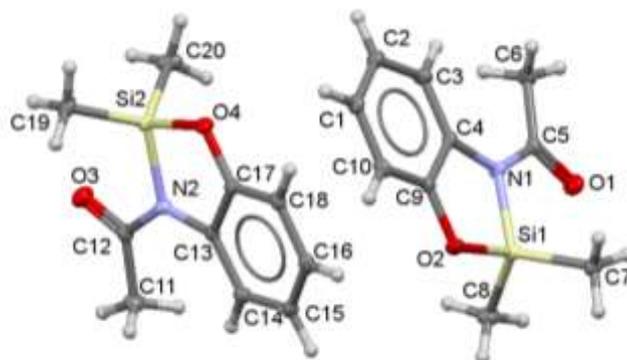


Рис. 25. Две молекулы в элементарной ячейке соединения **43a**

По данным РСА, в независимой части ячейки находятся две молекулы (Рис. 25), геометрическими параметрами которых различны. Эти отличия невелики для длин связей Si-N, Si-O, N-C, O-C и C-C и составляют около 0.002-0.003 Å (Табл. 2.20). Основное различие касается длины связи C=O, для одной молекулы эта величина составляет 1.226 Å, а для второй 1.232 Å. По-видимому, такое различие связано с невалентным взаимодействием НЭП атома кислорода карбонильной группы с атомами водородов метильных групп соседних молекул. В молекуле с $l_{C=O} = 1.226 \text{ Å}$ наблюдается лишь один короткий контакт C=O...H-C, длина которого составляет 2.370 Å (Рисунок 26а). В молекуле с $l_{C=O} = 1.232 \text{ Å}$ существует два коротких контакта C=O...H-C с длинами 2.591 и 2.700 Å соответственно (Рисунок 26б).

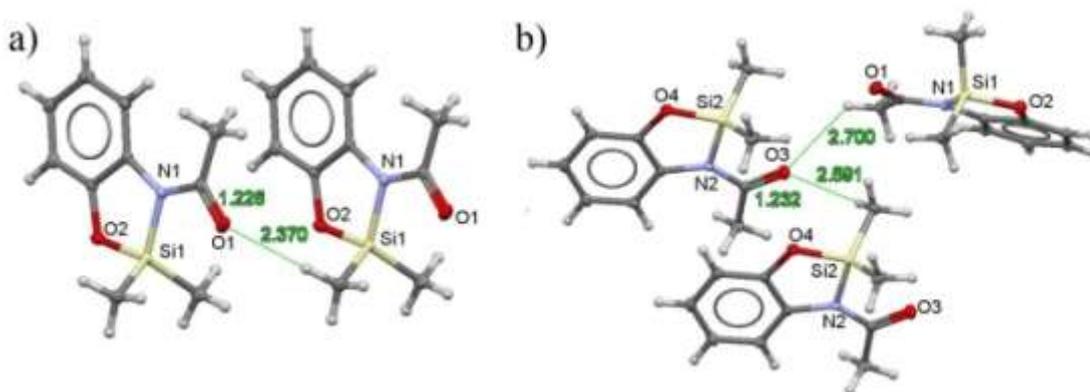


Рис. 26. Короткие контакты в молекулах соединения **43а**

В Кембриджском банке рентгеноструктурных данных близких структурных аналогов соединения **43а** не зарегистрировано. Однако мы провели сравнение основных длин связей соединения **43а**, N-(2-(триметилсилилокси)-фенил)ацетамида **40** и (2,2-диметилбензо[d][1,3,2]оксазасилол-3(2H)-ил)(1-метил-1H-имидазол-2-ил)метанола, содержащего бензоксазасилольный фрагмент с внутримолекулярной координационной связью N→Si [206] (Табл. 2.21).

Таблица 2.21

Длины некоторых связей в молекулах 3-ацетил-2,2-диметил-2,3-дигидро-1,3,2-бензоксазасилола **43a**, N-(2-(триметилсилилокси)фенил)-ацетамида **40** и (2,2-диметилбензо[d][1,3,2]оксазасилол-3(2H)-ил)(1-метил-1H-имидазол-2-ил)метанона

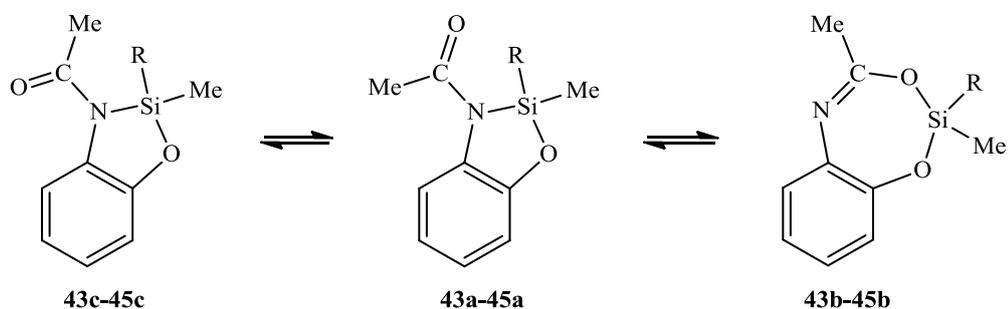
Связь	43a		40	
	$l_{\text{exp.}}, \text{Å}$	$l_{\text{calc.}}, \text{Å}$	$l_{\text{exp.}}, \text{Å}$	$l_{\text{exp.}}, \text{Å}$
C=O	1.232(1.226)	1.230	1.233	1.227
C-N	1.365 (1.368)		1.355	1.364
Si-O	1.689 (1.687)	1.709	1.678	1.774
Si-N	1.783 (1.781)			1.838
Si-Me	1.833 (1.835)		1.850	1.866
	1.841 (1.843)		1.857	1.865
			1.861	
N-C _{Ar.}	1.420 (1.420)		1.417	1.410
O-C _{Ar.}	1.374 (1.373)		1.375	1.346
Me-C	1.498 (1.499)		1.508	
O→Si	2.777 (2.782)	2.784		

Значение длин связей C=O, N-C_{Ar.} и O-C_{Ar.} в соединениях **43a** и **40** близки. Однако замыкание гетероцикла привело к значительному укорочению длин связей Si-Me и Me-C(O) в соединении **43a** по сравнению с соединением **40** (на $\sim 0.02 \text{ Å}$ и $\sim 0.01 \text{ Å}$, соответственно) и удлинению связей Si-O и C-N (на 0.011 Å и 0.01 Å , соответственно). Сравнение **43a** и пентакоординированного производного имидазола [215] показывает, что значение длин связей амидного фрагмента (C=O и C-N) почти идентичны, однако валентные связи атома кремния значительно увеличиваются при вовлечении атома кремния в координационное взаимодействие (на $0.1 - 0.3 \text{ Å}$). Геометрические характеристики соединения **43a** определенные методом

DFT близки к их экспериментальным значениям. Следует отметить, что как экспериментальное (2.777 Å и 2.782 Å – для двух независимых молекул соответственно), так и рассчитанное (2.784 Å) значения расстояния между кислородом карбонильной группы и атомом кремния существенно меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов. По-видимому, причиной этого являются стерические эффекты кристаллической упаковки, а не координационное взаимодействие C=O→Si, так как химический сдвиг атома кремния в спектрах ЯМР ^{29}Si лежит в области, характерной для соединений тетракоординированного кремния.

2.2.3.4. Изучение соединения **43** методами квантовой химии и FTIR спектроскопии*

Как и в большинстве N-силилированных анилидов [163], в соединениях **43-45** может существовать амидо-имидатная таутомерия **43a-45a**⇌**43b-45b**, а для амидных изомеров возможно конформационное равновесие **43a-45a**⇌**43c-45c** между *цис*- и *транс*-изомерам (Схема 2.18).



(2.18)

Для определения наиболее стабильных изомеров было выполнено квантово-химическое исследование соединения **43** с использованием метода DFT на уровне теории B3LYP/6-311+G(d,p) (Табл. 2.22). Минимумы на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) имеют два его изомера – амид **43a** и имидат **43b** и конформер амида **43c** с *транс*-расположением связей C=O и N–Si. Молекула амида **43a** является наиболее стабильной, а энергия

* Работа выполнена совместно с Н. Н. Чипаниной и Л. П. Ознобихиной

образования молекул **43b** и **43c** выше на 2.21 и 2.50 ккал/моль, соответственно.

Таблица 2.22

Полная (E_t , а.е.) и относительная (ΔE , ккал/моль) энергия, дипольные моменты μ , D и частоты колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$, cm^{-1} молекул **43(a-c)**

Молекула	$-E_t$	$-E(\text{ZPE})^a$	$\Delta E(\text{ZPE})^a$	μ	ν	
					calc. ^b	FTIR ^c
43a	883.891874	883.679748	0	1.16	1682	1649 vs $\nu \text{C}=\text{O}$
43b	883.888350	883.676440	2.21	2.54	1721	1674 m $\nu \text{C}=\text{N}$
43c	883.887891	883.675801	2.50	4.15	1731	1691 m $\nu \text{C}=\text{O}$

^a Значения с коррекцией на нулевую точку; ^b расчетные значения частот без учета шкалирующего фактора; ^c в гептане

Свободная энергия активации таутомерного перехода **43a** \rightarrow **43b** ΔG^\ddagger_{298} составляет 24.56 ккал/моль. Для конформационного перехода **43a** \rightarrow **43c** она значительно ниже (14.41 ккал/моль), а различие в дипольных моментах конформеров **43a** (μ 1.16 D) и **43c** (μ 4.15 D) создает условия для смещения равновесия в зависимости от полярности растворителя и повышения содержания одного из конформеров. Вычисленные частоты валентных колебаний карбонильной и имидатной групп в молекулах **43a**, **43b** и **43c** существенно различаются (Табл. 2.22). Эти результаты показали возможность экспериментального изучения изомерии соединения **43** методом FTIR спектроскопии. Поэтому с целью выяснения влияния фазового состояния вещества, полярности среды и влияния температуры на содержание молекул **43a**, **43b** и **43c** в равновесной смеси были записаны и анализированы ИК спектры соединения **43** в различных условиях (Рис. 27).

В ИК спектре жидкого соединения **43** в области 1600-1700 cm^{-1} наблюдается интенсивная широкая полоса с выраженным максимумом при 1669 cm^{-1} и плечами при 1642 и 1695 cm^{-1} . В спектре его раствора в гептане эта полоса является триплетной с разделением компонент.

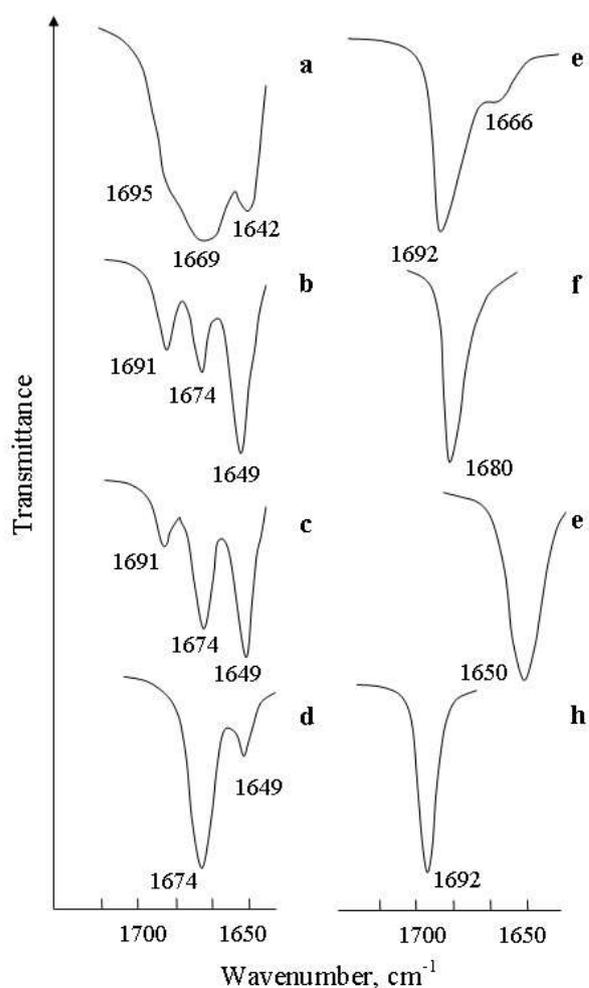


Рис. 27. Фрагмент FTIR спектра соединения **43** в диапазоне длин волн 1750-1600 cm^{-1} . **a** – жидкое вещество в тонком слое; растворы в гептане: **b** – при 298 К, **c** – при 219 К, **d** – при 153 К; растворы в CH_2Cl_2 : **e** – при 298 К, **f** – при 141 К; **g** – кристаллическая форма в KBr; **h** – раствор кристаллической формы в CH_2Cl_2 .

Их максимумы находятся в соответствии с вычисленными частотами $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$ у молекул **43a**, **43b** и **43c** (Табл. 2.22). Отсюда следует, что в растворе гептана соединение **43** существует в виде смеси трех изомеров. Низкочастотный 1649 и высокочастотный 1691 cm^{-1} максимумы обусловлены колебаниями $\nu(\text{C}=\text{O})$ конформеров амида **43a** и **43c**, соответственно, а максимум с промежуточной частотой 1674 cm^{-1} колебанием $\nu(\text{C}=\text{N})$ имидата **43b**. Понижение температуры раствора до 153 К приводит к одновременному понижению интенсивности обеих полос $\nu(\text{C}=\text{O})$, и, следовательно, уменьшению доли конформеров амида в растворе и к повышению интенсивности полосы $\nu(\text{C}=\text{N})$, вызванного увеличением содержания имидата.

В спектре раствора этого соединения в полярном CH_2Cl_2 наблюдается дублетная полоса с интенсивной компонентой $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1692 cm^{-1} конформера амида **43c** и плечом при 1666 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{N})$ имидата **43b**. В результате понижения температуры раствора до температуры замерзания (141 К) низкочастотное плечо имидата **43b** в спектре исчезает, и остается только полоса амида **43c** при 1680 cm^{-1} , частота которой понижена по

сравнению с раствором при комнатной температуре. В спектре кристаллического соединения **43** интенсивная полоса колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ имеет максимум при 1650 см^{-1} , и соответствует конформеру **43a**. В спектре его раствора в CH_2Cl_2 , наблюдается одиночная полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1692 см^{-1} обусловленная наличием конформера **43c**. Таким образом, согласно данным ИК-спектроскопии, между тремя изомерами соединения **43** (**43a**, **43b** и **43c**) происходят динамические процессы со смещением равновесия, которое зависит от фазового состояния вещества, полярности среды и температуры. Все изомеры присутствуют в растворе соединения в неполярном растворителе и виде чистой жидкости, диэлектрическая проницаемость которой по-видимому не на много выше, чем у гептана. Однако в растворе гептана при комнатной температуре преобладает амид **43a** с низким дипольным моментом (μ 1.16 D), а при низкой температуре этого раствора и в чистой жидкости – имидат **43b**. В кристаллическом состоянии соединение **43** существует в форме амидного конформера **43a**, а в полярном растворителе (CH_2Cl_2) этот конформер полностью переходит в конформер **43c**, обладающий более высоким дипольным моментом 4.15 D. При растворении жидкого соединения **43** в CH_2Cl_2 конформер амида **3a** также полностью переходит в конформер **43c** и небольшая доля соединения существует в виде имидата **43b**.

2.2.3.5. Изучение соединений **43-45** методом ЯМР спектроскопии

Строение соединений **43-45** в растворе дейтерохлороформа было изучено методом мультаядерной спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si . Спектры ЯМР ^1H образцов соединений **43-45**, зарегистрированные непосредственно после перегонки реакционной смеси содержат два набора сигналов, принадлежащих амидным **43a-45a** и имидатным **43b-45b** изомерам. Так, в спектре ЯМР ^1H к амидному изомеру **43a** относятся уширенные сигналы $\delta = 0.61$ м. д. и 2.37 м.д. (SiMe_2 и $\text{MeC}(\text{O})$ групп, соответственно), а к

имидату **43b** сигналы $\delta = 0.34$ м. д. 2.20 м. д. SiMe₂ и MeC(O) групп, соответственно) (Рис. 28). Сигналы $\delta = 0.30$ м. д. и 2.09 м. д. (SiMe₂ и MeC(O) групп, соответственно) принадлежат силанолу. Следует отметить, что вследствие высокой склонности к гидролизу соединений **43-45** спектры их образцов всегда содержат сигналы соответствующих силанолов, содержание которых зависит от условий, при которых была отобрана проба (влажность воздуха, время контакта образца с атмосферной влагой). В большинстве случаев мольная доля силанола в образцах составляет 5-10%. Заторможенное вращение ацетильной группы вокруг связи C-N приводит к существованию цис-транс конформеров амида и, как следствие, к уширению сигналов амидного изомера. Напротив, существование жесткого 7-членного цикла в структуре имидата исключает существования конформеров, и его сигналы в спектрах ЯМР ¹H не уширены.

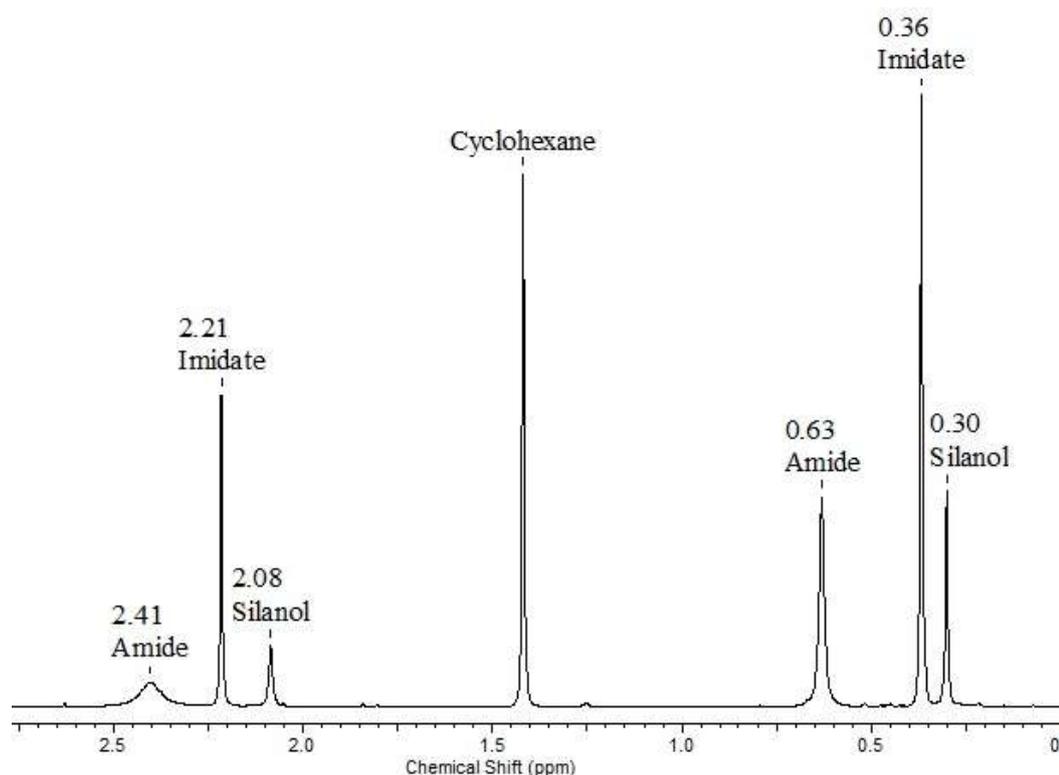


Рис. 28. ¹H ЯМР спектр соединения **43**

Соотношение интегральных интенсивностей сигналов в спектрах ЯМР ¹H свидетельствует о преобладании имидатного изомера **43b** в продукте

реакции, непосредственно после его выделения перегонкой (Рис. 29а). Через сутки содержание амида **43a** в этом же образце увеличивается, а содержание имидата **43b** уменьшается (Рис. 29б). Охлаждение свежеперегнанного

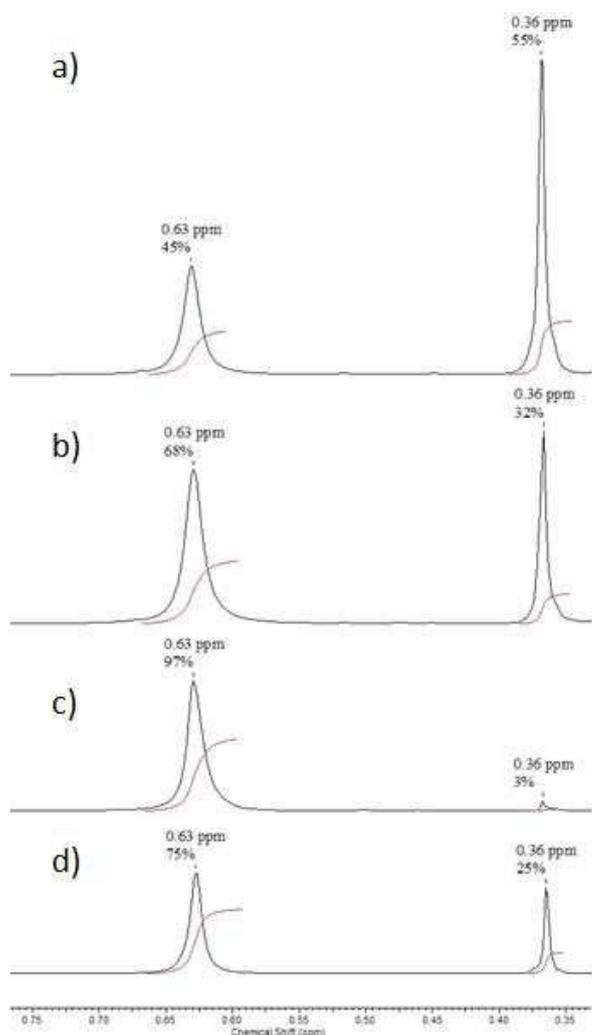


Рис. 29. Область сигналов MeSi-групп в спектре ЯМР ^1H соединения **43**: а) свежевыделенный продукт; б) спустя сутки; в) после кристаллизации; д) вещество после плавления и нагревания до $T=120^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением до комнатной температуры.

образца соединения **43** в жидком азоте привело к его быстрой кристаллизации и образованию желтоватой кристаллической массы. Согласно данным ЯМР ^1H спектроскопии это вещество является амидом **43a**, содержание имидата **43b** не превышает 3% (Рис. 29с). При расплавлении и нагревании полученных кристаллов до 120°C с последующим охлаждением до комнатной температуры доля имидатного изомера **43b** вновь увеличилась и составила около 25% (Рис. 29д). В свежеперегнанном соединении **44** содержание амидного изомера несколько выше, соотношение изомеров **44a** : **44b** составляет 53:47 (Рис. 30а). При длительном хранении при комнатной или при пониженной температуре (-16°C , 12 дней) вследствие внутри-молекулярной перегруппировки содержание амида возрастает и достигает 87-89% (Рис. 30б,с).

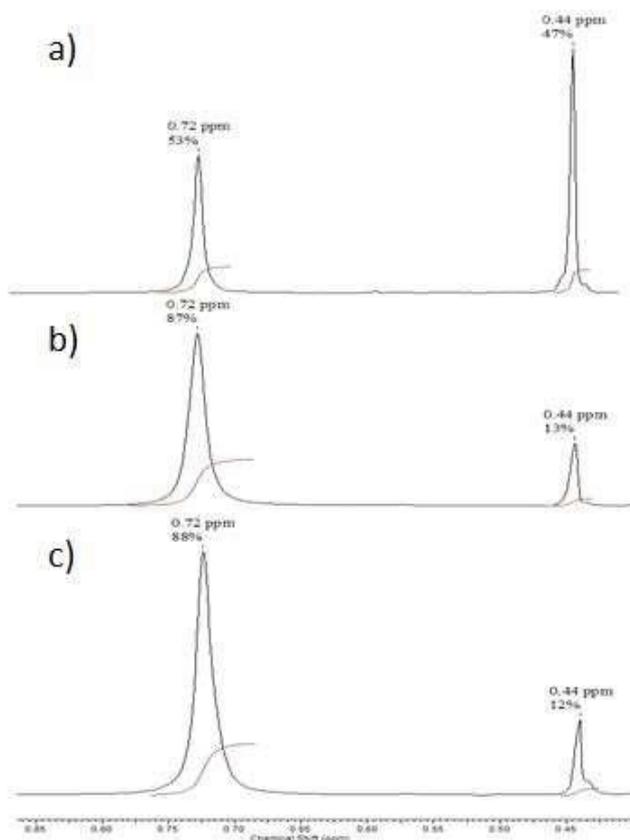


Рис. 30. Область сигналов MeSi-групп в спектре ЯМР ^1H соединения **44**: а) свежевыделенный продукт; б) спустя двое суток; с) после продолжительного выдерживания при $T = -16^\circ\text{C}$.

В соединении **45** доля амидного изомера **45a** значительно выше имидатного изомера **45b** уже в свежеперегнанном образце, соотношение **45a**: **45b** составляет 77:23 (Рис. 31а). При длительном охлаждении содержание амида **45a** увеличивается до 90% (Рис. 31б). В таблицах 2.23 и 2.24 приведены значения характерных химических сдвигов сигналов ЯМР в соединениях **43-45(a-b)** на ядрах ^1H и ^{13}C соответственно.

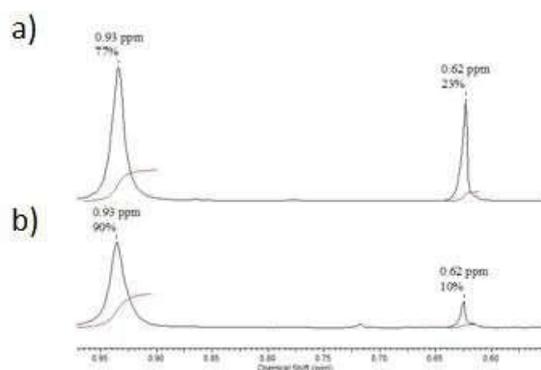


Рисунок 31. Область сигналов MeSi-групп в спектре ЯМР ^1H соединения **45**: а) свежевыделенный продукт; б) после продолжительного выдерживания при $T = -16^\circ\text{C}$.

Таблица 2.23.

Значения химических сдвигов протонов (δ) Si-Me групп в амидах **43a-45a** и имидатах **43b-45b** в спектрах ЯМР ^1H

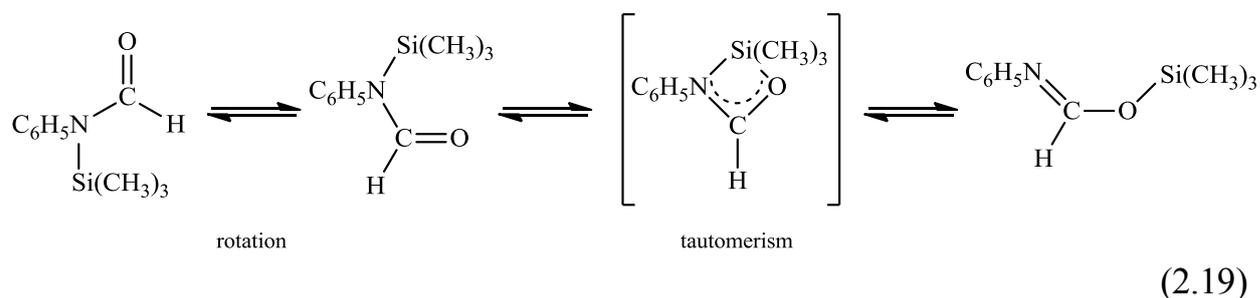
Соединение	Амид (a)		Имидат (b)	
	Si-Me	CH ₃ C(O)	Si-Me	CH ₃ C(O)
43	0,63	2,41	0,36	2,21
44	0,72	2,34	0,44	2,22
45	0,93	2,26	0,62	2,17

Таблица 2.24.

Значения химических сдвигов углеродов групп Si-Me и CH₃C(O) в амидах **43a-45a** и имидатах **43b-45b** в спектрах ЯМР ^{13}C

Соединение	Амид (a)			Имидат (b)		
	Si-CH ₃	CH ₃ C(O)	CH ₃ C=O	Si-CH ₃	CH ₃ C(O)	CH ₃ C=N
43	-0,3	25,3	168	-2,2	24,2	155,5
44	-2,5	25,6	-	-4,3	24,2	155,2
45	-2,6	25,8	163,8	-3,9	24,2	155,3

Вопрос о механизме амидо-имидатной перегруппировки в силилированных амидах неоднократно обсуждался в литературе [118-120, 160-164]. Так, например, Йодер полагает, что прочная связь Si-O обеспечивает существование имидатного таутомера, в то время как нижний барьер вращения определяется (*p-d*) π -связыванием в переходном состоянии и, на примере N-триметилсилилформанилида приводит следующую схему миграции триметилсилильной группы (Схема 2.19) [163].



Не исключено, что таутомерная перегруппировка в соединениях **43-45** протекает аналогично, как внутримолекулярный пуш-пульный процесс (Схема 2.20). Слабое координационное взаимодействие атома кремния с карбонильной группой в цис-изомере **43a-45a** может приводить к реорганизации молекулы по

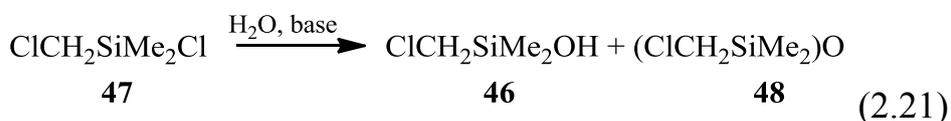
ваальсовых радиусов. Однако содержание имидатной формы повышается при повышении температуры, и этот факт ставит под сомнение определяющую роль слабого координационного взаимодействия $C=O \rightarrow Si$ на процесс перегруппировки. Как правило, степень координационного взаимодействия $C=O \rightarrow Si$ в нейтральных молекулах уменьшается при повышении температуры [119 и цит. там лит.]. По-видимому, механизм амидо-имидатной таутомерии в соединениях **43-45** более сложен и включает стадию раскрытия гетероцикла по связи Si-N (Схема 2.20). Расщепление этой связи могут катализировать следы силанола или воды в реакционной смеси (HX). В отличие от амида, перегруппировка имидата в амид протекает при понижении температуры и, вероятнее всего, реализуется внутримолекулярный пуш-пульный процесс.

2.3. Синтез силанолов

2.3.1. Синтез хлорметилдиметилсиланола $ClCH_2SiMe_2OH$ [254].

2.3.1.1. Гидролиз $ClCH_2SiMe_2Cl$

Хлорметилдиметилсиланол $ClCH_2SiMe_2OH$ **46** является удобным модельным соединением как для разработки методов синтеза силанолов с функциональной группой, так и для изучения реакционной способности α -галогенсиланолов. Согласно литературным данным, наиболее перспективным методом его синтеза является гидролиз хлорметил(диметил)хлорсилана $ClCH_2SiMe_2Cl$ в двухфазной системе Et_2O-H_2O (Схема 2.21) [41].



Используя этот метод мы наблюдали полную конверсию исходного силана **47** и образование смеси силанол **46** – силоксан **48** в соотношении 65 : 35 [254], которую не удалось разделить. По данным авторов работы [41] хлорметилдиметилсиланол **46** был получен с выходом 95%, однако в статье приведена только общая методика синтеза на примере 1,1,3,3,5,5,7,7,7-нонаметилтрисилоксан-1-ола. Описание экспериментальных подробностей

синтеза силанола **46** отсутствует, что, по видимому, и не позволило нам воспроизвести результат. Для увеличения выхода силанола **46** мы провели оптимизацию экспериментальных условий реакции гидролиза (Табл. 2.25).

Таблица 2.25

Влияние природы растворителя и основания, соотношения исходных реагентов, а также температуры и времени проведения реакции на соотношение продуктов реакции получения силанола **46** гидролизом **47**

№	Растворитель	Основание	H ₂ O, (экв.)	T, °C	Время, ч.	Соотношение 46/48 , %**	Конверсия 47 , %**
1*	H ₂ O-Et ₂ O	(NH ₄) ₂ CO ₃	Избыток	23	0.5	65/35	100
2	H ₂ O-Et ₂ O	(NH ₄) ₂ CO ₃		0	0.5	67/33	100
3	H ₂ O-Et ₂ O	(NH ₄) ₂ CO ₃		0	0.2	69/31	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
6	Et ₂ O	Et ₃ N	10	0	0.5	80/20	75
7	Et ₂ O	PhNH ₂	10	0	1.5	90/10	100
8	ТГФ	Et ₃ N	10	20	0.5	70/30	100
9	ТГФ	Et ₃ N	1	20	0.5	80/20	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
15	ТГФ	PhNMe ₂	1	0	0.1	95/5	96
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 работе [41]

** Конверсия определена по соотношению интегральных интенсивностей сигналов соединений **46** и **48** в спектрах ЯМР ¹H

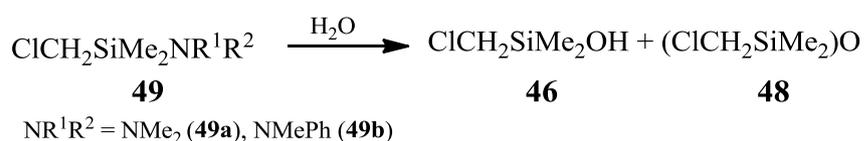
Во всех опытах нами была выделена смесь силанола **46** и силоксана **48**. Изменение условий реакции путем применения гомогенной среды, понижения температуры реакции и уменьшение количества воды до эквимольного по отношению к исходному силану **47** позволило увеличить

селективность процесса. При использовании триметиламина и как растворителя и как основания была получена смесь силанол-силоксан, содержащая 95% силанола **46**. Несмотря на экспериментальные сложности в работе с жидким триметиламином, применение этой методики является более эффективным и удобным: реакция протекает в гомогенной среде, количество исходных реагентов эквимольно, триметиламин легко удаляется из реакционной смеси и может быть сконденсирован и использован повторно.

Следует отметить, что в этих условиях мы не обнаружили образования четвертичных аммониевых солей - продуктов взаимодействия триметиламина с хлорметильной группой при атоме кремния. Силанол **46**, содержащий 5% примесь силоксана, может быть использован в органическом синтезе, ввиду относительной химической инертности силоксана.

2.3.1.2. Гидролиз ClCH₂SiMe₂NRR'

В качестве альтернативного метода синтеза силанола **46**, мы предлагаем использовать реакцию гидролиза N-(хлорметилдиметилсилил)диметиламина **49a** и N-(хлорметилдиметилсилил)-N-метиланилина **49b** (Схема 2.22).



(2.22)

Гидролиз проводили в среде ТГФ или MeCN, результаты оптимизации экспериментальных условий представлены в Табл. 2.26. Понижение температуры реакционной смеси, и уменьшение времени реакции позволяет повысить содержание силанола **46**, гидролиз соединения **49b** в ТГФ или ацетонитриле при температуре 5° С в течение 1 часа приводит к его полной конверсии с образованием смеси силанола **46** и силоксана **48**, в котором доля первого составляет 95 %. В тех же условиях гидролиз соединения **49a** приводит к образованию смеси силанол - силоксан в соотношении ~ 90:10

Таблица 2.26

Влияние природы растворителя, соотношения исходных реагентов, а также температуры и времени проведения реакции на соотношение продуктов реакции гидролиза N-(хлорметилдиметилсилил)аминов **49**.

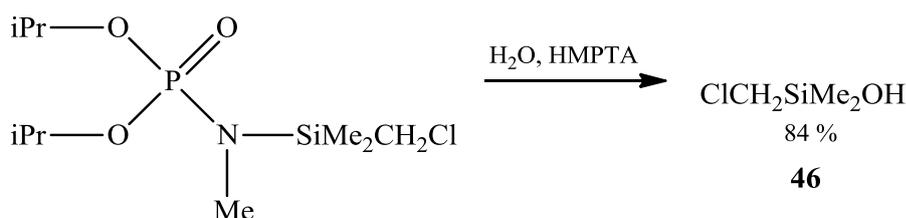
Реагент	Растворитель	H ₂ O, (экв.)	T, °C	Время, ч.	Соотношение 46/48 , %*	Конверсия 49 , %*
49a	ТГФ	10	25	2	68/32	100
49a	ТГФ	1	25	2	75/25	100
49a	ТГФ	1	0	2	85/15	100
49a	ТГФ	1	0	1	90/10	100
49a	ТГФ	1	5	0.5	95/5	100
49a	MeCN	1	0	1	91/9	92
49a	MeCN	1	0	2	87/13	100
49a	MeCN	1	5	1	90/10	100
49b	ТГФ	1	0	1.5	95/5	93
49b	ТГФ	1	5	1	95/5	100
49b	MeCN	1	0	1.5	95/5	94
49b	MeCN	1	5	1	95/5	100

* Конверсия определена по соотношению интегральных интенсивностей сигналов соединений **46** и **48** в спектрах ЯМР ¹H

По-видимому, более высокое содержание силоксана в этом случае можно объяснить тем, что в результате гидролиза соединения **49a** образуется диметиламин, а при гидролизе соединения **49b** N-метиланилин. Известно, что амины, как основания, катализируют реакции конденсации силанолов с образованием силоксанов [255]. По-видимому, более сильное основание - диметиламин приводит к более высокому содержанию силоксана при гидролизе соединения **49a** (рК диметиламина и N-метиланилина составляет 10.77 и 4.85, соответственно [256]). Однако диметиламин легче, чем N-метиланилин удаляется из реакционной смеси, что упрощает и ускоряет выделение конечных продуктов. Сокращение времени реакции до 30 минут для соединения **49a** позволило получить продукт с 95% содержанием силанола **46**. Применение ТГФ более предпочтительно, чем MeCN, так как более низкая температура кипения упрощает его удаление из реакционной смеси.

2.3.1.3. Гидролиз $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{O})(\text{O}-i\text{Pr})_2$

N-Силилированные амиды карбоновых кислот являются донорами силильной группы и эффективно силилируют спирты и другие гидроксилсодержащие соединения [257-259]. В отличие от N-(галогенметил)силилированных амидов карбоновых кислот, быстро перегруппировывающихся в (O-Si) хелатные гипервалентные соединения кремния при комнатной температуре [260, 261], N-[хлорметил(диметил)силлил]-N-метиламид диизопропилфосфорной кислоты стабилен даже в условиях перегонки [262]. Мы предположили, что в результате его гидролиза может быть выделен силанол **46**. И, действительно, его гидролиз эквимольным количеством воды в растворе ГМФТА привел к образованию силанола **46** (выход 84%, после перегонки) (Схема 2.23).



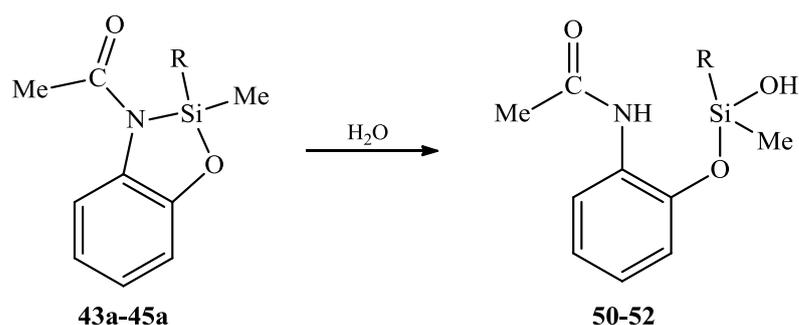
(2.23)

Этот метод синтеза силанола **46**, в отличие от описанных выше, позволяет получить продукт практически свободный от примеси силоксана **48**. Однако этот метод имеет ряд существенных ограничений, касающихся как трудозатрат на получение исходного амида фосфорной кислоты, так и стоимости соответствующих реактивов, по сравнению с коммерчески более доступными реагентами, применяемыми в ранее описанных методиках.

2.3.2. Получение силанолов и алкоксисиланов расщеплением связи Si-N в 1-[2,2-метилорганил-1,3,2-бензоксазасилол-3(2H)-ил]-1-этанонах **43-45**.

Соединения **43-45** гигроскопичны и легко гидролизуются влагой воздуха. Так, мягкий гидролиз амида **43a** на воздухе в тонком слое при

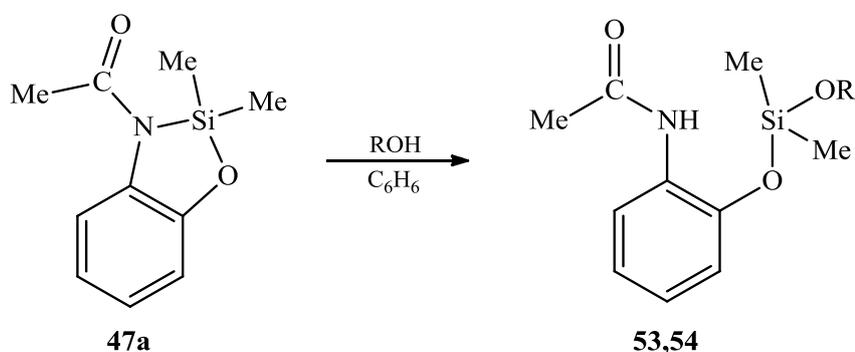
легком нагревании приводит к раскрытию гетероцикла по связи Si-N и образованию соответствующего силанола - N-[2-(гидроксидиметилсилил-окси)фенил]ацетамида **50** (Схема 2.24). Полученный силанол – белое порошкообразное вещество, растворимое в бензоле, хлороформе, ацетонитриле. К сожалению, получить кристаллы этого соединения для рентгеноструктурного анализа пока не удалось. Силанол **50** чрезвычайно гигроскопичен и при хранении на воздухе распадается на N-(2-гидроксифенил)ацетамид и неидентифицированные полисилоксаны. N-(2-{{Гидрокси(метил)винилсилил}окси}фенил)ацетамид **51** и N-(2-{{гидрокси(метил)фенилсилил}окси}фенил)ацетамид **52** в чистом виде выделить не удалось. Эти силанола идентифицированы нами спектральными методами как примеси при исследовании соединений **44** и **45**.



R = Me (**50**), Vinyl (**51**), Ph (**52**)

(2.24)

Соединение **43a** реагирует с метиловым и изопропиловым спиртами, с образованием соответствующих алкоксисиланов **53** и **54** (Схема 2.25).



R = Me (**53**), *i*-Pr (**54**)

(2.25)

Химические сдвиги протонов Si-Me групп в спектрах ЯМР ^1H соединений **50**, **53** и **54** (продукты взаимодействия соединения **47a** с влагой воздуха, метиловым и изопропиловым спиртами, соответственно) практически идентичны (~ 0.3 м. д.). В таблице 2.27 приведены значения химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{29}Si соединений **43-45 (a-b)**, **50-52**, а также разность значений химических сдвигов таутомеров и силанолов.

Таблица 2.27

Значения хим. сдвигов ядер кремния амидах **43a-45a** (δ_a , м.д.), имидатах **43b-45b** (δ_b , м.д.) и силанолах **50-52** (δ_s , м.д.) в спектрах ЯМР ^{29}Si , а также величина сильнополюного сдвига сигналов имидатов и силанолов относительно соответствующих амидов ($|\delta_b - \delta_a|$ и $|\delta_s - \delta_a|$, м.д.)

Соединение	δ_a	δ_b	δ_s	$ \delta_b - \delta_a $	$ \delta_s - \delta_a $
47	24	16,4	-10,1 (50)	7,6	34,1
48	7,4	0,1	-24,2 (51)	7,3	31,6
49	9	2,6	-23,7 (52)	6,4	32,7

Переход амида в имидатную форму сопровождается смещением сигнала в спектрах ЯМР ^{29}Si в сильное поле (~ 7 м. д.). Для силанола также характерно смещение сигнала в спектрах ЯМР ^{29}Si в сильное поле по сравнению с амидом. Для соединений, содержащих у атома кремния протоносодержащие группы (в частности, в силанолах) величина химического сдвига сигналов в спектрах ЯМР ^{29}Si зависит от донорной способности растворителя. Специфическая сольватация приводит к сильнополюному смещению сигнала в спектрах ЯМР ^{29}Si [263]. Установлена линейная зависимость величины смещения химического сдвига силанолов от донорного числа растворителя [263-265]. Поэтому, при замене растворителя CDCl_3 ($\text{DN}=4$) на DMCO ($\text{DN}=29.8$) [266] следует ожидать смещение сигнала силанола в сильное поле. И действительно, сигналы в спектрах ЯМР ^{29}Si соединений **50** и **52** в растворах DMSO-d_6 смещены в сильное поле по сравнению с таковыми в CDCl_3 (на 1,8 м. д. и 2.5 м. д., соответственно). Помимо сигналов этих силанолов в спектрах ЯМР присутствуют следы гидролиза этих соединений по связи $\text{Si-O-C}_{\text{Ar}}$: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ и $\text{PhMeSi}(\text{OH})_2$.

ГЛАВА 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Физические методы и исходные реагенты

ЯМР спектры получены на спектрометре «Bruker» DPX-400 (^1H – 400.13 МГц, ^{13}C – 100.58 МГц, ^{29}Si – 79.46 МГц) в растворах CDCl_3 и DMCO-d_6 , с применением гексаметилдисилоксана и циклогексана в качестве внутренних стандартов. ИК спектры записаны на приборах FTIR Varian 3100 и Bruker Vertex 70 в таблетках KBr , растворах CCl_4 , CH_2Cl_2 , гептана либо пленке. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре Bruker D8-Venture (MoK_α – излучение, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) с применением мультисканового метода (φ - и ω -сканы) SADABS. Для расчета рентгенограмм и уточнения параметров элементарных ячеек использовался программный пакет SHELX. Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra (колонка HP-1MS, $30000 \times 0.25\text{мм}$), квадрупольный масс-анализатор, электронная ионизация, энергия электронов 70 эВ, температура ионного источника – 250°C , диапазон детектируемых масс 35-500 Да. Квантовохимические расчеты выполнены с использованием программного комплекса Gaussian-09 [267].

Коммерческие диорганилдихлорсиланы подвергали дистилляции непосредственно перед применением. Бензол и толуол перегоняли согласно известным методикам [268] и хранили над молекулярными ситами 4А. Ацетонитрил перегоняли над P_2O_5 . Тетрагидрофуран, очищенный от перекисей, перегоняли над металлическим натрием в присутствии бензофенона. Триэтиламин, анилин, N-метиланилин и другие амины перед применением перегоняли. Сульфонамиды, карбоксамины и их производные, в том числе N-(2-гидроксифенил)ацетамид очищали перекристаллизацией.

**3.2. Экспериментальные данные РСА и основные кристаллографические параметры для соединений 24-
26, 44, 46 и 47а**

№	3	4	5	40	42	43а
Формула	C ₅ H ₁₃ NOSi	C ₅ H ₁₀ F ₃ NOSi	C ₁₀ H ₁₅ NOSi	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂ Si	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂ Si	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ Si
CCDC №	1033896	1034392	1034393	1436048	1412270	1412271
Температура, К	100	100	100	100	100	100
Крист. решетка	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
Простр. группа	P1 21/c	P1 21	P b c a	P b c a	P1 21/c	P1 21/c
Мол. масса	131.25	362.40	193.32	223.34	221.33	207.30
$\theta_{\min} / \theta_{\max}$	2.54 / 30.08	2.45 / 30.06	2.84 / 30.12	2.47 / 30.08	3.05 / 30.09	2.62 / 30.12
a, Å	19.2401(8)	8.3832(4)	8.8945(4)	9.1794(9)	14.0116(13)	5.6119(4)
b, Å	8.8784(3)	11.2440(5)	10.1705(4)	15.9177(14)	6.9391(6)	23.9787(18)
c, Å	9.9255(4)	9.9070(4)	24.3360(10)	16.5166(16)	13.3575(11)	15.5623(11)
β , °	103.9350(10)	97.0480(10)	90	90	117.749(3)	91.837(3)°
V, Å ³	1645.59	926.784	2201.47	2413.3(4)	1149.36(18)	2093.1(3)
Z	8	2	8	8	4	8
D _{рас.} , г/см ³	1.060	1.327	1.167	1.229	1.279	1.316
Всего отражений	48386	33174	128892	67276	46115	65391
Независ. отражений	4819	5411	3241	3541	3367	6128
Число уточненных парам.	154	255	121	140	139	259
R ₁ , %	3.56	3.00	3.85	3.73	3.41	6.29
Rw	0.0497	0.0354	0.0616	0.0507	0.0393	0.0844
Goodness-of-fit on F ²	1.038	1.050	1.026	1.098	1.061	1.064
($\Delta\rho$) _{max} , и ($\Delta\rho$) _{min} , e/Å ³	0.324, -0.257	0.571, -0.485	0.425, -0.302	0.409 и -0.429	0.370 и -0.344	0.441 и -0.391
Весовое уточнение по F ² [P=(F _o ² +2F _c ²)/3]	w=1/[\sigma ² (F _o ²)+(0.0592P) ² +0.3131P]	w=1/[\sigma ² (F _o ²)+(0.0648P) ² +0.2094P]	w=1/[\sigma ² (F _o ²)+(0.0392P) ² +1.1339P]	w=1/[\sigma ² (F _o ²)+(0.0449P) ² +1.1507P]	w=1/[\sigma ² (F _o ²)+(0.0491P) ² +0.4845P]	w=1/[\sigma ² (F _o ²)+(0.1000P) ² +6.6107P]

3.3. Синтез N-триметилсилиламинов $RC(O)NHSiMe_3$ ($R = Me, CF_3, Ph$).

N-Триметилсилилацетамид (3). В круглодонную колбу емкостью 50 мл, снабженную термометром и обратным холодильником поместили 4.6 г (78 ммоль) ацетамида и 6.3 г (40 ммоль) гексаметилдисилазана, далее реакционную смесь перемешивали при кипячении до прекращения выделения аммиака. Реакционную смесь перегоняли в вакууме с небольшим нагревом холодильника для предотвращения кристаллизации в нем N-триметилсилилацетамида. После перегонки получили 8.9 г (87%) соединения **3**. $T_{кип} = 85-87\text{ }^\circ\text{C}/20\text{ мм. рт. ст.}$ Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 0.23 с (9H, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{Si}$), 2.0 с (3H, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{C})$), 5.0 уш. с (NH). Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 , δ , м.д.: -0.83 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{Si}$), 25.2 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{C}$), 176 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$).

N-триметилсилилтрифторацетамид (4). В круглодонную колбу внесли 6.7 г (41 ммоль) гексаметилдисилазана, затем установили колбу на водяную баню с холодной ($\sim 6\text{ }^\circ\text{C}$) водой и при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 20 минут прибавили 8.7 г (41 ммоль) трифторуксусного ангидрида. Реакционную смесь нагревали при температуре $40-60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 часов. Перегонкой при атмосферном давлении получили две фракции. Первая фракция с $T_{кип} = 87-90\text{ }^\circ\text{C}$ – триметилсилиловый эфир трифторуксусной кислоты **4a** массой 7.25 г ($\sim 95\%$). Вторая фракция – N-триметилсилилтрифторацетамид **4** $T_{кип} = 142-144\text{ }^\circ\text{C}$ с массой 7.22 г (95%). Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 0.32 с (9H, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{Si}$), 5.7 уш. с (NH). Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 , δ , м.д.: -1.16 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{Si}$), 116 ($\underline{\text{C}}\text{F}_3$, $J\ 320.2\text{ Гц}$), 161.6 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$).

N-Триметилсилилбензамид (5). В круглодонную колбу емкостью 50 мл, снабженную термометром и обратным холодильником поместили 1.53 г (12.5 ммоль) бензамида и 1.1 г (7 ммоль) гексаметилдисилазана, далее реакционную смесь перемешивали при кипячении до прекращения выделения аммиака. При попытке отобрать из жидкой реакционной смеси пробу, почти весь объем смеси закристаллизовался. Кристаллы были возогнаны под вакуумом 2 мм. рт. ст. при температуре порядка $80\text{ }^\circ\text{C}$. Получили 2.2 г (91%) соединения **5**. $T_{возг} \sim 80\text{ }^\circ\text{C}/2$

мм. рт. ст. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 0.34 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 5.74 уш. с (NH), 7.4-7.8 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 , δ , м.д.: -0.67 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 127.2 (C_o), 128.5 (C_m), 131.6 (C_p), 135 (C_i), 172 ($\text{C}=\text{O}$).

3.4. Синтез N-триметилсилилсульфонамидов $\text{RSO}_2\text{NHSiMe}_3$ (R = Me, CF_3 , Ph).

Общая методика получения на примере синтеза N-триметилсилилметансульфонамида **9**. В круглодонную колбу емкостью 50 мл, снабженную термометром и обратным холодильником поместили 2 г (21 ммоль) метансульфонамида и 10 мл (80 ммоль) гексаметилдисилазана, далее реакционную смесь перемешивали при кипячении до прекращения выделения аммиака. Под вакуумом удаляли остаток гексаметилдисилазана. Сухой остаток перекристаллизовывали из гексана. Выделили 3.25 г (92%) N-триметилсилилметансульфонамид. Вещество описано ранее в работе [197].

N-Триметилсилилметансульфонамид 9. $T_{\text{пл}} = 68-70$ °C. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 0.30 с (3H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 3.0 с (3H, (CH_3S)), 4.72 уш. с (NH). Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 , δ , м.д.: 0.16 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 44.46 (CH_3S).

N-Триметилсилилтрифламид 10. Получен аналогично из 3 г (20 ммоль) трифторметансульфонамида и 10 мл (80 ммоль) гексаметилдисилазана. Выделили 4.16 г (94%) продукта **10**. $T_{\text{кип}} = 84$ °C/ 11 мм. рт. ст. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 0.37 с (3H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 4.73 уш. с (NH). Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 , δ , м.д.: 0.07 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 119.50 (CF_3 , J 320.2 Гц).

N-Триметилсилилбензолсульфонамид 11. Получен аналогично из 1.2 г (7,6 ммоль) бензолсульфонамида и 0,63 г (4 ммоль) гексаметилдисилазана. Выделили 1.63 г (93%) продукта **11**. $T_{\text{кип}} = 165$ °C/ 2 мм. рт. ст. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 0.246 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 4.8 уш. с (NH), 7.48-7.86 м (Ph-S). Спектр ЯМР ^{13}C , CDCl_3 , δ , м.д.: 0.06 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 126.1 (C_o), 128.8 (C_m), 132 (C_p), 143.6 (C_i).

3.5. Синтез N-[хлор(диорганил)силил]анилинов.

Эти соединения были получены путем прибавления смеси анилина или N-метиланилина с триэтиламином в растворителе (бензол или толуол) по каплям в течение 1-1,5 часов к смеси соответствующих силанов и растворителя. Мольное отношение амина к силану – 1:1. Триэтиламин был взят с избытком (15-20%) относительно силана. Во время прибавления аминов смесь интенсивно перемешивали на водяной бане, не допуская повышения температуры реакционной смеси выше комнатной. После прибавления смеси аминов, смесь нагревали на водяной бане до температуры 50-60° С и интенсивно перемешивали в течении 5 часов, затем перемешивание продолжалось при небольшом нагреве (порядка 30-35°С) в течении 4-5 суток.

N-[Хлор(диметил)силил]-N-метиланилин (18) получен согласно описанной методике, путем добавления к 6.45 г (50 ммоль) диметилдихлорсилана Me_2SiCl_2 в 60 мл толуола смеси 5.35 г (50 ммоль) N-метиланилина PhMeNH_2 с 5.6 г триэтиламина Et_3N (1.1 экв.) в 50 мл толуола. Получили 7.98 г (80%) соединения **18**, представляющего собой прозрачную бесцветную малоподвижную жидкость, $T_{\text{кип.}}$ 68 °С/2-3 мм рт. ст., n_D^{20} 1.5212. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.1 с (6H, CH_3Si), 2.96 с (3H, CH_3N), 7.23-7.46 м (5H, PhN). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 1.78 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{Si}$), 26.7 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{N}$), 122.5 (C_o), 129.3 (C_p), 130.2 (C_m), 137 (C_i). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м.д.: 7.38. Найдено, %: C, 54.36; H, 7.41; N, 5.12. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{ClNSi}$. Вычислено, %: C, 54.12; H, 7.06; N, 7.01.

N-[Хлор(фенилметил)силил]анилин (19). Получен аналогично из 9 г (47 ммоль) фенилметилдихлорсилана PhMeSiCl_2 и 4.4 г (47 ммоль) анилина. Выделили 2.4 г (20%) соединения **19**, прозрачное масло, $T_{\text{кип.}}$ = 150 °С/2 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.8 с (3H, CH_3), 4.06 уш. с (1H, NH), 6.7-7.1 м (5H, PhN), 7.4-7.7 м (5H, PhSi). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 1.8 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{Si}$), 117.3 (C_p , PhN), 120.6 (C_o , PhN), 128.3 (C_m , PhN), 129 (C_m , PhSi), 130.8 (C_p , PhSi), 132.9 (C_i , PhSi),

133.7 (C_o, PhSi), 144.1 (C_i, PhN). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ, м.д.: 7.46. Найдено, %: C, 62.74; H, 5.28; N, 5.43. C₁₃H₁₄ClNSi. Вычислено, %: C, 63.01; H, 5.69; N, 5.65.

N-[Хлор(фенилметил)силил]-N-метиланилин (20). Получен аналогично из 7.6 г (40 ммоль) фенилметилдихлорсилана PhMeSiCl₂ и 4.3 г (40 ммоль) N-метиланилина. Выделили 5.75 г (55%) соединения **20**, прозрачное масло, T_{кип.} = 116 °C/2 мм рт. ст. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.67 с (3H, CH₃Si), 2.9 с (3H, CH₃N), 6.9-7.2 м (5H, PhN), 7.3-7.6 м (5H, PhSi). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 2.6 (CH₃Si), 37 (CH₃N), 112.4 (C_o, PhN), 122.2 (C_p, PhN), 128 (C_m, PhSi), 128.7 (C_m, PhN), 130.6 (C_p, PhSi), 132.9 (C_i, PhSi), 133.9 (C_o, PhSi), 148.6 (C_i, PhN). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ, м.д.: -3.7. Найдено, %: C, 64.53; H, 6.17; N, 5.29. C₁₄H₁₆ClNSi. Вычислено, %: C, 64.22; H, 6.16; N, 5.35.

N-[Хлор(метил)(винил)силил]анилин (21). Получен аналогично из 7.0 г (50 ммоль) винилметилдихлорсилана VinylMeSiCl₂ и 4.6 г (50 ммоль) анилина. Выделили 1.53 г (15,4%) соединения **21**, прозрачная жидкость, T_{кип.} = 78-82 °C/2 мм рт. ст. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.65 с (3H, CH₃), 3.9 уш. с (1H, NH), 6.16 тр. (1H, HC-Si), 6.6-6.7 д.д. (2H, CH₂=), 6.8-7.2 м (5H, PhN). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м.д.: 0.6 (CH₃Si), 117 (C_p), 119.5 (C_o), 129 (C_m), 133.3 (HC-Si), 136.6 (CH₂=), 143.9 (C_i). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ_{Si}, м.д.: 8.7. Найдено, %: C, 54.46; H, 6.51; N, 6.96. C₉H₁₂ClNSi. Вычислено, %: C, 54.67; H, 6.12; N, 7.08.

бис-(N-фениламино)метилвинилсилан (21a). Получен в качестве побочного продукта в реакции синтеза соединения **21**. Выделили 3.05 г (выход по анилину) соединения **21a**. T_{кип.} = 150 °C/2 мм рт. ст. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.45 с (3H, CH₃), 3.69 с (1H, NH), 5.94-6.33 м (3H, CH₂=CH), 6.7-7.2 м (10H, PhN). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м.д.: -2.7 (CH₃Si), 117 (C_p), 118.7 (C_o), 129.4 (C_m), 134.8 (HC-Si), 135.8 (CH₂=), 146.1 (C_i). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ_{Si}, м.д.: -22.6. Найдено, %: C, 69.88; H, 7.91; N, 10.78. C₁₅H₂₀N₂Si. Вычислено, %: C, 70.26; H, 7.86; N, 10.92.

N-[Хлор(метил)(винил)силил]-N-метиланилин (22). Получен аналогично из 7.0 г (50 ммоль) винилметилдихлорсилана VinylMeSiCl₂ и 5.3 г (50 ммоль) N-метиланилина. Выделили 7.63 г (72%) соединения **22**, прозрачная малоподвижная жидкость, T_{кип.} = 63 °C/2 мм рт. ст. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.57 с (3H, CH₃Si), 3 с (3H, CH₃N), 5.9-6.2 м (3H, H₂C=CH), 7-7.2 м (5H, PhN). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м.д.: 1.8 (C_{CH₃Si}), 36.7 (C_{CH₃N}), 118.2 (C_p), 122.1 (C_o), 128.9 (C_m), 134.2 (C_i-Si), 136.2 (C_{CH₂=}), 148.9 (C_i). Найдено, %: C, 56.43; H, 6.71; N, 6.59. C₁₀H₁₄ClNSi. Вычислено, %: C, 56.72; H, 6.66; N, 6.61.

N-[Хлор(дифенил)силил]анилин (23). Получен аналогично из 7.6 г (30 ммоль) дифенилдихлорсилана Ph₂SiCl₂ и 2.8 г (30 ммоль) анилина. Выделили 5.95 г (64%) соединения **23**, прозрачное бесцветное масло, при комнатной температуре застывает с образованием непрозрачной аморфной массы, имеющей желтый оттенок, T_{кип.} = 170-188 °C/2 мм рт. ст., T_{пл.} = 80.7° C. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4.1 с (1H, NH), 6.7-7 д. м. (5H, PhN), 7.3-7.7 д. м. (10H, PhSi). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м.д.: 117.5 (C_o, PhN), 119.5 (C_p, PhN), 128.1 (C_m, PhSi), 128.9 (C_m, PhN), 130.9 (C_p, PhSi), 132.1 (C_i, PhSi), 134.4 (C_o, PhSi), 144 (C_i, PhN). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ, м.д.: 0.7. Найдено, %: C, 70.05; H, 5.37; N, 4.37. C₁₈H₁₆ClNSi. Вычислено, %: C, 69.77; H, 5.20; N, 4.52.

N-[Хлор(дифенил)силил]-N-метиланилин (24). Получен аналогично из 7.6 г (30 ммоль) дифенилдихлорсилана Ph₂SiCl₂ и 3.2 г (30 ммоль) анилина. Выделили 6.6 г (68%) соединения **24**, прозрачное желтоватое масло, при комнатной температуре застывает с образованием желтой аморфной массы, T_{кип.} = 175 °C/2-3 мм рт. ст. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3 с (3H, CH₃N), 6.8-7 д. м. (5H, PhN), 7.3-7.6 д. м. (10H, PhSi). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м.д.: 37.4 (C_{CH₃}), 120.1 (C_p, PhN), 121.7 (C_o, PhN), 128.1 (C_m, PhSi), 128.5 (C_m, PhN), 130.8 (C_p, PhSi), 133 (C_i, PhSi), 135.1 (C_o, PhSi), 148.6 (C_i, PhN). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ, м.д.: -4.4. Найдено, %: C, 70.27; H, 5.68; N, 4.40. C₁₉H₁₈ClNSi. Вычислено, %: C, 70.46; H, 5.60; N, 4.32.

N-[Хлор(хлорметил)(метил)силил]анилин (25). Получен аналогично из 6.5 г (40 ммоль) метил(хлорметил)дихлорсилана $\text{ClCH}_2\text{MeSiCl}_2$ и 3.7 г (40 ммоль) анилина. Выделили 3 г (34%) соединения **25**, прозрачная малоподвижная жидкость, $T_{\text{кип.}} = 64-66 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ мм рт. ст.}$ Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.4 с (3H, CH_3), 3-3.2 м (2H, CH_2Cl), 4.2 уш. с. (1H, NH), 6.9-7.3 м (5H, PhN). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 0.4 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 27 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$), 115 (C_o), 119 (C_p), 125.6 (C_i), 129.2 (C_m). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м.д.: 5.3. Найдено, %: C, 43.08; H, 5.01; N, 6.18. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NSi}$. Вычислено, %: C, 43.64; H, 5.04; N, 6.36.

N-[Хлор(хлорметил)(метил)силил]-N-метиланилин (26). Получен аналогично из 6.5 г (40 ммоль) метил(хлорметил)дихлорсилана $\text{ClCH}_2\text{MeSiCl}_2$ и 4.3 г (40 ммоль) N-метиланилина. Выделили 6 г (64%) соединения **26**, прозрачная малоподвижная жидкость, $T_{\text{кип.}} = 74-77 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ мм рт. ст.}$ Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.61 с (3H, CH_3Si), 2.9-3.1 д. д. (2H, CH_2Cl), 2.9 с (3H, CH_3N), 7-7.3 м (5H, PhN). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -0.8 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{Si}$), 27 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$), 29.3 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{N}$), 112.5 (C_p), 123.5 (C_o), 129.2 (C_m), 148.3 (C_i). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м.д.: -16. Найдено, %: C, 46.56; H, 5.71; N, 6.21. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NSi}$. Вычислено, %: C, 46.16; H, 5.59; N, 5.98.

N-[Хлор(3-хлорпропил)(метил)силил]анилин (27). Получен аналогично из 5.7 г (30 ммоль) (3-хлорпропил)метилдихлорсилана $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{MeSiCl}_2$ и 2.8 г (30 ммоль) анилина. Выделили 2.53 г (34%) соединения **27**, прозрачная малоподвижная жидкость, $T_{\text{кип.}} = 135-140 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ мм рт. ст.}$ Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.6 с (3H, CH_3), 1.1 уш. т. (2H, CH_2Si), 1.9 м (2H, $-\text{CH}_2-$), 3.5 м (2H, CH_2Cl), 3.8 уш. с. (1H, NH), 6.7-7.2 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 2 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 15.3 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}$), 24.3 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 47 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$), 117.5 (C_o), 120 (C_p), 129.4 (C_m), 144.2 (C_i). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м.д.: -17.5. Найдено, %: C, 48.21; H, 6.44; N, 5.72. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NSi}$. Вычислено, %: C, 48.39; H, 6.09; N, 5.64.

N-[Хлор(3-хлорпропил)(метил)силил]-N-метиланилин (28). Получен аналогично из 5.7 г (30 ммоль) (3-хлорпропил)метилдихлорсилана

$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{MeSiCl}_2$ и 3.2 г (30 ммоль) N-метиланилина. Выделили 4.17 г (53%) соединения **28**, прозрачное масло, $T_{\text{кип.}} = 124 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ мм рт. ст.}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.5 с (3H, CH_3Si), 1.1 м (2H, CH_2Si), 1.8 м (2H, $-\text{CH}_2-$), 3 с (3H, CH_3N), 3.4 м (2H, CH_2Cl), 7-7.2 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 2 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{Si}$), 15.8 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}$), 26.5 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 26.9 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{N}$), 47 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$), 112.4 (C_p), 123 (C_o), 129 (C_m), 149 (C_i). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м.д.: -14.4. Найдено, %: C, 49.92; H, 6.08; N, 5.09. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NSi}$. Вычислено, %: C, 50.38; H, 6.53; N, 5.34.

3.6. Взаимодействие N-[хлор(диорганил)силил]анилинов с изопропанолом.

N-[(изопропокси)силил]анилины были получены путем медленного прикапывания раствора изопропилового спирта, триэтиламина (10-20% мольный избыток) в толуоле к раствору эквимольного количества исходных N-[диорганил(хлор)силил]анилинов в толуоле при интенсивном перемешивании и нагревании до $50\text{-}60^\circ \text{C}$ в течение 6 часов. После окончания реакции смесь отфильтровывали, осадок промывали 30 мл толуола. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме.

N-[(Изопропокси)метилвинилсилил]анилин (29). Получен из 0.96 г (4.85 ммоль) N-[метилвинил(хлор)силил]анилина и 0.29 г (4.82 ммоль) изопропилового спирта в присутствии 0.6 г (5.93 ммоль) триэтиламина. Выделили 0.69 г (65%) соединения **29**. $T_{\text{кип.}} = 82 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ мм рт. ст.}$ Спектр ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 927, 1282, 1601, 2816, 2972, 3383. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.32 с (3H, CH_3Si), 1.16 д. (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 8.1 Гц), 3.74 уш. с (1H, PhNH), 4.17 м (1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 5.93-6.25 м (3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 6.71-7.22 м (5H, PhN). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -3.2 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{Si}$), 25.5 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{CH}$), 65.1 ($(\text{CH}_3)_2\underline{\text{C}}\text{H}$), 115.4 (C_p), 116.7 (C_o), 118.0 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2=\text{CH}$), 129.1 (C_m), 135.2 ($\text{CH}_2=\underline{\text{C}}\text{H}$), 146.1 (C_i). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: -20. Найдено, %: C, 64.83; H, 8.68; N, 5.55; Si, 12.59. $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NOSi}$. Вычислено, %: C, 65.11; H, 8.65; N, 6.33; Si, 12.69.

N-[(Изопропокси)метилвинилсилил]-N-метиланилин (30). Получен аналогично из 1.2 г (5.66 ммоль) N-[метилвинил(хлор)силил]-N-метиланилина и 0.34 г (5.65 ммоль) изопропилового спирта в присутствии 0.66 г (6.51 ммоль) триэтиламина. Выделили 0.97 г (73%) соединения **30**. $T_{\text{кип.}} = 130 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ мм рт. ст.}$ n_D^{20} : 1.5086. Спектр ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1027, 1269, 1600, 2816, 2972. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.35 с (3H, CH_3Si), 1.17 д (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 10.0 Гц), 2.96 с (3H, CH_3N), 4.13 м (1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 5.79-6.22 м (3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 6.81-7.23 м (5H, PhN). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -3.0 (CH_3Si), 25.0 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 34.4 (CH_3N), 64.7 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 117.6 (C_o), 118.7 (C_p), 128.0 (C_m), 133.7 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 135.0 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 149.4 (C_i). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: -15. Найдено, %: C, 66.37; H, 8.68; N, 6.23; Si, 11.04. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NOSi}$. Вычислено, %: C, 66.33; H, 8.99; N, 5.95; Si, 11.93.

N-[(Изопропокси)метилфенилсилил]анилин (31). Получен аналогично из 1.4 г (5.65 ммоль) N-[метилфенил(хлор)силил]анилина и 0.34 г (5.65 ммоль) изопропилового спирта в присутствии 0.65 г (6.50 ммоль) триэтиламина. Выделили 0.69 г (45%) соединения **31**. $T_{\text{кип.}} = 155 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ мм рт. ст.}$ n_D^{20} : 1.5308. Спектр ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1026, 1120, 1603, 2972, 3383. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.47 с (3H, CH_3Si), 1.16 д (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 17.4 Гц), 3.90 уш. с (1H, PhNH), 4.21 м (1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 6.60-7.11 м (5H, PhN), 7.28-7.69 м (5H, PhSi). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -2.3 (CH_3Si), 25.7 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 65.4 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 117.0 (C_o , PhN), 118.4 (C_p , PhN), 128.0 (C_m , PhN), 129.1 (C_m , PhSi), 130.4 (C_p , PhSi), 134.2 (C_o , PhSi), 135.7 (C_i , PhSi), 146.2 (C_i , PhN). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: -19. Найдено, %: C, 70.79; H, 7.79; N, 4.28; Si, 11.49. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NOSi}$. Вычислено, %: C, 70.8; H, 7.80; N, 5.16; Si, 10.35.

N-[(Изопропокси)метилфенилсилил]-N-метиланилин (32). Получен аналогично из 2 г (7.63 ммоль) N-[метилфенил(хлор)силил]-N-метиланилина и 0.46 г (7.65 ммоль) изопропилового спирта в присутствии 0.89 г (8.78 ммоль) триэтиламина. Выделили 1.48 г (68%) соединения **32**. $T_{\text{кип.}} = 152 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ мм рт. ст.}$ n_D^{20} : 1.5392. Спектр ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1027, 1118, 1600, 2816, 2972.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.48 с (3H, CH_3Si), 1.22 д (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 19.0 Гц), 3.00 с (3H, CH_3N), 4.18 м (1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 6.76-7.16 м (5H, PhN), 7.29-7.61 м (5H, PhSi). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -1.2 (CH_3Si), 25.6 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 35.4 (CH_3N), 65.6 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 118.6 (C_o , PhN), 119.3 (C_p , PhN), 127.8 (C_m , PhN), 128.5 (C_m , PhSi), 129.6 (C_p , PhSi), 134.1 (C_o , PhSi), 136.6 (C_i , PhSi), 150.0 (C_i , PhN). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: -15.0. Найдено, %: C, 71.50; H, 8.14; N, 4.64; Si, 10.1. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NOSi}$. Вычислено, %: C, 71.53; H, 8.12; N, 5.60; Si, 9.84.

3.7. Взаимодействие N-[хлор(диорганил)силил]анилинов с изопропиламином.

N-[(изопропиламино)силил]анилины были получены путем медленного прикапывания раствора смеси изопропиламина и триэтиламина (15% мольный избыток) в толуоле к раствору эквимольного количества исходных N-[диорганил(хлор)силил]анилинов в толуоле при интенсивном перемешивании в течение 6 часов при комнатной температуре. После окончания реакции смесь отфильтровывали, осадок промывали 15 мл толуола и объединяли с фильтратом, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении, а остаток перегоняли в вакууме.

N-[(Изопропиламино)метилвинилсилил]анилин (33). Получен из 1.1 г (5.56 ммоль) N-[метилвинил(хлор)силил]анилина и 0.33 г (5.58 ммоль) изопропиламина в присутствии 0.65 г (6.40 ммоль) триэтиламина. Выделили 0.87 г (71%) соединения **33**. $T_{\text{кип.}} = 82$ °C/2 мм рт. ст. Спектр ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 901, 1019, 1291, 1602, 2868, 2959, 3384. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.25 с (3H, CH_3Si), 1.03 д (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 6.4 Гц), 3.11 м (1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.50 уш. с (1H, $i\text{PrNH}$), 3.68 уш. с (1H, PhNH), 5.82-6.34 м (3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 6.71-7.23 м (5H, PhN). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -2.9 (CH_3Si), 27.3 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 116.4 (C_p), 117.0 (C_o), 118.3 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 129.0 (C_m), 135.8 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 145.7 (C_i). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: -25. Найдено, %: C, 65,24; H, 9.24; N, 13.41; Si, 12.38. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C, 65.40; H, 9.15; N, 12.71; Si, 12.74.

N-[(Изопропиламино)метилвинилсилил]-N-метиланилин (34). Получен аналогично из 1.2 г (5.66 ммоль) N-[метилвинил(хлор)силил]-N-метиланилина и 0.33 г (5.58 ммоль) изопропиламина в присутствии 0.66 г (6.51 ммоль) триэтиламина. Выделили 0.93 г (70%) соединения **34**. $T_{\text{кип.}} = 86$ °C/2 мм рт. ст. n_D^{20} : 1.5186. Спектр ИК (KBr), ν , см^{-1} : 879, 1017, 1269, 1590, 2814, 2958, 3398. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.29 с (3H, CH_3Si), 1.01 д (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 11.0 Гц), 2.78 уш. с (1H, $i\text{PrNH}$), 2.94 с (3H, CH_3N), 3.11 м (1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 5.81-6.27 м (3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 6.80-7.26 м (5H, PhN). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -2.3 (CH_3Si), 26.4 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 34.8 (CH_3N), 42.3 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 117.1 (C_o), 118.0 (C_p), 127.8 (C_m), 128.2 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 132.4 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 137.1 (C_i). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: -17. Найдено, %: C, 65.41; H, 9.34; N, 12.08; Si, 11.59. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C, 66.61; H, 9.46; N, 11.95; Si, 11.98.

N-[(Изопропиламино)метилфенилсилил]анилин (35). Получен аналогично из 1.2 г (4.84 ммоль) N-[метилфенил(хлор)силил]анилина и 0.29 г (4.90 ммоль) изопропиламина в присутствии 0.56 г (5.57 ммоль) триэтиламина. Выделили 0.85 г (65%) соединения **35**. $T_{\text{кип.}} = 182$ °C/2 мм рт. ст. n_D^{20} : 1.5586. Спектр ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1125, 1290, 1601, 2868, 2958, 3387. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.52 с (3H, CH_3Si), 1.15 д (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 11.0 Гц), 3.27 м (1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.81 уш. с (1H, PhNH), 6.39-7.21 м (5H, PhN), 7.40-7.71 м (5H, PhSi). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -1.9 (CH_3Si), 27.8 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 43.3 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 117.2 (C_o , PhN), 118.0 (C_p , PhN), 128.3 (C_m , PhN), 129.1 (C_m , PhSi), 129.7 (C_p , PhSi), 134.0 (C_o , PhSi), 137.7 (C_i , PhSi), 145.9 (C_i , PhN). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: -20. Найдено, %: C, 70.07; H, 7.92; N, 10.59; Si, 10.11. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C, 71.06; H, 8.20; N, 10.36; Si, 10.38.

N-[(Изопропокси)метилфенилсилил]-N-метиланилин (36). Получен аналогично из 1.9 г (7.25 ммоль) N-[метилфенил(хлор)силил]-N-метиланилина и 0.43 г (7.27 ммоль) изопропилового спирта в присутствии 0.84 г (8.34 ммоль) триэтиламина. Выделили 1.28 г (62%) соединения **36**. $T_{\text{кип.}} = 166$ °C/2 мм рт. ст. n_D^{20} : 1.5556. Спектр ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1018, 1126, 1272,

1590, 2813, 2959, 3393. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.46 с (3H, CH_3Si), 1.02 уш. д (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, J 7.4 Гц), 3.00 с (3H, CH_3N), 3.13 м (1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 6.75-7.16 м (5H, PhN), 7.28-7.61 м (5H, PhSi). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -1.1 (CH_3Si), 27.1 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 35.7 (CH_3N), 43.1 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 118.7 (C_o , PhN), 119.0 (C_p , PhN), 127.9 (C_m , PhN), 128.3 (C_m , PhSi), 129.3 (C_p , PhSi), 134.2 (C_o , PhSi), 138.3 (C_i , PhSi), 150.8 (C_i , PhN). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: -14.5. Найдено, %: C, 71.40; H, 8.56; N, 9.27; Si, 9.88. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C, 71.78; H, 8.5; N, 9.85; Si, 9.87.

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

Бис[(N-метил)ацетамидо]диметилсилан 37. К раствору 3.5 г (48 ммоль) N-метилацетамида и 5.5 г (55 ммоль) триэтиламина в 70 мл бензола медленно прикапали 3.1 г (24 ммоль) Me_2SiCl_2 в 50 мл бензола. После двух часов перемешивания смеси при температуре 75°C , смесь охладили, осадок гидрохлорида триэтиламина отфильтровали и промыли 50 мл бензола, а затем растворитель упарили в вакууме. Полученный остаток перегоняли при пониженном давлении. Получили 4 г (82%) соединения **37**. $T_{\text{кип}}$ $146^\circ\text{C}/30$ мм рт. ст., n_D^{20} 1.4718. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.43 с (6H, MeSi), 2.04 с (6H, MeC(O)), 2.86 с (6H, MeN). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 1.01 (MeSi), 21.08 (MeC(O)), 31.82 (MeN). Найдено, %: C, 47.71; H, 8.86; N, 13.59. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C, 47.49; H, 8.97; N, 13.85.

N-[хлор(диметил)силил]-N-метилацетамид 39 и N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метилацетамид 38. К охлажденному (до -5°C) раствору 0.4 г (2 ммоль) бис[(N-метил)ацетамидо]диметилсилана **37** в 20 мл пентана при энергичном перемешивании с помощью шприца быстро прикапали раствор свежеперегнанного $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 0.29 г (2 ммоль) в 10 мл пентана. Раствор перемешивали при этой температуре в течение 1 часа, затем температуру поднимали до комнатной и выдерживали в течение ночи. Выпавший осадок 0.34 г (94%) N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метилацетамида **38** отфильтровывали, сушили в вакууме. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.37 с (6H,

MeSi), 2.01 с (3H, MeC(O)), 2.65 д (2H, N-CH₂-Si), 2.99 с (3H, MeN). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 6.5 (MeSi), 16.9 (MeC(O)), 37.0 (MeN), 43.9 (N-CH₂-Si), 173.2 (C=O). Пентан упарили в вакууме, остаток сушили в вакууме и анализировали. Выход соединения **39** 0.32 г (97%). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.64 с (6H, MeSi), 2.12 с (3H, MeC(O)), 2.95 с (3H, MeN). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 3.86 (MeSi), 22.93 (MeC(O)), 30.76 (MeN), 179.90 (C=O). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ, м.д.: 3.05. Найдено, %: C, 36.86; H, 7.76; N, 8.17. C₅H₁₂ClNOSi. Вычислено: C, 36.24; H, 7.30; N, 8.45.

3.9. Синтез Si-содержащих производных N-(2-гидроксифенил)ацетамида

3.9.1. N-[2-[(триметилсилил)окси]фенил]ацетамид **40.**

а) 5.6 г N-(2-гидроксифенил)ацетамида (37 ммоль) смешали с 6 г гексаметилдисилазана ГМДС (37 ммоль) и нагревали до температуры кипения ГМДС в течение суток до прекращения выделения аммиака (лакмусовый индикатор). В реакционную смесь добавили 50 мл гексана, образовавшийся осадок отфильтровали и промыли гексаном (50 мл), а затем сушили в вакууме. Продукт представляет собой бесцветные волокнистые кристаллы.

б) 6 г. (40 ммоль) N-(2-гидроксифенил)ацетамида смешали с 120 мл бензола и 9 мл триэтиламина при перемешивании до образования мутной суспензии после чего к смеси прикапали смесь 8.7 г (80 ммоль) триметилхлорсилана в 30 мл бензола. Смесь нагревали на водяной бане до температуры 60° С и перемешивали в течение 6 часов. После окончания реакции, смесь отфильтровали, осадок промыли 30 мл бензола, затем растворитель отгоняли на роторном испарителе. Полученный остаток смешали с 50 мл гексана и отфильтровали, осадок промыли гексаном (50 мл) и сушили в вакууме. Кристаллы **40** были получены перекристаллизацией в ацетонитриле, а также возгонкой в вакууме T ~ 110 °С / 10 мм рт. ст. Выход: **а)** ~90%, **б)** 45%. ИК

спектр (KBr, cm^{-1}): 771, 847, 1109, 1250, 1275, 1454, 1488, 1533, 1663, 2961, 3196, 3292. ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.32 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 2.17 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 6.80 м (1H, 3-H), 6.94 м (2H, 4,5-H), 7.61 с (1H, 6-H), 8.30 м (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 0.5 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 25.0 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 117.8 (C_5), 120.5 (C_3), 122 (C_6), 123.7 (C_4), 129.9 (C_1), 143.9 (C_2), 168.0 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: 21.8. Найдено, %: C, 58.77; H, 7.60; N, 7.06; Si, 12.23. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C, 59.15; H, 7.67; N, 6.27; Si, 12.58.

3.9.2. N-[2-[(триметилсилил)окси]фенил]-N-триметилсилилацетамид 41 образуется в реакции силилирования 2-ацетаминофенола триметилхлорсиланом в присутствии триэтиламина одновременно с продуктом O-силилирования **40** в соотношении **1:2** = 1:0,9 (согласно данным ЯМР ^1H). ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.16 с. (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}$), 0.30 с (9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}$), 1.75 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 6.78 – 7.2 м (4H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 0.0 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}$), 0.7 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}$), 23.0 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 118.8 (C_5), 121.4 (C_3), 128.2 (C_6), 129.8 (C_4), 130.4 (C_1), 152 (C_2), 168.0 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: 9.01 (NSiMe_3), 19.1 (OSiMe_3).

3.9.3. Взаимодействие N-(2-гидроксифенил)ацетамида и его O-TMC-производного с хлорметил(диметил)хлорсиланом

4-ацетил-2,2-диметил-3,4-дигидро-2H-1,4,2-бензоксазасилин 42 был получен несколькими способами.

а) 5 г. (35 ммоль) хлорметил(диметил)хлорсилана в 30 мл бензола медленно прикапывали при интенсивном перемешивании к суспензии N-(2-гидроксифенил)ацетамида (5.3 г, 35 ммоль) в 110 мл бензола, содержащий 7.2 мл триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали в течении 6 часов при температуре 60°C , затем осадок гидрохлорида триэтиламина отфильтровывали и промывали 30 мл бензола. Реакционную смесь упаривали в вакууме. Вакуумной перегонкой выделили бесцветную жидкость ($T_{\text{кип}} = 133\text{-}137^\circ\text{C}/3\text{ мм рт. ст.}$). По прошествии месяца хранения вещества в

запаянной ампуле, содержимое ампулы представляло собой черную жидкость, на дне ампулы были обнаружены бесцветные кристаллы, которые были промыты 5 мл гексана и высушены в вакууме (1.47 г, 19%).

б) 2,9 г N-[2-[(триметилсилил)окси]фенил]ацетамида (13 ммоль) смешали с 50 мл бензола и 1,5 г триэтиламина, затем в раствор прикапали смесь 1,86 г (13 ммоль) хлорметилдиметилхлорсилана в 10 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 40 часов, затем профильтровали, и упарили растворитель при пониженном давлении. Вязкий остаток перегоняли в вакууме (4 мм рт. ст.), при температуре 118°C дистиллируемый продукт начал кристаллизоваться на стенках дефлегматора перегонной колбы и холодильника. Образовавшиеся кристаллы аккуратно механически удалили со стенок дефлегматора и холодильника, оставшиеся на стенках кристаллы смыли бензолом и упарили на вакууме. Полученное вещество возогнали при $T \sim 120^\circ\text{C}$ / 10 мм рт. ст. Структура и состав кристаллов аналогичны ранее полученным. Выход: **а)** 19%, **б)** 75%. $T_{\text{пл}} = 84^\circ\text{C}$. ИК спектр (KBr, cm^{-1}): 751, 838, 1247, 1274, 1390, 1489, 1651, 2911, 2963, 3280, 3427. ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.34 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 2.11 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 3.43 уш. с (1H, CH_2), 6.90-7.20 м (4H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -1.1 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 22.2 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 33.8 (CH_2), 120.5 (C_8), 121.2 (C_5), 126.8 (C_6), 128.1 (C_7), 132.0 (C_{4a}), 150.0 (C_{8a}), 169.3 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: 21.7. Найдено, %: C, 58.55; H, 6.98; N, 6.24; Si, 12.25. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C, 59.69; H, 6.83; N, 6.33; Si, 12.69.

3.9.4 Взаимодействие N-(2-гидроксифенил)ацетамида с метилорганилдихлорсиланами

Общая методика получения соединений **43-45** заключается в следующем. К суспензии исходного N-(2-гидроксифенил)ацетамида, двукратного мольного избытка триэтиламина и 100 мл бензола при интенсивном перемешивании медленно прибавляли по каплям раствор силана в 15 мл бензола. Затем смесь нагревали на водяной бане при

перемешивании и температуре 60° С в течение суток. Затем реакционную смесь охлаждали и фильтровали. Осадок промывали 30 мл бензола. Растворитель отгоняли при пониженном давлении. Полученный густой остаток перегоняли в вакууме.

1-[2,2-диметил-1,3,2-бензоксазасилол-3(2*H*)-ил]-1-этанон 43а и 2,2,4-триметил-1,3,5,2-бензодиоксоазасилепин 43б были получены согласно описанной выше методике из 7.44 г (49.2 ммоль) *N*-(2-гидроксифенил)ацетамида, 10 г (98.8 ммоль) триэтиламина и 6.35 г (49.2 ммоль) диметилдихлорсилана. Получили 5.91 г (58%) продукта **43а/б**. $T_{\text{кип}} = 112^\circ \text{C} / 3 \text{ мм рт. ст.}$

1-[2,2-диметил-1,3,2-бензоксазасилол-3(2*H*)-ил]-1-этанон 43а. ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.63 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 2.41 с (3H, $\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{C}=\text{O}$), 6.82 – 7.00 м (4H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -0.3 ($(\text{C}\underline{\text{H}}_3)_2\text{Si}$), 25.3 ($\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{C}=\text{O}$), 114.6 (C_7), 120.9 (C_4), 123.6 (C_5), 126.0 (C_6), 127.7 ($\text{C}_{3\text{a}}$), 142.9 ($\text{C}_{7\text{a}}$), 168.0 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: 24.0.

2,2,4-триметил-1,3,5,2-бензодиоксоазасилепин 43б. ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.36 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 2.22 с (3H, $\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{C}-\text{O}$), 7.00 – 7.12 м (4H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -2.2 ($(\text{C}\underline{\text{H}}_3)_2\text{Si}$), 24.2 ($\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{C}-\text{O}$), 121.4 (C_9), 123.4 (C_6), 126.0 (C_7), 127.6 (C_8), 137.0 ($\text{C}_{5\text{a}}$), 146.5 ($\text{C}_{9\text{a}}$), 155.5 ($\text{C}-\text{O}$). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: 16.4.

Найдено, %: C, 57.32; H, 6.34; N, 7.10; Si, 13.35. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C, 57.94; H, 6.32; N, 6.76; Si, 13.55.

1-[2-диметил-2-винил-1,3,2-бензоксазасилол-3(2*H*)-ил]-1-этанон 44а и 2,4-диметил-2-винил-1,3,5,2-бензодиоксоазасилепин 44б были получены аналогично из 6.3 г (41.7 ммоль) *N*-(2-гидроксифенил)ацетамида, 8.5 г (84 ммоль) триэтиламина и 5.9 г (41.8 ммоль) винилметилдихлорсилана. Получили 5.76 г (63%) продукта **44а/б**. $T_{\text{кип}} = 125^\circ \text{C} / 4 \text{ мм рт. ст.}$

1-[2-диметил-2-винил-1,3,2-бензоксазасилол-3(2H)-ил]-1-этанон 44a. ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.72 с (3H, CH_3Si), 2.34 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 6.00 – 6.32 м (3H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 6.85 – 7.12 м. (4H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -2.5 (CH_3Si), 25.6 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 114.4 (C_7), 121.1 (C_4), 123.7 (C_{3a}), 127.7 (C_6), 130.7 (C_5), 131.1 ($\text{HC}=\text{CH}_2$), 138.2 ($\text{HC}=\text{CH}_2$), 146.4 (C_{7a}), 169.0 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: 7.4.

2,4-диметил-2-винил-1,3,5,2-бензодиоксоазасилепин 44b. ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.44 с (3H, CH_3Si), 2.22 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 6.00 – 6.32 м (3H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 6.85 – 7.12 м (4H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -4.1 (CH_3Si), 24.2 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 121.54 (C_9), 123.5 (C_6), 126.1 (C_{5a}), 127.7 (C_8), 130.7 (C_7), 131.1 ($\text{HC}=\text{CH}_2$), 136.7 (C_{9a}), 138.2 ($\text{HC}=\text{CH}_2$), 155.2 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: 0.1.

Найдено, %: C, 59.78; H, 6.06; N, 6.67; Si, 12.87. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C, 60.24; H, 5.97; N, 6.39; Si, 12.81.

1-[2-диметил-2-фенил-1,3,2-бензоксазасилол-3(2H)-ил]-1-этанон 45a и 2,4-диметил-2-фенил-1,3,5,2-бензодиоксоазасилепин 45b были получены аналогично из 4.35 г (28.7 ммоль) N-(2-гидроксифенил)ацетамида, 5.82 г (57.5 ммоль) триэтиламина и 5.5 г (28.7 ммоль) метилфенилдихлорсилана. Получили 5.2 г (67 %) продукта **45a/b**. $T_{\text{кип}} = 183^\circ \text{C} / 4 \text{ мм рт. ст.}$

1-[2-диметил-2-фенил-1,3,2-бензоксазасилол-3(2H)-ил]-1-этанон 45a. ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.93 с (3H, CH_3Si), 2.26 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 6.89 – 7.02 м (4H, C_6H_4), 7.35 – 7.70 м (6H, PhSi). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -2.6 (CH_3Si), 25.8 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 114.6 (C_7), 121.3 (C_5), 123.8 (C_4), 127.8 (C_6), 128.5 (C_{3a}), 146.4 (C_{7a}), 163.8 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: 9.

2,4-диметил-2-фенил-1,3,5,2-бензодиоксоазасилепин 45b. ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.62 с (3H, CH_3Si), 2.17 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 6.89 – 7.02 м (4H, C_6H_4), 7.35 – 7.70 м (6H, PhSi). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -3.9 (CH_3Si), 24.2 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 118.4 (C_9), 120.9 (C_6), 122.8 (C_7), 126.2 (C_8), 136.7 (C_{5a}), 142.8 (C_{9a}), 155.3 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: 2.6.

Найдено, %: C, 67.07; H, 5.63; N, 5.35; Si, 10.41. $C_{15}H_{15}NO_2Si$. Вычислено, %: C, 66.88; H, 5.61; N, 5.20; Si, 10.43.

3.10. Получение хлорметилдиметилсиланола $ClCH_2SiMe_2OH$ гидролизом хлорметил(диметил)хлорсилана $ClCH_2SiMe_2Cl$

а) Общая методика гидролиза $ClCH_2SiMe_2Cl$ в двухфазной среде H_2O - Et_2O с применением $(NH_4)_2CO_3$ в качестве основания (позиции 1-4 в Таблице 2.25). Смесь 1.43 г (10 ммоль) хлорметил(диметил)хлорсилана $ClCH_2SiMe_2Cl$ и 20 мл диэтилового эфира прикапывали в течение 30 минут к двухфазной системе содержащей 25 мл насыщенного водного раствора $(NH_4)_2CO_3$ и 25 мл диэтилового эфира при интенсивном перемешивании. По окончании прикапывания водный слой проэкстрагировали эфиром, и объединенные органические фракции сушили над прокаленным сульфатом натрия. Затем эфир удалили в вакууме, а остаток анализировали методом ЯМР.

б) Общая методика гидролиза $ClCH_2SiMe_2Cl$ в среде диэтилового эфира или ТГФ с применением триэтиламина, анилина или N,N-диметиланилина в качестве акцептора хлороводорода (позиции 5-16 в Таблице 2.25). К раствору 1.43 г (10 ммоль) $ClCH_2SiMe_2Cl$ в 25 мл сухого растворителя прикапывали смесь растворителя, 0.18 г (10 ммоль) воды и эквимолярного количества органического основания. Время и температура реакции приведены в Таблице 2.1. Затем растворитель удаляли в вакууме, а остаток анализировали методом ЯМР.

в) Общая методика гидролиза $ClCH_2SiMe_2Cl$ в среде триметиламина (позиции 17-18 в Таблице 2.25). К охлажденному до $-5^\circ C$ триметиламину, содержащему 0.18 г (10 ммоль) воды медленно прикапывали 1.43 г (10 ммоль) хлорметил(диметил)хлорсилана $ClCH_2SiMe_2Cl$ при интенсивном перемешивании. Реакционную смесь перемешивали при данной температуре в течение 30 минут, а затем медленно нагревали до комнатной температуры. Триметиламин конденсировали в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. К

реакционной смеси добавляли 5 мл сухого диэтилового эфира, после чего осадок гидрохлорида триметиламина отфильтровывали, эфир отгоняли в вакууме, а остаток анализировали методом спектроскопии ЯМР.

Хлорметил(диметил)силанол (46). ИК спектр, ν , см^{-1} : 810, 880, 1029, 128, 1458, 1520, 2850, 2910, 2965, 3685 (Si-OH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.25 с (6H, CH_3Si), 2.79 с (2H, CH_2), 3.45 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 1.83 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{Si}$), 30.94 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 10.70.

3.11. Получение хлорметилдиметилсиланола $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}$ гидролизом N-(хлорметилдиметилсилил)аминов $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ ($\text{NR}^1\text{R}^2 = \text{NMe}_2$, NMePh)

К раствору 10 ммоль N-(хлорметилдиметилсилил)аминов **49a** или **49b** в 25 мл сухого растворителя медленно прикапывали раствор 10 ммоль воды в том же растворителе. Время проведения реакции и температура указаны в Таблице 2.25. Затем растворитель упаривали в вакууме, а остаток анализировали при помощи спектроскопии ЯМР.

3.12. Получение хлорметилдиметилсиланола $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}$ гидролизом N-[хлорметил(диметил)силил]-N-метиламида диизопропилфосфорной кислоты.

К раствору 0.6 г (2 ммоль) N-[хлорметил(диметил)силил]-N-метиламида диизопропилфосфорной кислоты в 5 мл ГМФТА добавили 0.036 г (2 ммоль) воды. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре на 1 час, после чего присоединили к охлаждаемой жидким азотом ловушке и откачали воздух до давления ~ 1 мм рт. ст. Реакционную смесь нагревали на водяной бане до температуры 40-45° С. Продукт реакции – хлорметилдиметилсиланол **46** массой 0.21 г (84%) был собран в ловушке. Спектр ИК (CCl_4), ν , см^{-1} : 810, 880, 1029, 1280, 1485, 1520, 2850, 2910, 2965,

3685. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.25 (6H, CH_3Si), 2.79 (2H, CH_2), 3.45 (1H, OH). Масс-спектр, m/z (%): 124 (10, M^+), 83 (6), 81 (20), 76 (10), 75 (100).

3.13 Гидролиз пятичленных циклических производных N-(2-гидроксифенил)ацетамида 43-45

N-(2-{[гидрокси(диметил)силил]окси}фенил)ацетамид 50. 0,27 г (1,3 ммоль) соединения **43a** нанесли тонким слоем на поверхность чашки Петри и нагревали на воздухе при 35°C в течение 3 часов, периодически перемешивая до полного превращения всей массы вещества в белое порошкообразное вещество. Выход: $\sim 0,27$ г, $\sim 92\%$. ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.30 с. (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 2.09 с. (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 6.82 –6,99 м. (4H, C_6H_4), 7.60 уш. с. (1H, NH), 8.28 д. (1H, SiOH, $J = 7.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -0.2 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 24.8 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 118.0 (C_5), 121.0 (C_3), 122.7 (C_6), 123.9 (C_4), 129.6 (C_1), 146.4 (C_2), 168.2 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: -10.1.

N-(2-{[гидрокси(метил)винилсилил]окси}фенил)ацетамид 51. Данное соединение не было выделено в чистом виде и присутствует в качестве примеси в продукте **44**. Гидролиз соединения **44** в условиях аналогичных условиям получения продукта **50** приводят к неполной конверсии исходного соединения **44** и сопровождаются частичным распадом получаемого силанола **51** в исходный N-(2-гидроксифенил)ацетамид и неидентифицированные полисилоксаны. ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.37 с. (3H, CH_3Si , $J = 2.5$ Гц), 2.07 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 7.60 уш. с. (1H, C_6H_4), 8.28 д. (1H, NH, $J = 8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -2.2 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 24.9 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 168.2 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м.д.: -24.2.

N-(2-{[гидрокси(метил)фенилсилил]окси}фенил)ацетамид 52. Данное соединение не было выделено индивидуально, однако при длительном хранении соединения **45** на воздухе, доля соединения **52** может достигать более 30%. ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.52 с (3H, CH_3Si), 1.87 с. (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 8.26 д.

(1H, NH, $J = 7.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -1.4 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{Si}$), 24.6 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{C}=\text{O}$), 168.0 (C=O). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м. д.: -24.6.

3.14 Взаимодействие соединения 43а с метиловым и изопропиловым спиртами

N-(2-{{метокси(метил)фенилсилил}окси}фенил)ацетамид 53. К 1.5 г (7.2 ммоль) соединения 43а в растворе 5 мл бензола прикапали смесь 0.23 г (7.2 ммоль) метилового спирта и 5 мл бензола. Реакцию проводили при комнатной температуре и перемешивании в течение 2-х часов, после чего растворитель упарили при пониженном давлении, а остаток перегнали в вакууме. Выход: 0,82 г, 48%. $T_{\text{кип}} = 138^\circ \text{C} / 3$ мм рт. ст. ИК спектр (KBr, cm^{-1}): 746, 922, 1081, 1242, 1266, 1456, 1577, 1693, 2931, 2964, 3061, 3355. ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.30 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 2.18 с (3H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{C}=\text{O}$), 3.56 с (3H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{O}$), 6.91 – 7.00 м (3H, C_6H_4), 7.81 – 7.88 м (1H, C_6H_4), 8.28 м (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: -3.0 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{Si}$), 24.8 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{C}=\text{O}$), 50.5 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{O}$), 118.3 (C_5), 120.7 (C_3), 122.4 (C_6), 124.0 (C_4), 129.5 (C_1), 143.6 (C_2), 168.2 (C=O). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м. д.: -0.6.

N-(2-{{изопропокси(метил)фенилсилил}окси}фенил)ацетамид 54. К 0.9 г (4.3 ммоль) соединения 43а в растворе 5 мл бензола прикапали смесь 0.26 г (4.3 ммоль) изопропилового спирта и 5 мл бензола. Реакцию проводили при слабом нагревании ($\sim 40^\circ \text{C}$) и перемешивании в течение 2-х часов, после чего растворитель упарили при пониженном давлении, а остаток перегнали в вакууме. Выход: 0,71 г, 61%. $T_{\text{кип}} = 142^\circ \text{C} / 3$ мм рт. ст. ИК спектр (KBr, cm^{-1}): 753, 804, 914, 1036, 1261, 1452, 1522, 1599, 1685, 2930, 2972, 3331. ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.30 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 1.20 д (6H, $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $J = 6.1$ Hz), 2.17 с (3H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{C}=\text{O}$), 4.20 м (1H, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 6.88 – 7.00 м (3H, C_6H_4), 7.81 – 7.90 м (1H, C_6H_4), 8.28 м (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: -1.9 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{Si}$), 24.9 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{C}=\text{O}$), 28.7 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 66.0 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 118.4 (C_5), 120.7 (C_3), 122.2 (C_6), 123.8 (C_4), 129.6 (C_1), 143.4 (C_2), 168.1 (C=O). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м.д.: -2.7.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза N-[хлор(диорганил)силил]анилинов и изучено их взаимодействие с изопропиламином и изопропиловым спиртом.
2. Взаимодействием *бис*[(N-метил)ацетамино]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.
3. Разработан простой и эффективный метод синтеза N-(триметилсилил)трифторацетамида с высоким выходом.
4. 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.
5. 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 мультитядерной 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.

6. Разработаны новые методы получения хлорметил(диметил)силанола на основе реакции гидролиза N-(хлорметил(диметил)силил)аминов или 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%.
7. 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.
8. Исследование структурных особенностей N-триметилсилиламинов карбоновых кислот $\text{RC}(\text{O})\text{NHSiMe}_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CF}_3, \text{Ph}$) методами РСА, 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 $\text{RC}(\text{O})\text{NHCM}_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lickiss, P. D. The synthesis and structure of organosilanols / P. D. Lickiss // *Adv. Inorg. Chem.* – 1995. – V. 42. – P. 147 – 262.
2. Murugavel, R. Discrete silanetriols: building blocks for three-dimensional metallasiloxanes / R. Murugavel, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky // *Acc. Chem. Res.* – 1996. – V. 29. – I. 4. – P. 183 – 189.
3. Murugavel, R. Silanetriols: preparation and their reactions / R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky // *Organosilicon Chemistry III – from molecules to materials* (Ed. by N. Auner, J. Weis), VCH: Weinheim. – 1998. – P. 376 – 394.
4. Chandrasekhar, V. Recent Developments in the synthesis and structure of organosilanols / V. Chandrasekhar, R. Boomishankar, S. Nagendran // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – I. 12. – P. 5847 – 5910.
5. Murugavel, R. Hetero- and metallasiloxanes derived from silanediols, disilanols, silanetriols, and trisilanols / R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky // *Chem. Rev.* – 1996. – V. 96. – I. 6. – P. 2205 – 2236.
6. Lickiss, P. D. Polysilanols / P. D. Lickiss // *The chemistry of organic silicon compounds III* (Ed. By Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley: Chichester. – 2001. – P. 695 – 744.
7. Алер, Р. Химия кремнезема: Перевод с английского / Р. Айлер // М: Мир. – 1982. – Ч. 2. – 712 с.
8. Ehrlich, H. Modern views on desilicification: biosilica and abiotic silica dissolution in natural and artificial environments / H. Ehrlich, K. D. Demadis, O. S. Pokrovsky, P. G. Koutsoukos // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. – I. 8. – P. 4656 – 4689.
9. Coradin, T. Aqueous silicates in biological sol-gel applications: new perspectives for old precursors / T. Coradin, J. Livage // *Acc. Chem. Res.* – 2007. – V. 40. – I. 8. – P. 819 – 826.

10. Perry, C. C. Silicification: the processes by which organisms capture and mineralize silica / C. C. Perry // *Rev. Mineral. Geochem.* – 2003. – V. 54. – P. 291 – 327.
11. Hirabayashi, K. A novel C–C bond forming reaction of aryl- and alkenylsilanols. A halogen-free Mizoroki-Heck type reaction / K. Hirabayashi, Y. Nishihara, A. Mori, T. Hiyama // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V. 39. – I. 43. – P. 7893 – 7896
12. Hirabayashi, K. A new transformation of silanols. Palladium-catalyzed cross-coupling with organic halides in the presence of silver(I) oxide / K. Hirabayashi, J. Kawashima, Y. Nishihara, A. Mori, T. Hiyama // *Org. Lett.* – 1999. – V. 1. – I. 2. – P. 299 – 302.
13. Hirabayashi, K. Substituent effect of 3,3,3-trifluoropropyl group on organic silanols. Palladium-mediated Mizoroki-Heck type and cross-coupling reactions / K. Hirabayashi, T. Kondo, F. Toriyama, Y. Nishihara, A. Mori // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2000. – V. 73. – I. 3. – P. 749 – 750.
14. Denmark, S. E. Highly stereospecific, palladium-catalyzed cross-coupling of alkenylsilanols / S. E. Denmark, D. Wehrli // *Org. Lett.* – 2000. – V. 2. – I. 4. – P. 565 – 568.
15. Hirabayashi, K. Palladium-catalyzed cross-coupling of silanols, silanediols, and silanetriols promoted by silver(I) oxide / K. Hirabayashi, A. Mori, J. Kawashima, M. Suguro, Y. Nishihara, T. Hiyama // *J. Org. Chem.* – 2000. – V. 65. – I. 17. – P. 5342 – 5349.
16. Colvin, E. W. Silicon reagents in organic synthesis / E. W. Colvin // Academic Press: London. – 1998. – P. 147.
17. Drake, R. Recent advances in the chemistry of siloxane polymers and copolymers / R. Drake, I. MacKinnon, R. Taylor // *The chemistry of organic silicon compounds* (Ed. By Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley: Chichester. – 1998. – P. 2217 – 2241.

18. Catlow, C. R. A. Modelling of structure and reactivity in zeolites / C. R. A. Catlow // Academic Press: London. – 1992. – P. 260.
19. Погожих, С.А. Гидрохлорид диметил(бензамидометил)силанола. Оксониевое строение и внутри- и межмолекулярные координационные взаимодействия / С. А. Погожих, О. А. Замышляева, Е. П. Крамарова, М. Ю. Антипин, Ю. Е. Овчинников, Ю. И. Бауков // Изв. АН. Сер. Хим. – 1999. – № 8. – С. 1617 – 1618.
20. Bassindale, A. R. The X-ray structure of a protonated hypervalent silanol / A. R. Bassindale, D. J. Parker, P. G. Taylor, N. Auner, B. Herrschaft // Chem. Commun. – 2000. – I. 7. – P. 565 – 566.
21. Korlyukov, A. A. (Amidomethyl)dimethylsilanol hydrohalides: synthesis, NMR and IR studies. Characteristic features of the electronic structure from high-resolution x-ray study and quantum chemical calculation / A. A. Korlyukov, S. A. Pogozhikh, Yu. E. Ovchinnikov, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, A. G. Shipov, O. A. Zamyshlyayeva, E. P. Kramarova, V. V. Negrebetsky, I. P. Yakovlev, Yu. I. Baukov // J. Organomet. Chem. – 2006. – V. 691. – I. 19. – P. 3962 – 3975.
22. Шипов, А. Г. Схема гидролиза пентакоординированных хлорсиланов по данным рентгеноструктурного исследования / А. Г. Шипов, Е. П. Крамарова, Т. Р. Мурашева, А. А. Корлюков, С. А. Погожих, С. А. Тарасенко, В. В. Негребецкий, И. П. Яковлев, Ю. И. Бауков // ЖОХ – 2011. – Т. 81. – № 12. – С. 1979 – 1990.
23. Sohail, M. Synthesis and hydrolysis–condensation study of water-soluble self-assembled pentacoordinate polysilylamides / M. Sohail, A. R. Bassindale, P. G. Taylor, A. A. Korlyukov, D. E. Arkhipov, L. Male, S. J. Coles, M. B. Hursthouse // Organometallics – 2013. – V. 32. – I. 6. – P. 1721 – 1731
24. Pestunovich V. A. N-[hydroxyl(dimethyl)silylmethyl]-N,N'-propylene urea hydrochloride: synthesis and structure / V. A. Pestunovich, A. I. Albanov, S.

- A. Pogozhikh, Yu. E. Ovchinnikov, N. F. Lazareva // *J. Mol. Struct.* – 2012. – V. 1024. – P. 136 – 141
25. Sieburth, S. McN. Silanediols: a new class of potent protease inhibitors / S. McN. Sieburth, T. Nittoli, A. M. Mutahi, L. Guo // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1998. – V. 37. – I. 6. – P. 812 – 814.
26. Mutahi, M. Silicon-based metalloprotease inhibitors: synthesis and evaluation of silanol and silanediol peptide analogues as inhibitors of angiotensin-converting enzyme / M. Mutahi, T. Nittolim L. Guo, S. McN. Sieburth // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – I. 25. – P. 7363 – 7375.
27. Kim, J. Silanediol inhibitors of angiotensin-converting enzyme. Synthesis and evaluation of four diastereomers of Phe[Si]Ala dipeptide analogues / J. Kim, G. Hewitt, P. Carrol, S. McN. Sieburth // *J. Org. Chem.* – 2005. – V. 70. – I. 15. – P. 5781 – 5789.
28. Sieburth, S. McN. Silanediol protease inhibitors: from conception to validation / S. McN. Sieburth, C.-A. Chen // *Eur. J. Org. Chem.* – 2006. – I. 2. – P. 311 – 322.
29. Kim, J. A silanediol inhibitor of the metalloprotease thermolysin: synthesis and comparison with a phosphinic acid inhibitor / J. Kim, S. McN. Sieburth // *J. Org. Chem.* – 2004. – V. 69. – I. 9. – P. 3008 – 3014.
30. Kim, J. Silanediol peptidomimetics. Evaluation of four diastereomeric ACE inhibitors / J. Kim, S. McN. Sieburth // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2004. – V. 14. – I. 11. – P. 2853 – 2856.
31. Kim, J. Silanediol-based inhibitor of thermolysin / J. Kim, A. Glekas, S. McN. Sieburth // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2002. – V. 12. – I. 24. – P. 3625 – 3627.
32. Juers D. H. Structural analysis of silanediols as transition-state-analogue inhibitors of the benchmark metalloprotease thermolysin / D. H. Juers, J. Kim, B. W. Matthews, S. McN. Sieburth // *Biochemistry* – 2005. – V. 44. – I. 50. – P. 16524 – 16528.

33. Chen, C.-A. Drug design with a new transition state analog of the hydrated carbonyl: silicon-based inhibitors of the HIV protease / C.-A. Chen, S. McN. Sieburth, A. Glekas, G. W. Glekas, G. L. Trainor, S. Erickson-Viitanen, S. S. Garber, B. Cordova, S. Jeffry, R. M. Klabe // *Chem. Biol.* – 2001. – V. 8. – I. 12. – P. 1161 – 1166.
34. Curley, K. Effectiveness of tetrahedral adducts as transition-state analogs and inhibitors of the class C β -lactamase of *Enterobacter cloacae* P99 / K. Curley, R. F. Pratt // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – I. 7. – P. 1529 – 1538.
35. Showell, G. A. (R)-Sila-venlafaxine: a selective noradrenaline reuptake inhibitor for the treatment of emesis / G. A. Showell, M. J. Barnes, J. O. Daiss, J. S. Mills, J. G. Montana, R. Tacke, J. B. H. Warnecka // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2006. – V. 16. – I. 9. – P. 2555 – 2558.
36. Daiss, J. O. Sila-venlafaxine, a sila-analogue of the serotonin/noradrenaline reuptake inhibitor venlafaxine: synthesis, crystal structure analysis, and pharmacological characterization / J. O. Daiss, C. Burschka, J. S. Mills, J. G. Montana, G. A. Showell, J. B. H. Warneck, R. Tacke // *Organometallics* – 2006. – V. 25. – I. 5. – P. 1188 – 1198.
37. Daiss, J. O. Synthesis, crystal structure analysis, and pharmacological characterization of desmethoxy-sila-venlafaxine, a derivative of the serotonin/noradrenaline reuptake inhibitor sila-venlafaxine / J. O. Daiss, C. Burschka, J. S. Mills, J. G. Montana, G. A. Showell, J. B. H. Warneck, R. Tacke // *J. Organomet. Chem.* – 2006. – V. 691. – I. 17. – P. 3589 – 3595.
38. Лукевиц, Э. Я. Электронные эффекты в системах $\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ / Э. Я. Лукевиц, Р. Я. Стуркович // *Изв. АН Латв. ССР* – 1997. – Т. 362. – №. 9. – С. 29 – 42.
39. Фешин, В. П. α -Эффект в органических соединениях элементов IV Б группы / В. П. Фешин, Л. С. Романенко, М. Г. Воронков // *Успехи химии* – 1981. – Т. 50. – №. 3. – С. 460 – 484.

40. Wieber, M. Monochloriertes trimethylsilanol / M. Wieber, M. Schmidt // Chem. Ber. – 1963. – V. 96. – I. 4. – P. 1016 – 1018.
41. Cella, J. A. Procedures for the preparation of silanols / J. A. Cella, J. C. Carpenter // J. Organomet. Chem. – 1994. – V. 480. – I. 1-2. – P. 23 – 26.
42. Voss, P. Darstellung und Reaktionen von α -Halobenzyl-silanen / P. Voss, C. Meinicke, E. Popowski, H. Kelling // J. Prakt. Chem. – 1978. – V. 320. – I. 1. – P. 34 – 42.
43. Wiberg, N. Erzeugung, Stabilisierung und Reaktivität des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^t\text{Bu}_3)$ / N. Wiberg, T. Passler, K. Polborn // J. Organomet. Chem. – 1997. – V. 531. – I. 1-2. – P. 47 – 59.
44. Wiberg, N. Erzeugung und Nachweis des Silaethens $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ / N. Wiberg, M. Link, G. Fischer // Chem. Ber. – 1989. – V. 122. – I. 3. – P. 409 – 418.
45. Кирилин А. Д. Способ получения диметилхлорметилгидроксисилана / А. Д. Кирилин, Л. А. Жвакина, Л. О. Белова, Д. Г. Победимский, Е. А. Чернышев. – Патент RU 2218343, C1 20031210, 2003.
46. Ishimoto, R. Highly selective oxidation of organosilanes to silanols with hydrogen peroxide catalyzed by a lacunary polyoxotungstate / R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno // Angew. Chem. – 2009. – V. 121. – I. 47. – P. 9062 – 9066.
47. Chen, G. J. Synthesis and reactions of some perfluoroalkyl ether substituted silanes / G. J. Chen, C. Tamborski // J. Organomet. Chem. – 1985. – V. 293. – I. 3. – P. 313 – 321.
48. Spitzner, H. Zum Reaktion von Silanolen mit Alkoxysilanen / H. Spitzner, S. Wandschneider, D. Lange, H. Kelling // J. Prakt. Chem. – 1996. – V. 338. – I. 1. – P. 376 – 379.
49. Kohlheim, I. Zur Reaktion von Silanolen mit Alkoholen / I. Kohlheim, D. Lange, H. Kelling // J. Prakt. Chem. – 1996. – V. 338. – I. 1. – P. 660 – 662.

50. Wieber, M. Condensation reactions with monochlorinated trimethylsilanol / M. Wieber, M. Schmidt // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1962. – V. 1. – I. 12. – P. 661.
51. Wieber, M. Synthesis and reactions of lithium chloromethyldimethylsilanolate / M. Wieber, C. D. Frohning // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1966. – V. 5. – I. 11. – P. 966.
52. Bilda, S. Zum Kondensationsverhalten von Silanolen. V. Die basenkatalysierte Kondensation von Organodimethylsilanolen in Dioxan/Wasser / S. Bilda, G. Röhr, D. Lange, E. Popowski, H. Kelling // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1988. – V. 564. – I. 1. – P. 155 – 160.
53. Bilda, S. Zum Kondensationsverhalten von Silanolen. IV. Die sauer katalysierte Kondensation von Organodimethylsilanolen in Dioxan/Wasser / S. Bilda, D. Lange, E. Popowski, H. Kelling // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1987. – V. 550. – I. 7. – P. 186 – 194.
54. Troegel, D. Synthesis and characterization of tris(mercaptomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silane and its use for immobilization of the $\text{Si}(\text{CH}_2\text{SH})_3$ group on silica via an Si–O–Si linkage / D. Troegel, T. Walter, C. Burschka, R. Tacke // *Organometallics* – 2009. – V. 28. – I. 9. – P. 2756 – 2761.
55. Troegel, D. New C-functionalized silacycloalkanes $(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})_2$ and $(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})\text{CH}_2\text{X}'$ ($n = 3,4$; X, X' = functional group): synthesis and reactivity studies of analogous silacyclobutanes and silacyclopentanes / D. Troegel, W. P. Lippert, F. Möller, C. Burschka, R. Tacke // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – V. 695. – I. 12-13. – P. 1700 – 1707.
56. Schmidt, M. A new heterocycle containing sulfur and silicon / M. Schmidt, M. Wieber // *Inorg. Chem.* – 1961. – V. 1. – I. 4. – P. 909 – 912.
57. Narasaka, K. Assymmetric synthesis of methylenecyclobutanes and their transformation to medium-sized carbocyclic compounds / K. Narasaka, K. Hayashi, Y. Hayashi // *Tetrahedron* – 1994. – V. 50. – I. 15. – P. – 4529 – 4542.

58. Hanamura, H. Synthesis and characterization of poly(tetramethylsilarylenesiloxane) derivatives bearing benzodithiophene moieties / H. Hanamura, R. Hattori, R. Maruyama, N. Nemoto // *React. Funct. Polym.* – 2014. – V. 84. – P. 60 – 67.
59. Hanamura, H. Synthesis and optical properties of poly(tetramethylsilarylenesiloxane) derivative bearing diphenylcyclopentadithiophene moiety / H. Hanamura, N. Nemoto // *Polymer* – 2014. – V. 55. – I. 26. – P. 6672 – 6679.
60. Lee, Y. Highly efficient iridium-catalyzed oxidation of organosilanes to silanols / Y. Lee, D. Seomoon, S. Kim, H. Han, S. Chang, P. H. Lee // *J. Org. Chem.* – 2004. – V. 69. – I. 5. – P. 1741 – 1743.
61. Okada, Y. Diorganotelluride-catalyzed oxidation of silanes to silanols under atmospheric oxygen / Y. Okada, M. Oba, A. Arai, K. Tanaka, K. Nishiyama, W. Ando // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – I. 2. – P. 383 – 385.
62. Jeon, M. Transformation of silanes into silanols using water and recyclable meral nanoparticle catalysts / M. Jeon, J. Han, J. Park // *ChemCatChem* – 2012. – V. 4. – I. 4. – P. 521 – 524.
63. Limnios, D. Organocatalytic oxidation of organosilanes to silanols / D. Limnios, C. G. Kokotos // *ACS Catal.* – 2013. – V. 3. – I. 10. – P. 2239 – 2243.
64. Lee, M. Highly selective and practical hydrolytic oxidation of organosilanes to silanols catalyzed by a ruthenium complex / M. Lee, S. Ko, S. Chang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – I. 48. – P. 12011 – 12012.
65. Goldfuss, B. “Lithio-aversion” of thiophene sulfur atoms in the X-ray crystal structures of $[\text{Li-O-SiMe}_2(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})]_6$ and $[\text{Li-O-CH}(i\text{-Pr})(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})]_6$: models for electrostatic metal – thiophene interactions / B. Goldfuss, P. von Ragué Schleyer, F. Hampel // *Organometallics* – 1997. – V. 16. – I. 23. – P. 5032 – 5041.

66. Tacke, R. Sila-analogen des tiemoniumiodids / R. Tacke, E. Zimonyi-Hegedüs, M. Strecker // *Arch. Pharm.* – 1980. – V. 313. – I. 6. – P. 515 – 526.
67. Zhao, C. The ring-opening reaction of 7,7'-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*d*]silole in the presence of NXS (X = Cl, Br, I) / C. Zhao, L. Xu, J. Shi, C. Li, Z. Waug, H. Wang // *Int. J. Org. Chem.* – 2011. – V. 1. – I. 4. – P. 162 – 166.
68. Takeda, D. A novel method for preparing silanols from silylmethanols / D. Takeda, R. Oyama, S. Yamada // *Chem. Lett.* – 2009. – V. 38. – I. 6. – P. 532 – 533.
69. Hanamura, H. Synthesis and properties of cyclopentadithiophene-based poly(silarylenesiloxane) derivatives / H. Hanamura, N. Nemoto // *Polymer* – 2011. – V. 52. – I. 23. – P. 5282 – 5289.
70. Nakao, Y. Silicon-based cross-coupling reaction: an environmentally benign version / Y. Nakao, T. Hiyama // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – I. 10. – P. 4893 – 4901.
71. Sore, H. F. Palladium-catalysed cross-coupling of organosilicon reagents / H. F. Sore, W. R. J. D. Galloway, D. R. Spring // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – I. 5. – P. 1845 – 1866.
72. Denmark, S. E. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organosilanols and their salts: Practical alternatives to boron- and tin-based methods / S. E. Denmark, C. S. Regens // *Acc. Chem. Res.* – 2008. – V. 41. – I. 11. – P. 1486 – 1499.
73. Denmark, S. E. Design and implementation of new, silicon-based, cross-coupling reactions: importance of silicon-oxygen bonds / S. E. Denmark, R. F. Sweis // *Acc. Chem. Res.* – 2002. – V. 35. – I. 10. – P. 835 – 846.
74. Fuse, S. An iterative approach to the synthesis of thiophene-based organic dyes / S. Fuse, H. Yoshida, T. Takahashi // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – V. 53. – I. 26. – P. 3288 – 3291.

75. Söderholm, M. The crystal and molecular structure of [2-(dimethylamino)ethylthiomethyl]diphenylsilanol / M. Söderholm // *Acta Chem. Scand. B.* – 1984. – V. 38. – I. 4. – P. 303 – 307.
76. Linderman, R. J. Highly diastereoselective intramolecular allylation reactions of mixed silyl-substituted acetals / R. J. Linderman, K. Chen // *J. Org. Chem.* – 1996. – V. 61. – I. 7. – P. 2441 – 2453.
77. Neugebauer, P. Silylfurane und Bis(silyl)butadiene – Synthese, Lithiumderivate, Kristallstrukturen / P. Neugebauer, U. Klingebiel, M. Noltemeyer // *Z. Naturforsch. B.* – V. 55. – I. 10. – P. 913 – 923.
78. Klingebiel, U. 2,5-Bis(di-tert-butylhydroxysilyl)furan as a host molecule for potassium fluoride, H₂O, NH₃ and MeNH₂ / U. Klingebiel, P. Neugebauer, I. Müller, M. Noltemeyer, I. Usón // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2002. – I. 3. – P. 717 – 722.
79. Zhiltsov, A. S. Synthesis and characterization of organo-inorganic nanoobjects based on hyperbranched polyorthoxysiloxanes / A. S. Zhiltsov, K. L. Boldyrev, O. B. Gorbatsévitch, V. V. Kazakova, N. V. Demchenko, G. V. Cherkaev, A. M. Muzafarov // *Silicon* – 2015. – V. 7. – I. 2. – P. 165 – 176.
80. Kazakova, V. V. Synthesis and characterization of hybrid core-shell systems based on molecular silicasols / V. V. Kazakova, A. S. Zholtsov, O. B. Gorbatsévitch, I. B. Meshkov, M. V. Pletneva, N. V. Demchenko, G. V. Cherkaev, A. M. Muzafarov // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2012. – V. 22. – I. 3. – P. 564 – 576.
81. Trost, B. M. Regioselectivity control in a ruthenium-catalyzed cycloisomerization of diyne-ols / B. M. Trost, M. T. Rudd, M. G. Costa, P. I. Lee, A. E. Pomerantz // *Org. Lett.* – 2004. – V. 6. – I. 23. – P. 4235 – 4238.
82. Tacke, R. Synthese der Si-funktionellen Acetylsilane *t*Bu(Me₃SiCH₂)[MeC(O)]SiF und *t*Bu(Me₃SiCH₂)[MeC(O)]SiH sowie Synthese und Kristallstruktur des Acetylsilanols *t*Bu(Me₃SiCH₂)[MeC(O)]SiOH: Substrate für mikrobielle Reduktionen / R.

- Tacke, H. Hengelsberg, E. Klingner, H. Henke // Chem. Ber. – 1992. – V. 125. – I. 3. – P. 607 – 612.
83. Denmark, S. E. Mild and general cross-coupling of (α -alkoxyvinyl)silanols and –silyl hydrides / S. E. Denmark, L. Neuville // Org. Lett. – 2000. – V. 2. – I. 20. – P. 3221 – 3224.
84. Denmark, S. E. Palladium-catalyzed cross-coupling of five-membered heterocyclic silanulates / S. E. Denmark, J. D. Baird, C. S. Regens // J. Org. Chem. – 2008. – V. 73. – I. 4. – P. 1440 – 1455.
85. Denmark, S. E. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of heterocyclic silanulates with substituted aryl iodides and bromides / S. E. Denmark, J. D. Baird // Org. Lett. – 2006. – V. 8. – I. 4. – P. 793 – 795.
86. Tacke, R. Sila-Pharmaka, 31. Mitt. Synthese, Struktur und pharmakologische Eigenschaften von Diphenyl(2-piperidinoethoxymethyl)silanol und seinem Kohlenstoff-Analogon / R. Tacke, H. Lange, W. S. Sheldrick, G. Lambrecht, U. Moser, E. Mutschler // Z. Naturforsch. B. – 1983. – V. 38 – I. 6. – P. 738 – 746.
87. Denmark, S. E. Total synthesis of (+)-papulacandin D / S. E. Denmark, T. Kobayashi, C. S. Regens // Tetrahedron – 2010. – V. 66. – I. 26. – P. 4745 – 4759.
88. Denmark, S. E. Total synthesis of papulacandin D / S. E. Denmark, C. S. Regens, T. Kobayashi // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129. – I. 10. – P. 2774 – 2776.
89. Vand der Kaaden, M. Synthesis and antifungal properties of papulacandin derivatives / M. van der Kaaden, E. Breukink, R. J. Pieters // Beilstein J. Org. Chem. – 2012. – V. 8. – P. 732 – 737.
90. Buynak, J. D. Thermal rearrangements of α -(acyloxy)silanes: formation of chiral precursors and migratory preference of silicon-based groups / J. Org. Chem. – 1991. – V. 56. – I. 25. – P. 7076 – 7083.

91. Chan, T. H. Enantioselective synthesis of epoxides: Sharpless epoxidation of alkenylsilanols / T. H. Chan, L. M. Chen, D. Wang / *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1988. – I. 19. – P. 1280 – 1281
92. Chan, T. H. Enantioselective synthesis of epoxides via Sharpless epoxidation of alkenylsilanols / T. H. Chan, L. M. Chen // *Can. J. Chem.* – 1993. – V. 71. – P. 60 – 67.
93. Yamamoto, K. Kinetic resolution of (\pm)-cyclohex-1-enylsilanols by the Sharpless asymmetric epoxidation / K. Yamamoto, Y. Kawanami, M. Miyazawa // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1993. – I. 5. – P. 436 – 437.
94. Hudrlik, P. F. Desilylation versus elimination reactions of β -hydroxysilanes: effect of substituents on silicon / P. F. Hudrlik, P. Gebreselassie, L. Tafesse, A. M. Hudrlik // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – V. 44. – I. 16. – P. 3409 – 3412.
95. Fässler, J. A novel stereoselective reaction cascade leading from α -silylated allylic alcohols to aldol-type products / J. Fässler, V. Enev, S. Bienz // *Helv. Chim. Acta* – 1999. – V. 82. – P. 561 – 587.
96. Calad, S. A. Silylene transfer to carbonyl compounds and subsequent Ireland-Claisen rearrangements to control formation of quaternary carbon stereocenters / S. A. Calad, K. A. Woerpel // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – I. 7. – P. 2046 – 2047.
97. Hirabayashi, K. Synthesis of cyclopropylsilanols by the Simmons-Smith reaction of alkenylsilanols and lithium alkenylsilanolates / K. Hirabayashi, A. Mori, T. Hiyama // *Tetrahedron Lett.* – 1997. – V. 38. – I. 3. – P. 461 – 464.
98. Denmark, S. E. Cross-coupling reactions of aromatic and heteroaromatic silanolates with aromatic and heteroaromatic halides / S. E. Denmark, R. C. Smith, W.-T. T. Chang, J. M. Muhuhi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – I. 8. – P. 3104 – 3118.
99. Tacke, R. Synthesis and antimuscarinic property of silahexacyclium methyl sulfate / R. Tacke, H. Linoh, K. Rafeiner, G. Lambrecht, E. Mutschler // *J. Organomet. Chem.* – 1989. – V. 359. – I. 2. – P. 159 – 168.

100. Tacke, R. Synthesis of the selective antimuscarinic agent 4-[[cyclohexylhydroxy(2-methoxyphenyl)silyl]methyl]-1,1-dimethylpiperazinium methyl sulfate (o-methoxysilahexocyclium methyl sulfate) / R. Tacke, K. Rafeiner, C. Strohmam, E. Mutschler, G. Lambrecht // Appl. Organomet. Chem. – 1989. – V. 3. – I. 2. – P. 129 – 132.
101. Liebner, F. Synthese von fungicide wirksamen (1*H*-1,2,4,-Triazol-1-yl-methyl)silanen und –siloxanen / F. Liebner, W. Bankwitz, K. Rühlmann // Liebigs Ann. Chem. – 1994. – V. 1994. – I. 2. – P. 145 – 150.
102. Theis, B. Optically active zwitterionic $\lambda^5\text{Si},\lambda^5\text{Si}'$ -disilicates: syntheses, crystal structures, and behavior in aqueous solution / B. Theis, C. Burschka, R. Tacke // Chem. Eur. J. – 2008. – V. 14. – I. 15. – P. 4618 – 4630.
103. Kirpichenko, S. Unusual conformational preferences of 1, 3-dimethyl-3-isopropoxy-3-silapiperidine / S. V. Kirpichenko, B. A. Shainyan, E. Kleinpeter // J. Phys. Org. Chem. – 2012. – V. 25. – I. 12. – P. 1321 – 1327.
104. Hernández, D. Reductive lithiation of methyl substituted diarylmethylsilanes: application to silanediol peptide precursors / D. Hernández, R. Mose, T. Skrydstrup // Org. Lett. – 2011. – V. 13. – I. 4. – P. 732 – 735.
105. Singh, S. Serine protease inhibition by a silanediol peptidomimetic / S. Singh, S. McN. Sieburth // Org. Lett. – 2012. – V. 14. – I. 17. – P. 4422 – 4425.
106. Bo, Y. Efficient, enantioselective assembly of silanediol protease inhibitors / Y. Bo, S. Singh, H. Q. Duong, C. Cao, S. McN. Sieburth // Org. Lett. – 2011. – V. 13. – I. 7. – P. 1787 – 1789.
107. Nielsen, L. Stereocontrolled synthesis of methyl silanediol peptide mimics / L. Nielsen, K. B. Lindsay, J. Faber, N. C. Nielsen, T. Skrydstrup // J. Org. Chem. – 2007. – V. 72. – I. 26. – P. 10035 – 10044.
108. Hernández, D. Further studies toward the stereocontrolled synthesis of silicon-containing peptide mimics / D. Hernández, K. B. Lindsay, L. Nielsen, T. Mittag, K. Bjerglund, S. Friis, R. Mose, T. Skrydstrup // J. Org. Chem. – 2010. – V. 75. – I. 10. – P. 3283 – 3293.

109. Madsen, J. Synthesis and evaluation of silanediols as highly selective uncompetitive inhibitors of human neutrophil elastase / J. Madsen, T. L. Andersen, S. Santamaria, H. Nagase, J. J. Enghild, T. Skrydstrup // *J. Med. Chem.* – 2012. – V. 55. – I. 17. – P. 7900 – 7908.
110. Organ, M. G. Concise synthesis of silanediol-based transition-state isostere inhibitors of proteases / M. G. Organ, C. Buon, C. P. Decicco, A. P. Combs // *Org. Lett.* – 2002. – V. 4. – I. 16. – P. 2683 – 2685.
111. Safa, M. Easy oxidatively induced silicon–carbon bond activation in organoplatinum chemistry / M. Safa, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – I. 16. – P. 2811 – 2813.
112. Durka, K. Synthesis and structural characterization of selected silylated or germylated pyrazoleboronic acids / K. Durka, A. Górska, T. Kliś // *Tetrahedron Lett.* – 2015. – V. 56. – I. 14. – P. 1855 – 1859.
113. Toutov, A. A. Silylation of C–H bonds in aromatic heterocycles by an Earth-abundant metal catalyst / A. A. Toutov, W. B. Liu, K. N. Betz, A. Fedorov, B. M. Stoltz, R. H. Grubbs // *Nature* – 2015. – V. 518. – I. 7537. – P. 80 – 84.
114. Min, T. Enantiocontrol with hydrogen-bond directing pyrrolidinylsilanol catalyst / T. Min, J. C. Fettinger, A. K. Franz // *ACS Catal.* – 2012. – V. 2. – I. 8. – P. 1661 – 1666.
115. Denmark, S. E. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of 2-indolylsilanols with substituted aryl halides / S. E. Denmark, J. D. Baird // *Org. Lett.* – 2004. – V. 6. – I. 20. – P. 3649 – 3652.
116. Vazquez, E. Non-cryogenic method for the preparation of 2-(indolyl) borates, silanes, and silanols / E. Vasquez, I. W. Davies, J. F. Payack // *J. Org. Chem.* – 2002. – V. 67. – I. 21. – P. 7551 – 7552.
117. Fuwa, H. Strategy for the synthesis of 2,3-disubstituted indoles starting from N-(o-halophenyl)allenamides / H. Fuwa, M. Sasaki // *Org. Biomol. Chem.* – 2007. – V. 5. – I. 14. – P. 2214 – 2218.

118. Kost, D. Hypervalent silicon compounds / D. Kost, I. Kalichman // *The Chemistry of organic silicon compounds II* (Ed. By Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley: Chichester. – 1998. – P. 1340 – 1445.
119. Воронков, М. Г. Пентакоординация кремния в производных амидов и гидразидов, содержащих группировку XMe_2SiCH_2N / В. А. Пестунович, Ю. И. Бауков // *Металлоорг. химия* – 1991. – Т. 4. – № 6. – С. 1210 – 1227.
120. Бауков, Ю. И. Синтез и некоторые свойства Si-замещенных N-(диметилсилилметил)лактамов / Ю. И. Бауков, Е. П. Крамарова, А. Г. Шипов, Г. И. Оленева, О. Б. Артамкина, А. И. Албанов, М. Г. Воронков, В. А. Пестунович // *ЖОХ* – 1989. – Т. 59. – № 1. – С. 127 – 145.
121. Boyer, J. Enhancement of silicon-hydrogen bond reactivity in pentacoordinated structures / J. Boyer, C. Breliere, R. J. P. Corriu, A. Krotton, M. Poirier, G. Royo // *J. Organomet. Chem.* – 1986. – V. 311. – I. 3. – P. C39 – C43.
122. Deiters, J. A. Pentacoordinated molecules. 83. Enhanced reactivity of pentacoordinated silicon species. An ab initio approach / J. A. Deiters, R. R. Holmes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – I. 20. – P. 7197 – 7202.
123. Kohei, T. Wurtz-type coupling reaction of pseudo-pentacoordinate halodisilanes using magnesium: enhanced reactivity of the silicon-halogen bond by intramolecular amine-coordination to silicon / T. Kohei, A. Masahiro, S. Tomoyuki, T. Akio // *Chem. Lett. Jap.* – 1999. – V. 28. – I. 4. – P. 335 – 336.
124. Yamamura, M. Intramolecular allylation of the azo group of 2-(allylsilyl)azobenzenes and its photocontrol / M. Yamamura, N. Kano, T. Kawashima // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – V. 692. – I. 1-3. – P. 313 – 325.
125. Николин А.А. Пентакоординированные хлорсиланы с C,O-хелатными лигандами на основе N-метил-N'-органосульфонилапролинамидов / А. А. Николин, Д. Е. Архипов, А. Г. Шипов, Е. П. Крамарова, Н. А. Ковальчук,

- А. А. Корлюков, В. В. Негребецкий, Ю. И. Бауков, А. Бассидэйл, П. Г. Тейлор, А. Боуден, С. Ю. Быликин // ХГС – 2011. – Т. 47. – № 12. – С. 1869 – 1891.
126. Shipov, A. G. 1-Organosulfonyl-2-sila-5-piperazinones: synthesis, molecular and crystal structure, and chemical transformations into 2-aminoacid derivatives / A. G. Shipov, E. P. Kramarova, H. Fang, D. E. Arkhipov, A. A. Nikolin, S. Yu. Bylikin, V. V. Negrebetsky, A. A. Korlyukov, N. A. Voronina, A. R. Bassindale, P. G. Taylor, Y. I. Baukov // *J. Organomet. Chem.* – 2013. – V. 741. – 742. – P. 114 – 121.
127. Klingebiel, U. Homo- and heterocyclic Si-O-systems rings and cages / U. Klingebiel // *Organosilicon Chemistry I – from molecules to materials* (Ed. by N. Auner, J. Weis), VCH: Weinheim. – 1994. – P. 51 – 57.
128. Corriu, R. J. P. Recent developments of molecular chemistry for sol-gel process / R. J. P. Corriu, D. Leclercq // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1996. – V. 35. – I. 13-14. – P. 1420 – 1436.
129. Richter, R. Organosilicon polymers – synthesis, architecture, reactivity and applications / R. Richter, G. Roewer, U. Böhme, K. Busch, F. Babonneau, H. P. Martin, E. Müller // *App. Organomet. Chem.* – 1997. – V. 11. – I. 2. – P. 71 – 106.
130. Waelbroeck, M. Binding and functional properties of hexocyclium and sila-hexocyclium derivatives to muscarinic receptor subtypes / M. Waelbroeck, J. Camus, M. Tastenoy, R. Feifel, E. Mutschler, R. Tacke, C. Strohmann, K. Rafeiner, J. F. Rodrigues de Miranda, G. Lambrecht // *Br. J. Pharmacol.* – 1994. – V. 112. – I. 2. – P. 505 – 514.
131. Lambrecht, G. O-Methoxy-sila-hexocyclium: a new quaternary M₁-selective muscarinic antagonist / G. Lambrecht, G. Gmeling, K. Rafeiner, C. Strohmann, R. Tacke, E. Mutschler // *Eur. J. Pharmacol.* – 1988. – V. 151. – I. 1. – P. 155 – 156.

132. 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. – I. 10. – P. 2641–2652.
133. Bondi, A. Van der Waals volumes and radii / A. Bondi // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68. – I. 3. – P. 441 – 451.
134. Parra, R. D. Cooperativity in intramolecular bifurcated hydrogen bonds: an ab initio study / R. D. Parra, J. Ohlssen // *J. Phys. Chem. A* – 2008. – V. 112. – I. 15. – P. 3492 – 3498.
135. Parra, R. D. Cooperative effects in regular and bifurcated intramolecular OH \cdots O=C interactions: a computational study / R. D. Parra, K. Streu // *Comp. Theor. Chem.* – 2011. – V. 977. – I. 1-3. – P. 181 – 187.
136. Reed, A. E. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint / A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold // *Chem. Rev.* – 1988. – V. 88. – I. 6. – P. 899 – 926.
137. West, R. Hydrogen bonding studies. II. The acidity and basicity of silanols compared to alcohols / R. West, R. H. Baney // *J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – V. 81. – I. 23. – P. 6145 – 6148.
138. Kagiya, T. An infrared spectroscopic study of hydrogen bonds. The liquid-liquid interaction of solvents with trimethylsilanol / T. Kaguya, Y. Sumida, T. Watanabe, T. Tachi // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1971. – V. 44. – I. 4. – P. 923 – 928
139. Hall, H. K. Infrared spectra and strain in cyclic carbonyl compounds / H. K. Hall, R. Zbinden // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80. – I. 23. – P. 6428 – 6432.

140. Trabelsi, S. Intermolecular association in liquid N-methylacetamide as studied by x-ray scattering / S. Trabelsi, S. Nasr // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V 121. – I. 13. – P. 6380 – 6385.
141. Nikolić, A. D. Hydrogen bonding of N-monosubstituted amides. IR and NMR study of N-butylbenzamides / A. D. Nikolić, M. Rozsa-Tarjani, A. Komaromi, J. Csanadi, S. D. Petrović // *J. Mol. Struct.* – 1992. – V. 267. – P. 49 – 54.
142. Albrecht, M. Elementary peptide motifs in the gas phase: FTIR aggregation study of formamide, acetamide, N-methylformamide, and N-methylacetamide / M. Albrecht, C. A. Rice, M. A. Suhm // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – I. 33. – P. 7530 – 7542.
143. Schenck, H. L. Self-association of N-methylacetamide examined by infrared and NMR spectroscopies / H. L. Schenk, K. Hui // *J. Chem. Educ.* – 2011. – V. 88. – I. 8. – P. 1158 – 1161.
144. Zabicky, J. Amides / J. Zabicky // Wiley: Chichester. – 1970. – P. 927.
145. Kim, K.-Y. Theoretical and experimental approaches to evaluate the intermolecular hydrogen-bonding ability of tertiary amides / K.-Y. Kim, H.-J. Lee, A. Karpfen, J. Park, C.-J. Yoon, Y.-S. Choi // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3. – I. 11. – P. 1973 – 1978.
146. Le Questel, J.-Y. Hydrogen-bond basicity of secondary and tertiary amides, carbamates, ureas and lactams / J.-Y. Le Questel, C. Laurence, A. Lachkar, M. Helbert, M. Berthelot // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* – 1992. – I. 12. – P. 2091 – 2094.
147. Spencer, J. N. Amide interactions in aqueous and organic medium / J. N. Spencer, S. K. Berger, C. R. Powell, B. D. Henning, G. S. Furman, W. M. Loffredo, E. M. Rydberg, R. A. Neubert, C. E. Shoop, D. N. Blauch // *J. Phys. Chem.* – 1981. – V. 85. – I. 9. – P. 1236 – 1241.

148. Iwamoto, R. Infrared and near-infrared study of the interaction of amide C=O with water in ideally inert medium / R. Iwamoto // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. – V. 114. – I. 27. – P. 7398 – 7407.
149. Gorobets, N. Yu. Difference between ^1H NMR signals of primary amide protons as a simple spectral index of the amide intramolecular hydrogen bond strength / N. Yu. Gorobets, S. A. Yermolayev, T. Gurley, A. A. Gurinov, P. M. Tolstoy, I. G. Shenderovich, N. E. Leadbeater // *J. Phys. Org. Chem.* – 2012. – V. 25. – I. 4. – P. 287 – 295.
150. Sobczyk, L. Interrelation between H-bond and Pi-electron delocalization / L. Sobczyk, S. J. Grabowski, T. M. Krygowski // *Chem. Rev.* – 2005. – V. 105. – I. 10. – P. 3513 – 3560.
151. Pihko, P. M. Hydrogen bonding in organic synthesis / P. M. Pihko // Wiley: Weinheim. – 2009. – P. 395.
152. Bogunović, Lj. J. $\text{NM}\dots\pi$ molecular complexes of N-trimethylsilylacetamide and aromatic donor molecules / Lj. J. Bogunović, U. B. Mioč, S. V. Ribnikar // *J. Mol. Struct.* – 1990. – V. 219. – P. 227 – 231.
153. Gilg, K. N-(Trimethylsilyl)pyridine-3-carboxamide / *Acta Cryst. Sec. E* – 2007. – V. E63. – P. o4764.
154. Sterkhova I. V. N-trimethylsilyl carboxamides $\text{RC}(\text{O})\text{NHSiMe}_3$ (R = Me, CF_3 , 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.
155. Stalling, D. L. A new silylation reagent for amino acids bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) / D. L. Stalling, C. W. Gehrke, R. W. Zumwalt // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 1968. – V. 31. – I. 4. – P. 616 – 622.
156. Kluge, K. A. N-tert-butyl-2-methyl-propanamide / K. A. Kluge, D. Fridyland, C. E. Macbeth, K. I. Hardcastle // *Acta Cryst. Sec. E.* – 2011. – V. E67. – P. o2143.

157. Jeffrey, G. A. Neutron diffraction at 23 K and *ab initio* molecular-orbital studies of the molecular structure of acetamide / G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, R. K. McMullan, D. J. DeFrees, J. S. Binkley, J. A. Pople // *Acta Cryst. Sec. B* – 1980. – V. 36. – P. 2292 – 2299.
158. Kalyanaraman, B. The disordered crystal structure of bromodifluoroacetamide and trifluoroacetamide / B. Kalyanaraman, L. D. Kispert, J. L. Atwood // *Acta Cryst. Sec. B* – 1978. – V. 34. – P. 1131 – 1136.
159. Butterhof, C. Thermoanalytical evidence of metastable molecular defects in Form I of benzamide / C. Butterhof, T. Martin, P. Ectors, D. Zahn, P. Niemietz, J. Senker, C. Nather, J. Brey // *Cryst. Growth. Des.* – 2012. – V. 12. – I. 11. – P. 5365 – 5372.
160. Fukui, M. Migration of the trimethylsilyl group in silylated acylamides / M. Fukui, K. Itoh, Y. Ishii // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* – 1972. – I. 9. – P. 1043 – 1045.
161. Bassindale, A. R. The structure of silylated amides: N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide, a reassignment of structure / *J. Organomet. Chem.* – 1979. – V. 175. – I. 3. – P. 273 – 284.
162. Lane, T. H. Structure-reactivity relationships of N-alkyl(trimethylsilyl)amides / T. H. Lane, C. L. Frye // *J. Org. Chem.* – 1978. – V. 43. – I. 25. – P. 4890 – 4891.
163. Otter, J. C. Synthesis, structure, and dynamics of (organosilyl) anilides / J. C. Otter, C. L. Adamson, C. H. Yoder, A. L. Rheingold // *Organometallics* – 1990. – V. 9. – I. 5. – P. 1557 – 1562.
164. Yoder, C. H. Hindered rotation and exchange in trimethylsilylanilides / C. H. Yoder, A. D. Belber // *J. Organomet. Chem.* – 1976. – V. 114. – I. 3. – P. 251 – 256.
165. Greenberg, A. Structures and energetics of two bridgehead lactams and their N- and O-protonated forms: an *ab initio* molecular orbital study / A.

- Greenberg, C. A. Venanzi // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – I. 15. – P. 6951 – 6957.
166. Abel, E. W. Relative base strengths of some organosilicon amines / E. W. Abel, D. A. Armitage, G. R. Willey // *Trans. Faraday Soc.* – 1964. – V. 60. – P. 1257 – 1262.
167. Götze, H.-J. Basizität und $\nu(\text{CD})$ -Frequenzverschiebung von Organometallaminen im System Organometallamin/ CDCl_3 / H.-J. Götze, W. Garbe // *Spectrochim. Acta A. Mol. Spectrosc.* – 1979. – V. 35. – I. 8. – P. 975 – 980.
168. Biran, C. Creation de la liaison silicium-carbone par silylation reuctrice de composes fonctionnels allyliques et benzyliques; influence des froupes SiMe_3 sur la stabilization de anions / C. Biran, N. Duffaut, J. Dunogues, R. Calas // *J. Organomet. Chem.* – 1975. – V. 91. – I. 3. – P. 279 – 289.
169. Bank, S. Stabilization of carbanions by silicon. Restricted aryl rotation in the 4-methyl-4'-trimethylsilyldiphenylmethyl anion / S. Bank, J. S. Sturges, D. Heyer, C. H. Bushweller / *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – V. 102. – I. 11. – P. 3982 – 3984.
170. De Groote, Ph. Infrared study of the hydrogen bonding association in polyamides plasticized by benzenesulfonamides. Part I: self-association in amide and sulfonamide systems; Part II: amide-sulfonamide interaction / Ph. De Groote, P. G. Rouxhet, J. Devaux, P. Godard // *Appl. Spectr.* – 2001. – V. 55. – I. 7. – P. 877 – 887.
171. Bagno, A. Site of protonation of carboxylic and non-carboxylic amides in the gas phase and in water / A. Bagno, B. Bujnicki, S. Bertrand, C. Comuzzi, F. Dorigo, P. Janvier, G. Scorrano // *Chem. Eur. J.* – 1999. – I. 2. – V. 5. – P. 523 – 536.
172. Shainyan, B. A. The basicity of sulfonamides and carboxamides. Theoretical and experimental analysis and effect of fluorinated substituent / B. A.

- Shainyan, N. N. Chipanina, L. P. Oznobikhina // *J. Phys. Org. Chem.* – 2012. – V. 25. – I. 9. – P. 738 – 747.
173. Shainyan, B. A. Hydrogen-bonded complexes of sulfonamide and thioamides with DMF: FT-IR and DFT study, NBO analysis / B. A. Shainyan, N. N. Chipanina, L. P. Oznobikhina, G. N. Chernysheva, I. B. Rozentsveig // *J. Phys. Org. Chem.* – 2013. – V. 26. – I. 4. – P 335 – 344.
174. Amenta, V. Interplay of self-association and salvation in polar liquids / V. Amenta, J. L. Cook, C. A. Hunter, C. M. R. Low, H. Sun, J. G. Vinter // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – I. 32. – P. 12091 – 12100.
175. Hambly, A. N. Hydrogen bonding in organic compounds / A. N. Hambly, R. H. Laby // *Austral. J. Chem.* – 1961. – V. 14. – P. 318 – 320.
176. Laurence, C. Lewis basicity and affinity scales: data and measurement / C. Laurence, J.-F. Gal // Wiley: Chichester. – 2009. – P. 476.
177. Chardin, A. Hydrogen-bond basicity of the sulfonyl group. The case of strongly basic sulfonamidates $\text{RSO}_2\text{NNMe}_3$ / A. Chardin, C. Laurence, M. Berthelot, D. G. Morris // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* – 1996. – I. 6. – P 1047 – 1051.
178. Стерхова, И. В. Самоассоциация в инертных средах новых производных трифламида: экспериментальное и теоретическое исследование / И. В. Стерхова, М. Ю. Москалик, Б. А. Шаинян // *ЖОХ* – 2013. – Т. 49. – № 11. – С. 1617 – 1622.
179. Konig, R. Uber das Assozoationsverhalten sekundarer sulfonamide / R. Konig, G. Malewski // *Spectrochim. Acta A. Mol. Spectrosc.* – 1968. – V. 24A. – I. 3. – P. 219 – 230.
180. Чипанина, Н. Н. Самоассоциация N-метилтрифторметансульфонамида в газовой фазе и в инертных растворителях / Н. Н. Чипанина, Л. В. Шерстянникова, В. К. Турчанинов, Б. А. Шаинян // *ЖОХ* – 2004. – Т. 74. – № 10. – С. 1659 – 1664.

181. Чипанина, Н. Н. ИК спектры трифторметансульфонамида и его самоассоциатов в газовой фазе / Н. Н. Чипанина, Л. В. Шерстянникова, Ю. С. Данилевич, В. К. Турчанинов, Б. А. Шаинян // ЖОХ – 2004. – Т. 74. – № 4. – С. 637 – 641.
182. Стерхова, И. В. Строение и внутримолекулярные водородные связи бис(трифторметансульфониламино)метана и N-[(трифторметилсульфонил)аминометил]ацетамида / И. В. Стерхова, В. И. Мещеряков, Н. Н. Чипанина, В. А. Кухарева, Т. Н. Аксаментова, В. К. Турчанинов, Б. А. Шаинян // ЖОХ – 2006. – Т. 76. – № 4. – С. 613 – 620
183. Pley, J. Structure of silylated sulphonamides; a silicon-29 nuclear magnetic resonance investigation / J. Pley, A. R. Bassindale, P. Patel // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 – 1984. – I. 1. – P. 77 – 80.
184. McWilliams, A. R. N-(trimethyl-sil-yl)methane-sulfonamide / A. R. McWilliams, S. Gezahegna, A. J. Lough // Acta Cryst. Sec. E – 2010. – V. 67. – P. 093.
185. Стерхова И. В. Stereoelektronnoe stroeniye i samoassotsiatsiya N-trimetilsilil'sul'fonamidov / И. В. Стерхова, А. Ю. Никонов, И. М. Лазарев, М. Ю. Москалик, Н. Ф. Лазарева // ЖОХ – 2015. – Т. 85. – № 7. – С. 1138–1145.
186. 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.
187. Sommer, L. H. The polar effects of organosilicon substituents in aliphatic amines / L. H. Sommer, J. Rockett // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73. – I. 11. – P. 5130 – 5134.
188. Popowski, E. Basizität von Silylmethyl-aminen / E. Popowski, G. Zingler, H. Kelling // Z. Chem. – 1974. – V. 14. – I. 7. – P. 289.

189. Sommer, L. H. Polar effects of organosilicon substituents in carboxylic acids / L. H. Sommer, J. R. Gold, G. M. Goldberg, N. S. Marans // *J. Am. Chem. Soc.* – 1949. – V. 71. – I. 4. – P. 1509.
190. Finazzi, M. Spectroscopic and theoretical study in substituted N-phenoxyethylanilines / M. Finazzi, R. Piovoso, N. E. Massa, A. H. Jubert, G. Romanelli, J. Jios, J. C. Autino // *J. Phys. Chem. Solids* – 2003. – V. 64. – I. 3. – P. 443 – 453.
191. Gun'ko, Y. K. New pyridine adducts of organosilanols / Y. K. Gun'ko, V. G. Kessler, R. Reilly // *Inorg. Chem. Comm.* – 2004. – V. 6 – I. 7. – P. 341 – 343.
192. Bauer, J. O. Hydrogen bonding principles in inclusion compounds of triphenylsilanol and pyrrolidine: synthesis and structural features of $[(\text{Ph}_3\text{SiOH})_4 \cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_4]$ and $[\text{Ph}_3\text{SiOH} \cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$ / J. O. Bauerm C. Strohmam // *J. Organomet. Chem.* – 2015. – V. 797. – P. 52 – 56.
193. Goeta, A. E. Synthesis, crystal and molecular structures of three triphenylsilanol amine adducts / A. E. Goeta, S. E. Lawrence, M. M. Meechan, A. O'Dowd, T. R. Spalding // *Polyhedron* – 2002. – V. 21. – I. 17. – P. 1689 – 1694.
194. Cui, H. Metal-free, stereospecific bis-silylation of functionalized alkynes with NHC-supported silylamino-silylene / H. Cui, B. Na, C. Cui // *Organometallics* – 2012. – V. 31. – I. 21. – P. 7339 – 7342.
195. Zheng, Y. Synthesis and structure of 1,3-bis(hydroxysilyl)-2,4-dimethyl-2,4-diphenylcyclo-disilazane / Y. Zheng, Y. Tan, L. Dai, Z. Zhang // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – V. 696. – I. 20. – P. 3245 – 3250.
196. Chandrasekhar, V. N-bonded monosilanols: synthesis and characterization of $\text{ArN}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2\text{Cl}$ and $\text{ArN}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2\text{OH}$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) / V. Chandrasekhar, R. Boomishankar, R. Azhakar, K. Gopal, A. Steiner, S. Zacchini // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – I. 10. – P. 1880 – 1885.

197. Wannagat, U. Aminochlorsilane und ihre Umsetzung mit Ammoniak und Methylamin / U. Wannagat, G. Schreiner // *Monatsh. Chem.* – 1965. – V. 96. – N. 6. – P. 1889 – 1894.
198. Passarelli, V. Unsymmetrically substituted dimethyldiaminosilanes as ligands towards zirconium(IV) / V. Passarelli, P. Zanella // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – I. 22. – P. 4439 – 4446.
199. 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.
200. Meinel, B. Crystalline aminoorganosilanes – syntheses, structures, spectroscopic properties / B. Meinel, B. Günther, A. Schwarzer, U. Böhme // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2014. – V. 640. – I. 8-9. – P. 1607 – 1613.
201. 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.
202. Koßmehl, G. Swellable polymeric networks with star-like branching points from styrene, acrylonitrile and multifunctional cyclosiloxanes / G. Koßmehl, A. Fluthwedel, H. Schäfer // *Macromol. Chem.* – 1992. – V. 193. – I. 9. – P. 2289 – 2301.
203. Soderquist, J. A. Hydroboration. 56. Convenient and regiospecific route to functionalized organosilanes through the hydroboration of alkenylsilanes / J. A. Soderquist, H. C. Brown // *J. Org. Chem.* – 1980. – V. 45. – I. 18. – P. 3571 – 3578.
204. Tran, T. K. Thiolate chemistry: a powerful and versatile synthetic tool for immobilization/functionalization of oligothiophenes on a gold surface / T. K. Tran, Q. Bricaud, M. Oçafrain, P. Blanchard, J. Roncali, S. Lenfant, S. Godey, D. Vuillaume, D. Rondeau // *Chem. Eur. J.* – 2011. – V. 17. – I. 20. – P. 5628 – 5640.

205. Tacke, R. A. Zwitterionic spirocyclic pentacoordinate silicon compound synthesized in water by Si-O and Si-C bond cleavage / R. Tacke, R. Bertermann, C. Burschka, S. Dragota // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – I. 33. – P. 5292 – 5295.
206. Pietschnig, R. Synthesis and structure of a silanetriol via hydroxodearylation involving C–Si bond cleavage / R. Pietschnig, F. Belaj // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. – V. 358. – I. 2. – P. 444 – 448.
207. Kameo, H. Si–C bond cleavage by hydride complexes of rhodium and iridium: comparison of Si–C(sp²) and Si–C(sp³) activation / H. Kameo, S. Ishii, H. Nakazawa // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – I. 13. – P. 4663 – 4669.
208. Bruzaud, S. Multinucleus NMR characterization of new silylamines and their corresponding lithium silylamides / S. Bruzaud, A.-F. Mingotaud, A. Soum // *J. Organomet. Chem.* – 1998. – V. 561. – I. 1-2. – P. 77 – 84.
209. Liu, Y. Synthesis and characterization of poly(silphenylenesiloxane)s containing functional side groups, a study to high-temperature elastomer / Y. Liu, I. Imae, A. Makishima, Y. Kawakami // *Sci. Tech. Adv. Mater.* – 2003. – V. 4. – I. 1. – P. 27 – 34.
210. Wrackmeyer, B. ¹³C, ¹⁵N and ²⁹Si nuclear magnetic resonance studies of some aminosilanes and aminodisilanes / B. Wrackmeyer, C. Stader, H. Zhou // *Spectr. Acta. A.* – 1989. – V. 45. – N. 11. – P. 1101 – 1111.
211. Illi, S. Metal-binding sites of N-acetylneuraminic acid / S. Illi, J. Schulten, P. Klüfers // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2013. – V. 639. – I. 1. – P. 77 – 83.
212. Schwarz, D. Pentacoordinate silicon complexes with N-(2-pyridylmethyl)-salicylamide as dianionic (ONN⁻) tridentate chelator / D. Schwarz, E. Brendler, E. Kroke, J. Wagler // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2012. – V. 638. – I. 11. – P. 1768 – 1775.
213. Gericke, R. Ring-strain-formation Lewis acidity? A pentacoordinate silacyclobutane comprising exclusively equatorial Si-C bonds / R. Gericke, D.

- Gerlach, J. Wagler // *Organometallics* – 2009. – V. 28. – I. 23. – P. 6831 – 6834.
214. Oka, N. Stereocontrolled synthesis of tertiary silanes via optically pure 1,3,2-oxazasilolidine derivatives / N. Oka, M. Nakamura, N. Soeda, T. Wada // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V. 694. – I. 14. – P. 2171 – 2178.
215. Wagler, J. Ring opening of organosilicon-substituted benzoxazolinone: a convenient route to chelating ureato and carbamido ligands / J. Wagler, A. F. Hill // *Organometallics* – 2008. – V. 27. – I. 24. – P. 6579 – 6586.
216. Jiménez-Pérez, V. M. Hypervalent and binuclear silicon and germanium derivatives from bis-(3,5-di-tert-butyl-2-phenol)-oxamide / V. M. Jiménez-Pérez, C. Camacho-Camacho, A. Ramos-Organillo, R. Ramírez-Trejo, A. Peña-Hueso, R. Contreras, A. Flores-Parra // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – V. 692. – I. 25. – P. 5549 – 5554.
217. Di Fabio, R. Nitrate ester derivatives from epoxides using CAN: efficient preparation of key intermediates in the synthesis of 4-alkoxytrienins / R. Di Fabio, T. Rossi, R. J. Thomas // *Tetrahedron Lett.* – 1997. – V. 38. – I. 20. – P. 3587 – 3590.
218. Хананашвили, Л. М. Реакции 2-пирролидона и ϵ -капролактама с гексаметилциклотрисилазаном / Л. М. Хананашвили, Д. Ш. Ахобадзе, Л. К. Джаниашвили, Ц. А. Тугуши, Г. Г. Андроникашвили // *ЖОХ* – 1986. – Т. 56. -- № 11. – С. 2577 – 2579.
219. Klebe, J. F. Optically active silicon in 2-siloxazolidones-5. An asymmetric synthesis / J. F. Klebe, H. Finkbeiner // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – V. 90. – I. 26. – P. 7255 – 7261.
220. Klebe, J. F. Linear difunctional silylamide and process therefor / J. F. Klebe – US Patent US3488371, 1970.
221. 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

222. Yoder, C. H. A multinuclear NMR study of N-(chlorodimethylsilylmethyl) amides / C. H. Yoder, W. D. Smith, B. L. Buckwalter, C. D. Schaeffer Jr., K. J. Sullivan, M. F. Lehman // J. Organomet. Chem. – 1995. – V. 492. – I. 2. – P. 129 – 133.
223. "WHO Model List of Essential Medicines". World Health Organization. October 2013. <http://www.who.int/medicines/publications/essentialmedicines/>
224. Toussaint, K. What do we (not) know about how paracetamol (acetaminophen) works? / K. Toussaint, X. C. Yang, M. A. Zielinski, K. L. Reigle, S. D. Sacavage, S. Nagar, R. B. Raffa // J. Clin. Pharm. Ther. – 2010. – V. 35. – I. 6. – P. 617 – 638.
225. Qureshi, Z.-U.-R. Anti-platelet and anti-arthritic activity of orthocetamol (2-acetamidophenol): an ortho (*O*) positional isomer of paracetamol / Z.-U.-R. Qureshi, M. Aslam, T.Z. Saeed, A. Sial // Turk. J. Pharm. Sci. – 2015. – V. 12. – I. 3. – P. 315 – 326.
226. Perveen, K. Protective efficacy of N-(2-hydroxyphenyl)acetamide against adjuvant-induced arthritis in rats / K. Perveen, F. Hanif, H. Jawed, S. U. Simjee // Biomed. Res. Int. – 2013.
227. Jawed, H. N-(2-hydroxyphenyl)acetamide inhibits inflammation-related cytokines and ROS in adjuvant-induced arthritic (AIA) rats / H. Jawed, S. U. Shah, S. Jamall, S. U. Simjee // Int. Immunopharmacol. – 2010. – V. 10. – I. 8. – P. 900 – 905.
228. Perveen, K. N-(2-hydroxyphenyl)acetamide: a novel suppressor of Toll-like receptors (TLR-2 and TLR-4) in adjuvant-induced arthritic rats / K. Perveen, F. Hanif, H. Jawed, S. Jamall, S. U. Simjee // Mol. Cell. Biochem. – 2014. – V. 394. – I. 1-2. – P. 67 – 75.
229. Saeed, S. A. Therapeutic applications of 2-hydroxyacetanilide / S. A. Saeed, S. O. Saeed – US Patent US20050049229, 2005.
230. Hanif, F. N-(2-hydroxyphenyl)acetamide (NA-2) and Temozolomide synergistically induce apoptosis in human glioblastoma cell line U87 / F.

- Hanif, K. Perveen, H. Jawed, A. Ahmed, S. M. Malhi, S. Jamall, S. U. Simjee // *Cancer Cell. Int.* – 2014. – V. 14 – I. 1. – P. 133 – 142.
231. Guzman, J. D. 2-Hydroxy-substituted cinnamic acids and acetanilides are selective growth inhibitors of *Mycobacterium tuberculosis* / J. D. Guzman, P. N. Mortazavi, T. Munshi, D. Evangelopoulos, T. D. McHugh, S. Gibbons, J. Malkinson, S. Bhakta // *Med. Chem. Commun.* – 2014. – V. 5. – I. 1. – P. 47 – 50.
232. Green, A. E. Cesium carbonate mediated aryl triflate esters deprotection / A. E. Green, V. Agouridas, E. Deniau // *Tetrahedron Lett.* – 2013. – V. 54. – I. 51. – P. 7078 – 7079.
233. Rambabu, D. Amberlyst-15-catalyzed synthesis of 2-substituted 1,3-benzazoles in water under ultrasound / D. Rambabu, P. R. K. Murthi, B. Dulla, M. V. B. Rao, M. Pal // *Synth. Commun.* – 2013. – V. 43. – I. 22. – P. 3083 – 3092.
234. Dai, J.-J. Copper-promoted Sandmeyer trifluoromethylation reaction / J.-J. Dai, C. Fang, B. Xiao, J. Yi, J. Xu, Z.-J. Liu, X. Lu, L. Liu, Y. Fu // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – I. 23. – P. 8436 – 8439.
235. Ivanova, Y. B. New heterocyclic chalcones. Part 6. Synthesis and cytotoxic activities of 5- or 6-(3-aryl-2-propenoyl)-2(3H)benzoxazolones / Y. B. Ivanova, G. Momekov, O. Petrov // *Heterocycl. Commun.* – 2013. – V. 19. – I. 1. – P. 23 – 28.
236. Venkateswarlu, V. C-H oxygenation and N-trifluoroacylation of arylamines under metal-free conditions: a convenient approach to 2-aminophenols and N-trifluoroacyl-ortho-aminophenols / V. Venkateswarlu, K. A. A. Kumar, S. Balgotra, G. L. Reddy, M. Srinivas, R. A. Vishwakarma, S. D. Sawant // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20. – I. 22. – P. 6641 – 6645.
237. Xia, Z. Arylative cyclization of 2-isocyanobiphenyls with anilines: one-pot synthesis of 6-arylphenanthridines via competitive reaction pathways / Z. Xia,

- J. Huang, Y. He, J. Zhao, J. Lei, Q. Zhu // *Org. Lett.* – 2014. – V. 16. – I. 9. – P. 2546 – 2549.
238. Hibbert, F. Hydrogen bonding and structure of 2-hydroxy-N-acylanilines in the solid state and in solution / F. Hibbert, J. F. Mills, S. C. Nyburg, A. W. Parkins // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* – 1998. – I. 3. – P. 629 – 634.
239. 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.
240. Kalikhman, I. D. The reaction of N-trimethylsilyl-amides and –lactams with dimethyl(chloromethyl)chlorosilane. Kinetically controlled formation of (N→Si) chelate intermediates, O-[(dimethylchlorosilyl)methyl]imidates and their rearrangement to final (O→Si) chelate N-[(dimethylchlorosilyl)methyl]amides and lactams / I. D. Kalikhman, A. I. Albanov, O. B. Bannikova, L. I. Belousova, M. G. Voronkov, V. A. Pestunovich, A. G. Shipov, E. P. Kramarova, Yu. I. Baukov // *J. Organomet. Chem.* – 1989. – V. 361. – I. 2. – P. 147 – 155.
241. Бауков, Ю. И. Взаимодействие амидов гидроксикислот и их O-триметилсилильных производных с диметилхлорметилхлорсиланом. Синтез шестичленных 1-окса-4-аза-2-сила- и 1-окса-4-аза-2,6-дисилацикланов / Ю. И. Бауков, А. Г. Шипов, Е. П.Крамарова, Е. А. Мамаева, О. А. Замышляева, Н. А. Анисимова, В. В. Негребецкий // *ЖОрХ* – 1996. – Т. 32 – № 8. – С. 1259 – 1271.
242. Курочка, А. В. Шести- и семичленные 1-окса-4-аза-2-силацикланы и родственные соединения. Синтез, химические свойства и биологическая активность / А. В. Курочка, А. С. Лосев, Е. А. Негребецкая, О. А. Замышляева, В. В. Негребецкий, Е. П. Крамарова, А. Г. Шипов, Ю. И. Бауков // *Рос. Хим. Ж.* – 2004. – Т. XLVIII. – № 4. – С. 100 – 108.

243. Li, K.-L. Regioselective syntheses of 2- and 4-formylpyrido[2,1-*b*]benzoxazoles / K.-L. Li, Z.-B. Du, C.-C. Guo, Q.-Y. Chen // *J. Org. Chem.* – 2009. – V. 74. – I. 9. – P. 3286 – 3292.
244. Kurochka, A. V. Six- and seven-membered 1-oxa-4-aza-2-silacyclanes as possible correctors of adaptational mechanisms / A. V. Kurochka, O. V. Agafonova, A. S. Losev, E. A. Mamaeva, S. Yu. Bylikin, V. V. Negrebetsky, E. P. Kramarova, A. G. Shipov, Y. I. Baukov // *Met. Based Drugs* – 1998. – V. 5. – I. 1. – P. 25 – 33.
245. Nagarajan, K. Configuration of the amide bond in N-acylindolines and N-acyltetrahydroquinolines / K. Nagarajan, M. D. Nair, P. M. Pillai // *Tetrahedron* – 1967. – V. 23. – I. 4. – P. 1683 – 1690.
246. Liang, Y. Palladium-catalyzed silyl C(sp³)-H bond activation / Y. Liang, W. Geng, J. Wei, K. Ouyang, Z. Xi // *Org. Biomol. Chem.* – 2012. – V. 10. – I. 8. – P. 1537 – 1542.
247. Vidal, J. P. Structure cristalline et moléculaire du diphényl-2,2 sila-2 Δ^3 bromo-3 tétralone-1 / J. P. Vidal, J. L. Galigné, J. Falgueirettes // *Acta Cryst. Sec. B* – 1972. – V. 28. – I. 11. – P. 3130 – 3137.
248. Agenet, N. Synthesis of 4:5-benzo-1-cobalta-2-silacyclopentenes and their reactions with alkynes and alkenes: an expedient route to silicon-containing polycyclic frameworks / N. Agenet, J.-H. Mirebeau, M. Petit, R. Thouvenot, V. Gandon, M. Malacria, C. Aubert // *Organometallics* – 2007. – V. 26. – I. 4. – P. 819 – 830.
249. Vidal, J. P. Structure cristalline et configuration absolue du naphtyl-2 fluoro-2 sila-2 tétrahydro-1,2,3,4-naphtalène / J. P. Vidal, J. Falgueirettes // *Acta Cryst. Sec. B* – 1973. – V. 29. – I. 12. – P. 2833 – 2838.
250. Tang, G. Q. Proton-transfer spectroscopy of benzanilide. Amide-imidol tautomerism / G. Q. Tang, J. MacInnis, M. Kasha // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109. – I. 8. – P. 2531 – 2533.

251. Bandyopadhyay, D. P. On the ground and excited state molecular electronic structures and properties of benzanilide and its tautomer and their solvent dielectric modulations / D. P. Bandyopadhyay, D. Majumdar, S. P. Bhattacharyya, K. K. Das // *J. Mol. Struct. Theochem* – 1996. – V. 367. – P. 127 – 138.
252. Karsch, H. H. New method for the synthesis of silaheterocycles and the first pentacoordinate silanol / H. H. Karsch, F. Bienlein, A. Sladek, M. Heckel, K. Burger // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – I. 18. – P. 5160 – 5161.
253. Barton, D. *Comprehensive organic chemistry. Vol. 6.* / D. Barton, W. D. Ollis // Pergamon: Oxford. – 1979. – P. 1628.
254. Lazareva N. F. Synthesis of (chloromethyl)dimethylsilanol / N. F. Lazareva, A. Yu. Nikonov // *Monatsh. Chem.* – 2015. – V. 146. – I. 6. – P. 983–986.
255. Deka, K. Amine catalysed silicon–oxygen bond formation / K. Deka, R. J. Sarma, J. B. Baruah // *Inorg. Chem. Commun.* – 2005. – V. 8. – I. 12. – P. 1082 – 1084.
256. Кабачник М. И. Новое в теории кислот и оснований / М. И. Кабачник // *Успехи химии* – 1979. – Т. 48. – № 9. – С. 1523 – 1547.
257. Klebe, J. F. Silyl-proton exchange reactions / J. F. Klebe // *Acc. Chem. Res.* – 1970. – V. 3. – I. 9. – P. 299 – 305.
258. Мижирицкий, М. Д. Новые силилирующие реагенты. Методы получения и свойства / М. Д. Мижирицкий, Ю. А. Южелевский // *Успехи химии* – 1987. – Т. 56. – № 4. – С. 609 – 628.
259. Кашутина, М. В. Силилирование органических соединения / М. В. Кашутина, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский // *Успехи химии* – 1975. – Т. 44. – № 9. – С. 1620 – 1648.
260. Hillyard, R. W. Jr. The structures of some amides obtained from chloromethyldimethylchlorosilane / R. W. Hillyard Jr., M. R. Colleen, C. H. Yoder // *J. Organomet. Chem.* – 1978. – V. 153. – I. 3. – P. 369 – 377.

261. Yoder, C. H. Reactions of the ambidentate substrate chloromethyldimethylchlorosilane with amines and amides / C. H. Yoder, C. M. Ryan, G. F. Martin, P. S. Ho // *J. Organomet. Chem.* – 1980. – V. 190. – I. 1. – P. 1 – 7.
262. Лазарева, Н. Ф. Синтез и строение кремнийсодержащих N-метил и N-бензоиламидов диизопропилфосфорной кислоты / Н. Ф. Лазарева, Е. П. Доронина, Е. Ф. Белоголова, Б. А. Шаинян, В. Ф. Сидоркин // *ЖОХ.* – 2007. – Т. 77. – № 7. – С. 1094 – 1102.
263. Schraml, J. ^{29}Si NMR experiments in solutions of organosilicon compounds / J. Schraml // *The chemistry of organic silicon compounds III* (Ed. By Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley: Chichester. – 2001. – P. 223 – 339.
264. Williams, E. A. Silicon-29 NMR. Solvent effects on chemical shifts of silanols and silylamines / E. A. Williams, J. D. Cargioli, R. W. Laroche // *J. Organomet. Chem.* – 1976. – V. 108. – I. 2. – P. 153 – 158.
265. Handa, M. Physical and donor – acceptor properties of 3-propyl-4-ethylsydnone // M. Handa, M. Kataoka, M. Wakaumi, Y. Sasaki // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1997. – V. 70. – I. 2. – P. 315 – 320.
266. Marcus, Y. The properties of solvents / Y. Marcus // Wiley: Chichester. – 1998. – P. 254.
267. Frisch, M. J. Gaussian 09, Revision C.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.

E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox. – Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2010.

268. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд // М: Мир. – 1976. – 311 с.