

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 91, номер 12, 2021

Тематический выпуск «Химия органических соединений кремния и его аналогов»,  
приуроченный к 100-летию со дня рождения академика М.Г. Воронкова  
(приглашенный редактор – Н.Ф. Лазарева, Иркутский институт химии  
им. А.Е. Фаворского СО РАН)

Вклад научной школы академика М.Г. Воронкова в развитие химии биологически активных атранов (протатранов и гидрометаллатранов) (обзор) <i>Ю. А. Кондратенко, Т. А. Кочина</i>	1807
Ион-дипольное взаимодействие (поляризационный эффект) в соединениях элементов 14 группы (обзор) <i>О. В. Кузнецова, А. Н. Егорочкин, Н. М. Хамалетдинова</i>	1830
Теоретический анализ реакционной способности N-[2-бром-2-(триметилсилил)этил]сульфонамидов и их самоассоциации <i>Л. П. Ознобихина, Н. Н. Чипанина, В. В. Астахова, М. Ю. Москалик, Б. А. Шаинян</i>	1854
Природа связи в системе $AsCl_3-POCl_3$ по результатам расчетов <i>ab initio</i> <i>В. П. Фешин, Е. В. Фешина</i>	1862
Взаимодействие замещенных калиевых солей элементов 14 группы с 1-хлорметилсилатраном: замещение или перегруппировка? <i>К. В. Зайцев, Ю. Ф. Опруненко</i>	1868
Окисление триорганосиланов и родственных соединений диоксидом хлора <i>С. А. Грабовский, Н. Н. Кабальнова</i>	1874
(Хлорметил)алкоксигалогенсиланы в реакции с N-триметилсилил-N-метилацетамидом <i>Н. Ф. Лазарева, Н. Н. Чипанина, А. С. Солдатенко, Л. П. Ознобихина</i>	1887
N,N'-Бис(силилметил)азодикарбоксамиды <i>Н. Ф. Лазарева, И. М. Лазарев</i>	1897
2,2'-Бис[(хлорметил)диорганилсилилокси]азобензолы <i>А. С. Солдатенко, Н. Ф. Лазарева</i>	1902
Новые производные 3-аминопропилсилатрана и сорбционная активность модифицированного ими силикагеля <i>Е. Н. Оборина, С. Н. Адамович</i>	1910
Взаимодействие 1-герматранолгидрата с дикарбоновыми кислотами <i>В. П. Барышок, Н. Т. З. Ле</i>	1917
Получение и свойства кремний-фосфорорганических гибридных соединений на основе 3-аминопропилтриэтоксисилана, тетраэтоксисилана и (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты <i>Т. И. Куликова, Н. В. Золотарева, О. В. Новикова, В. В. Семенов</i>	1929
Синтез солей и ионных жидкостей на основе 2-аминотиазолиевых катионов <i>И. А. Дорофеев, Л. В. Жилицкая, Н. О. Ярош</i>	1937
Синтез 7-амино-3-трет-бутил-2-алкилтиопирроло[1,2-b][1,2,4]триазин-6-карбоксилатов <i>С. М. Иванов, Е. И. Тужаров, Н. Г. Колотыркина</i>	1944
Синтез, строение и гемореологическая активность пентазамещенного циклогексанола <i>И. В. Паламарчук, З. Т. Шульгау, Ш. Д. Сергазы, А. М. Жуликеева, Ю. В. Гатилов, И. В. Кулаков</i>	1954
Синтез и антиноцицептивная активность замещенных 5-(тет)арил-3-(4-метилбензоил)гидразоно-3H-фуран-2-онов <i>Д. В. Липин, Е. И. Денисова, И. О. Девяткин, Е. А. Оконешникова, Д. А. Шипиловских, Р. Р. Махмудов, Н. М. Игидов, С. А. Шипиловских</i>	1962



# ВКЛАД НАУЧНОЙ ШКОЛЫ АКАДЕМИКА М.Г. ВОРОНКОВА В РАЗВИТИЕ ХИМИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АТРАНОВ (ПРОТАТРАНОВ И ГИДРОМЕТАЛЛАТРАНОВ) (ОБЗОР)

© 2021 г. Ю. А. Кондратенко\*, Т. А. Кочина

*Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук,  
наб. Макарова 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия  
\*e-mail: kondratencko.iulia@yandex.ru*

Поступило в Редакцию 22 июня 2021 г.  
После доработки 19 июля 2021 г.  
Принято к печати 26 июля 2021 г.

Обобщены и представлены основные результаты многолетних исследований научной школы академика Михаила Григорьевича Воронкова в области двух подгрупп семейства атранов – протатранов и гидрометаллатранов, а также результаты работ, которые являются продолжением исследований, начатых академиком М.Г. Воронковым. Многолетние исследования атранов под руководством М.Г. Воронкова позволили открыть их уникальную биологическую активность, создать ряд оригинальных лекарственных препаратов, не имеющих аналогов в мировой медицине и средств химизации сельского хозяйства – биостимуляторов и адаптогенов для сельскохозяйственных растений, животных, полезных насекомых и микроорганизмов.

**Ключевые слова:** атраны, протатраны, гидрометаллатраны, триэтаноламин, трекрезан, биологически активные вещества

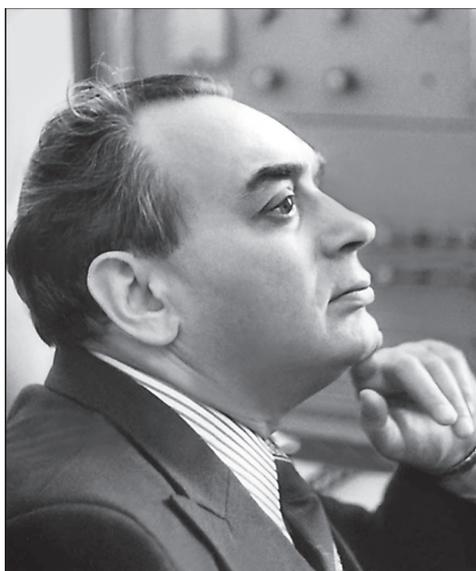
**DOI:** 10.31857/S0044460X21120015

1. Введение	1807
2. М.Г. Воронков – основоположник класса атранов	1808
3. Атраны	1810
4. Протатраны	1812
5. Гидрометаллатраны	1820
5. Заключение	1823

## 1. ВВЕДЕНИЕ

На сегодня хорошо известно, что атраны – внутрикомплексные соединения гидроксикалиамина с кремний-, германий-, олово- и другими органическими и координационными соединениями, содержащие трансаннулярную донорно-акцептор-

ную связь N→M, обладают высокой специфической биологической активностью широкого спектра действия. Однако о биологической активности кремнийорганических соединений практически ничего не было известно до 1964 г., когда академик М.Г. Воронков впервые обнаружил чрезвычайно



высокую токсичность 1-фенилсилатрана, что впоследствии привело к созданию нового поколения экологически безопасных зооцидов. Именно это открытие послужило мощным толчком к развитию не только кремнийорганической химии, но и привело к широкому изучению соединений класса атранов. Работы М.Г. Воронкова в области атранов, берущие начало еще со второй половины XX века, широко известны мировому научному сообществу, и исследования в этом направлении активно продолжаются и в настоящее время. Обширные исследования биологической активности атранов привели к созданию широкого ряда лекарственных препаратов – новых классов адаптогенов и иммуномодуляторов. Яркими примерами являются лекарственные препараты трекрезан (крезацин) на основе трис(2-гидроксиэтил)аммониевой соли 2-метилфеноксисукусной кислоты, аналог трекрезана – хлоркрезацин (2-метил-4-хлорфеноксидат трис(2-гидроксиэтил)аммония), мивал (хлорметилсилатран), мигуген (этоксисилатран) и др.

В настоящем обзоре более подробно рассмотрены основные результаты многолетних исследований научной школы М.Г. Воронкова в области двух групп представителей семейства атранов – протатранов и гидрометаллатранов, а также результаты работ, которые являются продолжением исследований, начатых академиком М.Г. Воронковым. Металлатраны, в частности силатраны, как наиболее изученные представители атранов, здесь

не будут рассмотрены. Их подробное рассмотрение, включая биологическую активность и аспекты практического применения, представлены в обзорах [1–4].

## 2. М.Г. ВОРОНКОВ – ОСНОВОПОЛОЖНИК КЛАССА АТРАНОВ

Академик Михаил Григорьевич Воронков – личность космического масштаба и его исследования, конечно же, не ограничиваются открытием соединений класса атранов. Выдающийся ученый с мировым именем, он является основателем одной из ведущих научных химических школ России, проводящей фундаментальные исследования в области химии органических соединений тетра-, гипер- и гиповалентных кремния, германия и олова, а также органических соединений серы, фосфора, фтора и иода. Им так же внесен фундаментальный вклад в физическую органическую химию, медицинскую химию, фармакологию и агрохимию. Его стремление находить практическое применение результатам научных исследований позволило внести существенный вклад в различные области промышленности и сельского хозяйства.

Научная жизнь М.Г. Воронкова началась в 1954 году в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Академии наук СССР в лаборатории профессора Б.Н. Долгова – пионера советской кремнийорганической химии. Научные интересы этих выдающихся ученых в то время сосредоточились на химии кремнийорганических соединений и основные фундаментальные исследования того периода были направлены на изучение реакций гетеролитического расщепления силоксановой связи Si–O, включающей тетракоординированный атом кремния. Эта связь, как известно, является наиболее важной связью в химии кремнийорганических соединений. Результаты исследований силоксановой связи легли в основу докторской диссертации М.Г. Воронкова и обобщены в монографии «Силоксановая связь» [5]. В 1961 году появилось первое сообщение о синтезе пентакоординированных трициклических силоксазолидинов [6]. Вслед за этим открытием к изучению пентакоординированных соединений кремния приступил М.Г. Воронков [7, 8] в Институте органического синтеза Академии наук Латвийской ССР, куда он был приглашен возглавить лабораторию

рию элементоорганических соединений. Именно М.Г. Воронков ввел термин «силатраны» для обозначения пентакоординированных кремнийорганических эфиров гидроксилкиламинов.

В Институте органического синтеза Академии наук Латвийской ССР М.Г. Воронков развил три новых научных направления: химию силатранов [9, 10], химию герматранов [11] и новые реакции элементной серы с органическими соединениями [12–14]. Одной из них – реакции серы с арилгалогеналканами – присвоено его имя (реакция Воронкова). Эта реакция основана на взаимодействии элементной серы с арилгалогеналканами:  $ArC_nH_{2n-m-1}X_m$  ( $X = Cl, Br, n \geq 1, m \geq 1$ ) при 180–300°C и приводит к разнообразным серосодержащим гетероциклическим системам ароматического ряда, включающим циклы тиофена, тиенотиофенов, 1,4-дитиадиаена и 1,2-дитиолен-3-тиона, а также к производным стильбена [15].

Широкое распространение кремния в неживой природе, с одной стороны, и низкое, почти на уровне случайных включений в большинстве живых организмов с другой стороны, долгое время являлось причиной скептического отношения большинства ученых к самой мысли об участии этого элемента в биологических процессах. В 60-е годы прошедшего столетия, началось стремительное внедрение кремнийорганических полимеров (силиконов) в медицину и косметологию, в частности, в имплантационную хирургию, что также говорило об инертности соединений кремния. В это же время под руководством М.Г. Воронкова, были начаты работы по исследованию биологической активности соединений кремния. Среди нового класса органических соединений пентакоординированного кремния, названного М.Г. Воронковым, как уже отмечалось, силатранами, были обнаружены вещества, обладающие необычно высокой специфической токсичностью для теплокровных животных. Данные об этих исследованиях были им доложены на 1 Международном симпозиуме по кремнийорганической химии в Праге в 1965 году и признаны сенсационными [16]. Это открытие нанесло сокрушительный удар по доминировавшим в науке представлениям о биологической инертности соединений кремния по отношению к живым организмам, привело к переосмыслению роли этого элемента в живой природе и явилось

отправным пунктом создания новой области науки на стыке химии, биологии и биохимии – био-кремнийорганической химии [17]. В 1977 году на Нобелевском симпозиуме в Стокгольме после докладов ведущих ученых мира по проблеме «Кремний и жизнь» кремний был официально признан элементом жизни [18]. Открытие специфической биологической активности 1-арилсилатранов и их аналогов послужило мощным толчком к синтезу и широкому исследованию биологической активности соединений этого класса во всем мире. Однако впервые эти исследования начались в 70-х годах прошлого столетия под руководством выдающегося российского ученого М.Г. Воронкова. Им же заложены фундаментальные основы химии силатранов, герматранов и других соединений гипервалентных кремния, германия и олова.

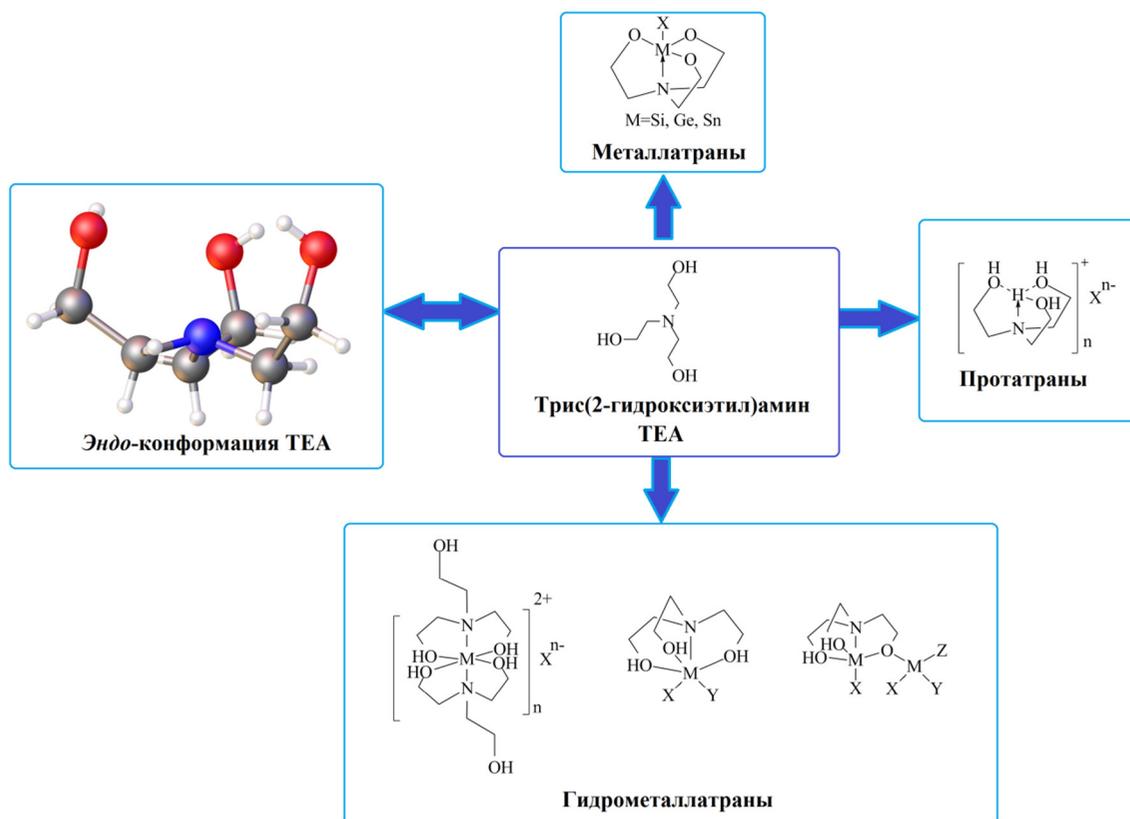
В 1970 году М.Г. Воронков был приглашен в Иркутский институт органической химии (в настоящее время Иркутский институт химии СО РАН) СО АН СССР, который он возглавлял в течение 25 лет. Именно в Иркутске были продолжены исследования новых биологически активных внутрикомплексных соединений класса атранов.

В начале 70-х годов М.Г. Воронков впервые обратил внимание на то, что перевод биологически активных органических кислот в их триэтаноламмониевые соли не только повышает растворимость этих кислот в воде и понижает их кислотность, но и существенно повышает производимый ими фармакологический эффект и расширяет спектр их физиологического действия [19]. Это открытие послужило отправной точкой для широкого изучения данных солей, впоследствии названных М.Г. Воронковым протатранами.

В начале 2000-х годов М.Г. Воронков с коллегами из Иркутского института химии СО РАН приступили к изучению биологической активности гидрометаллатранов – координационных соединений гидроксилкиламинов. Несмотря на то, что о взаимодействии гидроксилкиламинов с солями металлов сообщалось еще в 70-х годах прошлого столетия [20–22], об их биологической активности до этого момента практически ничего не было известно.

В 2003 году Михаил Григорьевич вернулся в Институт химии силикатов РАН, где возглавил

Схема 1.



лабораторию кремнийорганических соединений и материалов. Здесь были продолжены исследования соединений класса атранов, которые ведутся и по сей день.

Многолетние исследования под руководством М.Г. Воронкова позволили открыть уникальную биологическую активность силатранов и других представителей атранов (протатраны, металлатраны, гидрометаллатраны), создать ряд оригинальных лекарственных препаратов, не имеющих аналогов в мировой медицине (трекрезан, мивал, силакаст, феракрил, аргакрил, циакрил, ацизол, цитримин, хлоркрезацин и др.) и средств химизации сельского хозяйства – биостимуляторов и адаптогенов для сельскохозяйственных растений, животных, полезных насекомых и микроорганизмов. Более подробно результаты этих многолетних исследований в области протатранов и гидрометаллатранов будут рассмотрены далее.

### 3. АТРАНЫ

К классу атранов общепринято относить металлатраны (силатраны, герматраны, станнатраны и др.), протатраны – гидроксиалкиламмониевые соли и гидрометаллатраны – координационные соединения гидроксиалкиламинов (схема 1).

Молекула металлатрана представляет собой каркасную конструкцию из трех ветвей, концы которых сходятся в двух трехлучевых узлах с образованием трех пятичленных циклов, что несколько напоминает трехлепестковый бутон. Наиболее интересная деталь такой конструкции — смещение узлового атома азота из плоскости окружающих его трех атомов углерода по направлению к элементу (Si, Ge, Sn), который находится в другом узле. Это результат трансаннулярной связи [23, 24].

Высокую и специфическую биологическую активность силатранов можно объяснить их не-

обычной тригонально-пирамидальной структурой, содержащей трансаннулярную донорно-акцепторную связь  $N \rightarrow Si$ , приводящей, наряду с индуктивным взаимодействием между атомами азота и кислорода через систему  $\sigma$ -связей и через пространство внутри гетероциклического скелета, к высокому дипольному моменту молекулы (7–10 Д) и повышенной электроотрицательности эндоциклических атомов кислорода, т. е. их нуклеофильности [2, 4].

Следует отметить, что молекула исходного трис(2-гидроксиэтил)амин (ТЕА) характеризуется *эндо*-конформацией (неподеленная пара электронов азота направлена внутрь абажура из трех гидроксиэтильных групп, схема 1) и в кристаллической фазе ТЕА существует только в форме димеров [25]. Как и следовало ожидать, в катионах трис(2-гидроксиэтил)аммония сохраняется *эндо*-конформация ТЕА – три гидроксиэтильные ветви окружают аммонийный атом водорода с образованием трех внутримолекулярных водородных связей. Именно благодаря уникальному строению катиона трис(2-гидроксиэтил)аммониевые соли и их ближайшие структурные аналоги стали широко известны как протатраны. Следует также отметить, что при замене аммонийного атома водорода на четвертую гидроксиэтильную ветвь, т. е. при переходе к тетракис(2-гидроксиэтил)аммониевым солям  $[N(C_2H_4OH)_4]_nX$ , происходит разупорядочивание *эндо*-конформации (рис. 1) [26].

Гидрометаллатраны представляют собой продукты взаимодействия гидроксиалкиламинов с солями металлов. Среди них, наиболее распространены комплексы с солями переходных металлов. В зависимости от ряда факторов их строение может существенно варьироваться – от моноядерных катионных до полиядерных смешанно-лигандных комплексов (схема 1). Как правило, в таких комплексах ТЕА действует как три- ( $N, O, O'$ ) или тетраденатный ( $N, O, O', O''$ ) лиганд. Ввиду сохранения гидроксильных атомов водорода и трициклическому строению комплексов ТЕА М.Г. Воронков ввел термин «гидрометаллатраны» для их обозначения. Однако при образовании полиядерных гидрометаллатранов часто происходит диссоциация ТЕА с потерей одного или нескольких гидроксильных атомов водорода. Благодаря этому в полиядерных

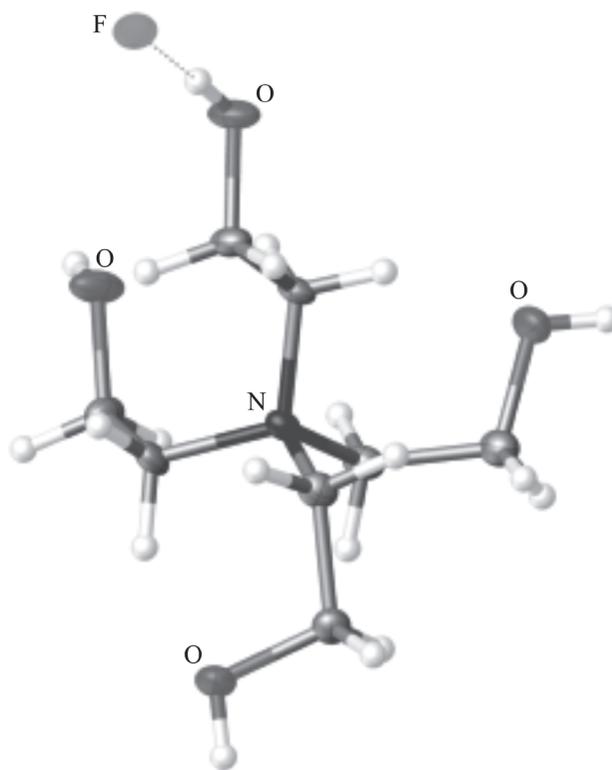


Рис. 1. Конформация катиона во фториде тетракис(2-гидроксиэтил)аммония.

комплексах ТЕА способен выступать мостиковым лигандом, связывая атомы металлов между собой (схема 1).

N-Оксид триэтанолamina, отвечающей формуле  $^-\text{ON}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ , является производным ТЕА и легко образуется при его окислении пероксидом водорода. М.Г. Воронков рассматривал N-оксид ТЕА как родоначальника нового семейства атранов, поэтому для его обозначения был введен термин «оксатран» [27]. Предполагалось, что, как и ТЕА, оксатран будет характеризоваться *эндо*-конформацией. Однако изучение его молекулярной и кристаллической структуры показали, что три атома кислорода гидроксильных групп практически находятся в одной плоскости с атомами углерода, торсионные углы  $NCCO$  составляют  $-166^\circ$  (рис. 2а). В работе [28] изучена структура комплекса ТЕА с оксатраном (рис. 2б). В данном комплексе ТЕА, образуя три водородные связи с атомом кислорода ( $O-H \cdots O_N$ ) оксатрана, сохраняет

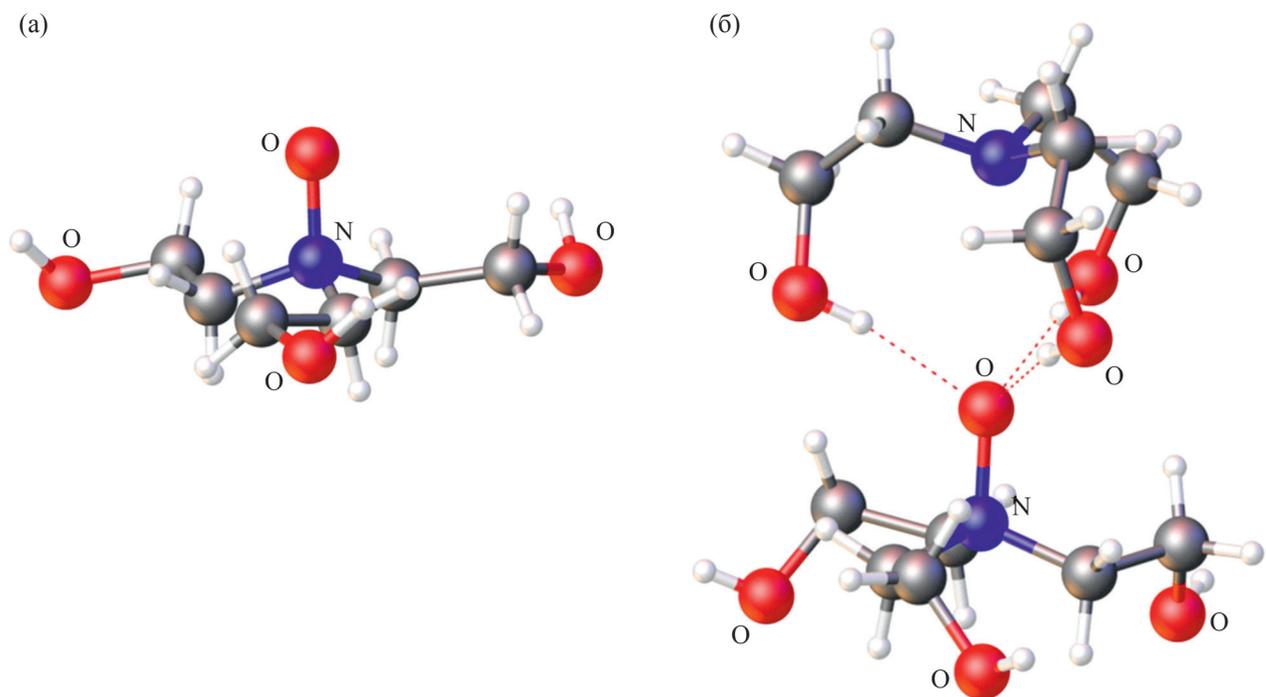


Рис. 2. Молекулярная структура оксатрана (а) [27] и его комплекса с ТЕА (б) [28].

свою трициклическую *эндо*-конформацию. При этом конформация N-оксида ТЕА в комплексе существенно изменяется по сравнению с исходным оксатраном. Атомы кислорода гидроксиэтильных групп выходят из плоскости атомов углерода, значения торсионных углов NCCO составляют  $-83^\circ$  (рис. 2).

#### 4. ПРОТАТРАНЫ

Исследования протатранов были начаты М.Г. Воронковым с сотрудниками в начале 70-х годов прошлого века в Иркутском институте органической химии Сибирского отделения АН СССР с целью усилить биологическую активность синтетических фитогормонов, таких как арилгетероуксусные кислоты. Протатраны являются комбинацией гидроксиалкиламмониевого катиона и аниона  $X^-$ . Классическими и наиболее изученными протатранами являются трис(2-гидроксиэтил)-аммониевые соли протонных кислот. В 1981 году методом рентгеноструктурного анализа была установлена кристаллическая структура первого представителя протатранов – трис(2-гидроксиэтил)-

аммониевой соли 2-метилфеноксиуксусной кислоты [29], которая впоследствии станет широко известным лекарственным препаратом трекрезан (в сельском хозяйстве – крезацин). Катион трекрезана в кристалле обладает *эндо*-конформацией, в которой атом водорода в группировке N–H объединен трифуркационной водородной связью с тремя атомами кислорода трех групп  $CH_2CH_2OH$  (рис. 3а) [4].

Трис(2-гидроксиэтил)аммониевые соли легко образуются взаимодействием эквимолярных количеств ТЕА с протонными кислотами, как правило, в спиртовой или водной среде. Взаимодействие ТЕА с протонными кислотами сопровождается диссоциацией кислоты и переносом протона к атому азота ТЕА с образованием трис(2-гидроксиэтил)аммониевых катионов  $[NH(CH_2CH_2OH)_3]^+$  и анионов протонных кислот  $X^{n-}$ . М.Г. Воронков с соавторами [30] разработали оригинальный метод синтеза трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей неорганических кислот  $[NH(CH_2CH_2OH)_3]X$  ( $X = F, Cl, Br, I, NO_3, ClO_4$  и др.), основанный на взаимодействии ТЕА с соответствующими солями

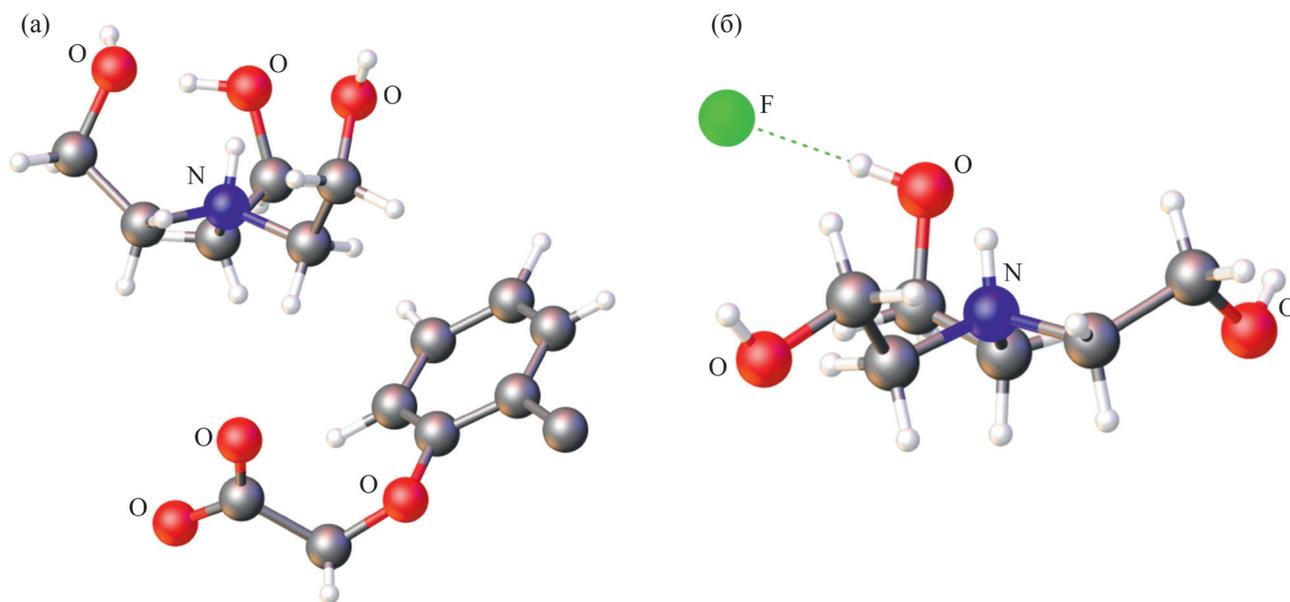


Рис. 3. Молекулярная структура 2-метилфеноксиацетата (а) [29] и фторида трис(2-гидроксиэтил)аммония (б) [32].

аммония  $\text{NH}_4\text{X}$  как в водной или безводной среде, так и в отсутствие растворителя.

Квантово-химические расчеты свидетельствуют [31], что при взаимодействии ТЕА с кислотами  $\text{HX}$  образуется два типа комплексов  $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]^+\text{X}^-$ : водородосвязанные, в которых межатомное расстояние  $\text{N}\cdots\text{H}$  составляет около  $1.5 \text{ \AA}$  и комплексы с переносом протона, в которых длина ковалентной связи  $\text{N}^+\text{--H}$  равна  $\sim 1.0 \text{ \AA}$ .

Трициклическая *эндо*-конформация катиона характерна для большинства трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей. Однако фторид трис(2-гидроксиэтил)аммония [32] характеризуется необычной конформацией, которая существенно отличается от традиционной трициклической. Две гидроксиэтильные ветви, как и в случае оксатрана, находятся в плоскости атомов углерода, а третья ветвь выходит из плоскости и направлена к аммонийному атому водорода (*эндо*-ветвь) (рис. 3б). Внутримолекулярные расстояния между атомом азота и тремя атомами кислорода сильно различаются. Это указывает на асимметрию протатранового скелета, и как следствие, индуктивное взаимодействие атома азота лишь с одним атомом кислорода гидроксиэтильной группы.

Исследования строения протатранов сопровождались широким изучением их биологической активности. В ряду протатранов наиболее изученной является трис(2-гидроксиэтил)аммониевая соль 2-метилфеноксисукусной кислоты (трекрезан, крезацин). Высокая биологическая активность трекрезана обусловлена сочетанием в его молекуле фрагментов аниона ароксисукусной кислоты и катиона трис(2-гидроксиэтил)аммония. Министерство здравоохранения РФ разрешило к применению трекрезан как новый иммуномодулятор и адаптоген [33].

Многолетние всесторонние исследования трекрезана в Иркутском институте химии СО РАН совместно с рядом НИИ биологического и медицинского профиля позволили установить, что по спектру физиологического действия трекрезан подобен природным адаптогенам (женьшень, элеутерококк, золотой корень и др.), однако его эффективность значительно выше [34]. Трекрезан относится к малотоксичным соединениям ( $\text{LD}_{50}$  для крыс  $> 3700 \text{ мг/кг}$  при внутрибрюшинном и  $> 6300 \text{ мг/кг}$  при пероральном введении препарата, для мышей  $> 2000 \text{ мг/кг}$  при внутрибрюшинном и  $> 3200 \text{ мг/кг}$  при пероральном введении препарата) [35]. Он обладает повышающим цитокинную активность суммарной триптофанил-мРНК синтетазы через

стимуляцию синтеза специфической матричной РНК-синтазы действием. Это является ключевым звеном в сложном механизме действия препарата [36, 37]. Трекрезан оказывает стресс-протекторное действие на моделях иммобилизационного и болевого гиподинамического стресса, обладает способностью ускорять репарацию поврежденных тканей (печень, миокард, мышцы), защищает внутренние органы от повреждающего действия токсинов, СВЧ-облучения, инфекционного фактора. Он обладает достаточно уникальной комбинацией антиоксидантных, антигипоксантных, репаратных, антитоксических, адаптогенных, иммуностимулирующих, гемостимулирующих, противовоспалительных, желчегонных, гонадотропных и антибластомных свойств [35, 38]. Трекрезан стимулирует выработку  $\alpha$ - и  $\gamma$ -интерферонов, способствует повышению и коррекции иммунного статуса организма за счет активации клеточного и гуморального звеньев иммунитета, его следует рассматривать как высокоэффективный иммуномодулятор. Повышение иммуномодулирующей активности трекрезана при комбинировании его с другими иммуномодуляторами позволяет достичь более высоких терапевтических результатов при первичных и вторичных иммунодефицитах [39, 40]. Трекрезан также эффективен в экстремальных климатогеографических условиях, при перегрузках в физическом и умственном труде, спорте, вирусных простудных заболеваниях, тяжелой инфекционной патологии, при всех заболеваниях, связанных с понижением иммунитета. Он необходим для профилактики онкологических болезней, а также коррекции психоэмоционального статуса у наркологических больных [34]. Трекрезан эффективен также при комплексном лечении больных туберкулезом. Комплексная терапия с использованием трекрезана может применяться к больным с тяжелой соматической патологией [41]. Трекрезан может найти применение как эффективное средство в системе комплексных методов для профилактики, лечения и возникновений осложнений при коронавирусной инфекции, в том числе, связанных с бронхолегочной патологией [42].

В сельском хозяйстве трекрезан (крезацин) применяется как регулятор продуктивности и адаптивных свойств растений, а также для повышения репродуктивности и продуктивности жи-

вотных, птиц и полезных насекомых [41, 43, 44]. Крезацин оказывает многофункциональное действие на растения – ускоряет прорастание семян, увеличивает высоту растений, массу надземной части и корней, продуктивную кустистость, озерненность колосьев, способствует формированию более крупных зерновок, повышает устойчивость растений к неблагоприятным факторам среды и заболеваниям [45]. Низкие повреждающие температуры стимулируют разрушение ингибиторов перекисного окисления липидов, в результате разрушается фосфолипидная основа мембран, подавляется их функциональная активность, которая ведет к гибели клеток [46]. Механизм действия крезацина заключается в его мембраностабилизирующем эффекте и увеличении содержания в мембранах витаминов А и Е, которые тормозят перекисное окисление липидов [47, 48].

Трис(2-гидроксиэтил)аммониевая соль 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты является ближайшим аналогом трекрезана и широко известна как хлоркрезацин. Как и трекрезан, хлоркрезацин обладает адаптогенными, гемопоз- и иммуномодулирующими свойствами [41, 49, 50]. Хлоркрезацин наиболее эффективно усиливает устойчивость организма при цитотоксической гипоксии, гипер- и гипотермии, воздействии токсических веществ [51] и электромагнитного излучения [52], будучи при этом безвредным. Хлоркрезацин предупреждает нарушения высшей нервной деятельности, возникающие под влиянием электромагнитного излучения СВЧ-диапазона. Как один из возможных механизмов защитного действия хлоркрезацина следует рассматривать его антиоксидантную активность [53].

Хлоркрезацин тормозит рост аденокарциномы 755 (93–97%) и карциномы толстой кишки (33%) и достоверно подавляет пролиферацию опухолевых клеток мастоцитомы Р815, меланомы В16, лимфомы L1210 и гепатомы Г27, тормозит процесс метастазирования клеток гепатомы Г27 в легкие и меланомы В16. По защитной активности и эффективности он превышает известный противоопухолевый препарат 5-фторурацил [54]. Хлоркрезацин способен повышать устойчивость сосудистой системы к холестерину при развитии атеросклеротического процесса [55].

При введении хлоркрезацина значительно увеличивается экспрессия матричной РНК трипто-

фанил-тРНК-синтетазы (в дозе 15 мг/кг на 60%). Следует отметить, что трекрезан повышает активность ТРСазы лишь на 20% по сравнению с контролем, в дозе, почти вдвое большей (25 мг/кг), чем хлоркрезацин [56]. Хлоркрезацин более эффективно по сравнению с трекрезаном ингибирует агрегацию тромбоцитов, усиливает антитромбогенные свойства сосудистой стенки, тормозит перекисное окисление липидов и повышает толерантность клеточных элементов крови к действию дезинтегрирующих агентов [57].

Гидроксиалкиламмониевые соли серосодержащих кислот при низкой токсичности ( $LD_{50}$  1300–6000 мг/кг) также обладают высокой и разнообразной биологической активностью: гемо- и иммунотропной, кардиотропной, противовоспалительной, антитромботической, антиоксидантной, адаптогенной, гипохолестеринемической и т. д. и являются высокоэффективными ростостимулирующими препаратами для биотехнологических процессов [58, 59]. Биологическая активность алканолламмониевых солей серосодержащих кислот не только не уступает, но зачастую превосходит активность родственных им алканолламмониевых солей ароксиксусных кислот. Причем активность усиливается при увеличении степени окисления атома серы и зависит от строения гидроксиалкиламмониевого фрагмента [60, 61]. В их ряду особенно следует выделить две соли – индол-3-ил- и 1-бензилиндол-3-илсульфанилацетаты трис(2-гидроксиэтил)аммония (индацетамин и вилим соответственно). Индацетамин обладает широким спектром биологической активности, является эффективным антиагрегантом, стабилизатором клеточных мембран эритроцитов и тромбоцитов, антиоксидантом и протектором при ультразвуковом и  $\gamma$ -облучении [62–67].

Отличительная особенность индацетамин [68, 69] и вилима [70, 71] заключается в наличии выраженной антипролиферативной активности в культуре *in vitro* и иммунодепрессивных свойств *in vivo* при относительной малотоксичности. Вилим является иммунодепрессантом с противоопухолевым эффектом. Следует также отметить, что индацетамин и вилим способны избирательно влиять на соотношение функции Т- или В-системы иммунитета, вызывая девиацию иммунного ответа в определенном – Th1 или Th2 – нужном направлении [62].

4-Хлорфенилсульфонилацетат трис(2-гидроксиэтил)аммония (сульфацетамин) при низкой токсичности ( $LD_{50}$  6000 мг/кг) в микроконцентрациях ( $10^{-5}$ – $10^{-8}$  моль/л) проявляет высокую физиологическую, а именно ростостимулирующую активность при культивировании полезных бактерий, хлебопекарных дрожжей, пищевой лимонной кислоты, грибов, а также в технологии проращивания ячменя для получения пивоваренного солода [58].

В работе [72] получены жидкие водорастворимые производные аспирина на основе 2-гидроксиэтиламмониевых солей О-ацетилсалициловой кислоты, пригодные для внутривенного введения и проявляющие противовоспалительную активность. Противовоспалительная активность О-ацетилсалицилата трис(2-гидроксиэтил)аммония оказалась наиболее высокой.

В одной из своих последних работ [73] М.Г. Воронков с соавторами сообщил о синтезе потенциально биологически активных ароксипротатранов, полученных при взаимодействии ТЕА и других гидроксиалкиламинов с фенолом, 2-, 2,4-ди-, 2,4,6-тринитрофенолами. Нитрофенолы, как сильные кислоты, образуют с ТЕА комплексы с переносом протона и содержат ониевый атом азота ( $N^+-H$ ).

В настоящее время исследования протатранов активно продолжаются как в Иркутском институте химии СО РАН, так и в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. В Иркутском институте химии СО РАН ведутся исследования как в области синтеза новых представителей протатранов, так и в области изучения их биологической активности. В частности, в последних работах С.Н. Адамовича с соавторами было показано, что протатраны являются:

– потенциальными биостимуляторами роста листерий и стафилококков (*L. monocytogenes*, *S. aureus*); использование протатранов позволяет ускорить выращивание золотистого стафилококка для диагностики инфекций, сокращая время выращивания с 48 до 6–9 ч по сравнению с контролем на стандартной питательной среде [74–76];

– потенциальными биостимуляторами роста дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* (концентрация  $10^{-4}$ – $10^{-8}$  мас%) и *Candida ethanolica* ( $10^{-6}$ – $10^{-8}$  мас%); использование исследованных био-

Схема 2.

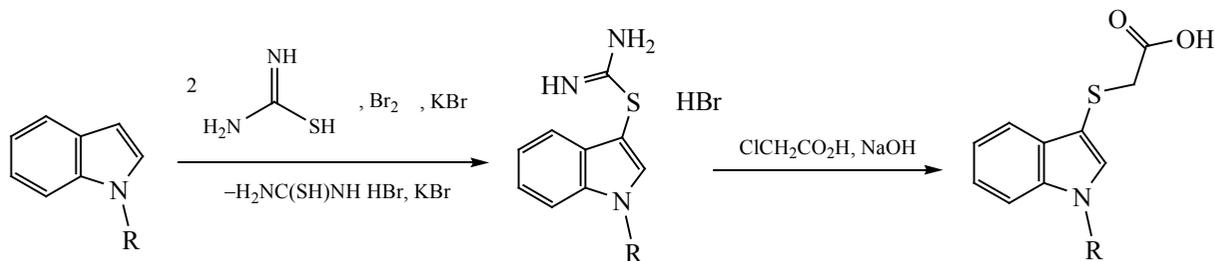


Схема 3.



стимуляторов в производстве спирта и биотоплива позволит повысить эффективность процессов и выходы целевых продуктов на единицу массы затраченного сахара [77-79];

– потенциальными биостимуляторами роста углеводородокисляющих бактерий *Rhodococcus erythropolis* в микроконцентрации 10<sup>-4</sup>–10<sup>-8</sup> мас%; данный эффект может быть использован при разработке экологически безопасных и экономически выгодных способов восстановления объектов окружающей среды после их загрязнения нефтью [80];

– синтетическими биостимуляторами солодоращения; применение сульфацетамин в микроколичестве 6×10<sup>-6</sup> г на 1 кг ячменя является наиболее оптимальным вариантом: сокращается время приготовления, повышается урожайность и качество солода [81];

– биостимуляторами роста и развития гибридов сиговых рыб, а также адаптогенами для них; обнаружено положительное влияние протатранов на увеличение роста и веса рыб, а также на снижение смертности среди них [82];

– 2-метилфеноксиацетат N-метилбис(2-гидроксиэтил)аммония (бикрезан) в системах *in vitro* и эксперименте на животных обладает выраженной противоопухолевой и антиметастатической активностью в сочетании с отсутствием токсических свойств [83].

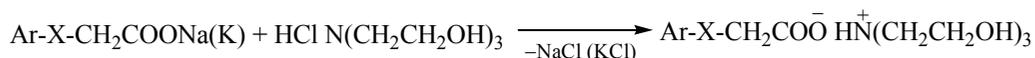
В работах [84, 85] разработан новый эффективный метод синтеза труднодоступных 1-R-

индол-3-илсульфанил(сульфонил)уксусных кислот (схема 2) для дальнейшего получения их биологически активных гидроксиламмониевых солей. Предложенный авторами подход способствовал повышению выхода и чистоты продуктов за счет исключения образования побочных продуктов окисления (дисульфиды индола и др.), как это происходило в случае применения сильного окислителя — паров I<sub>2</sub> и KI. Протатраны 1-R-индол-3-илсульфанил(сульфонил)уксусных кислот показали дозозависимую антипролиферативную активность и ингибировали спонтанную и митогениндуцированную (конканавалин, Con A, Sigma) пролиферацию клеток селезенки экспериментальных мышей.

Экологичным и технологичным методом синтеза 4-хлорфенилсульфанилуксусной кислоты (прекурсор сульфацетамин) является взаимодействие 4-хлорфенилсульфината натрия с метиловым эфиром монохлоруксусной кислоты с последующим гидролизом образующегося эфира (схема 3). Сульфацетамин в опытах *in vitro* и *in vivo* проявляет антитромботическую, мембранстабилизирующую, антиоксидантную активность, снижает уровень холестерина в крови. При применении в низких дозах сульфацетамин проявляет выраженную иммуностимулирующую и протекто-адаптационную активность [86].

С.Н. Адамович с соавторами [87] разработали эффективный способ получения крезацина и его аналогов фармакопейной чистоты (схема 4). Авторы обратили внимание на то, что при взаимодей-

Схема 4.



Ar = Ph, 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, индол-3-ил, 1-бензилиндол-3-ил; X = O, S, SO<sub>2</sub>, Se.

Схема 5.

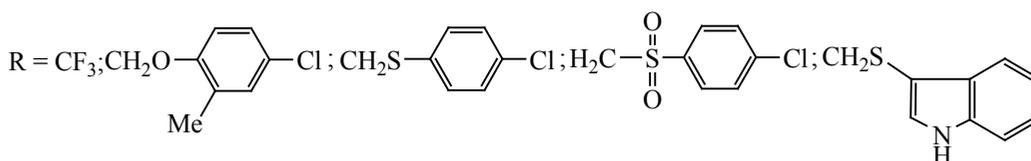
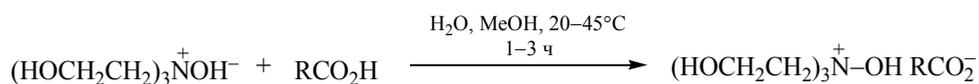
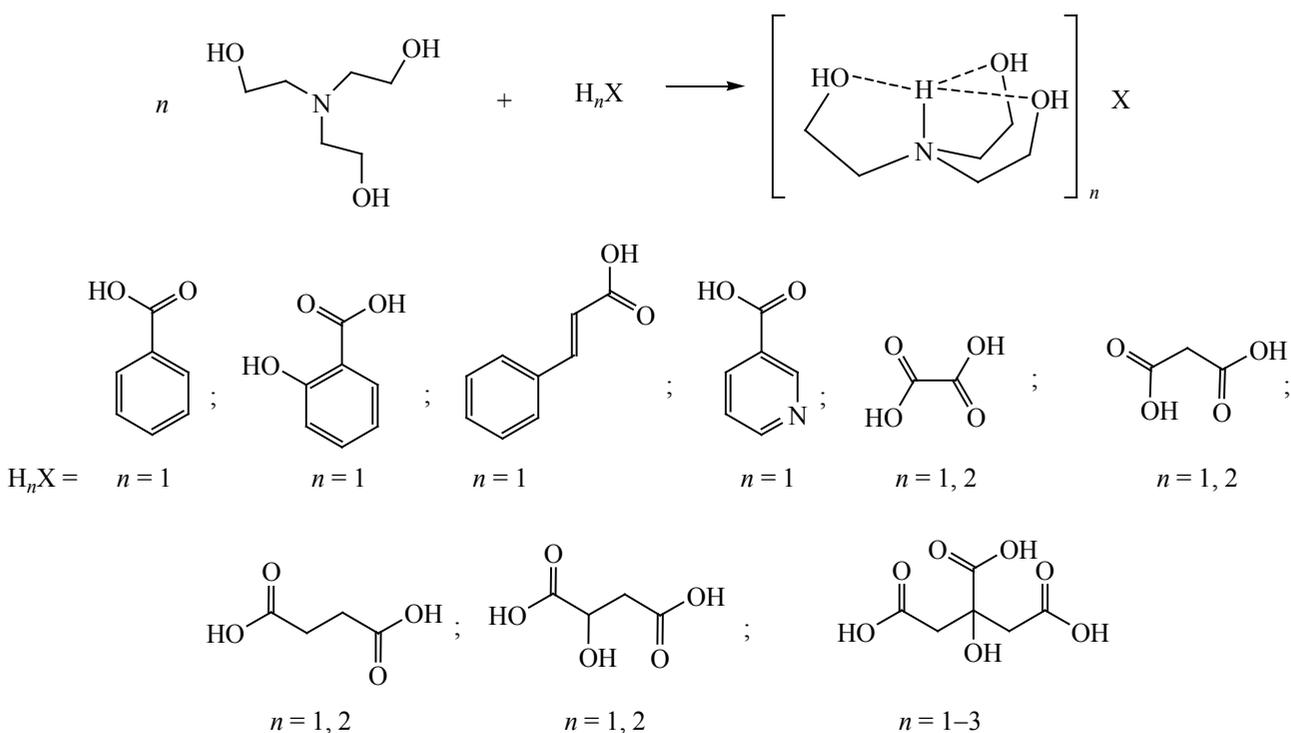


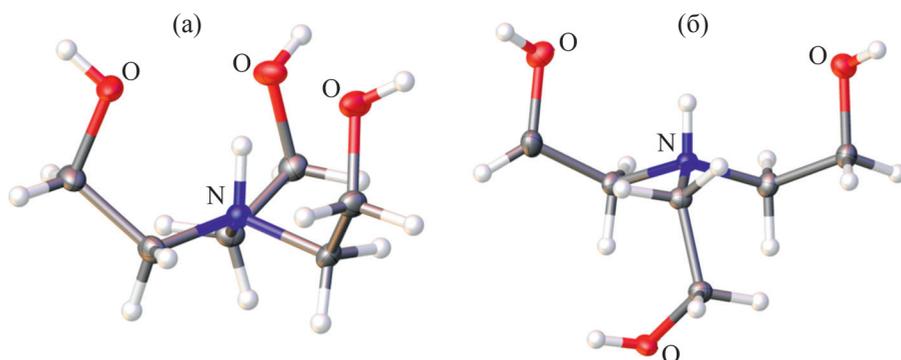
Схема 6.



ствии ТЕА с соответствующими арилокси- или арилсульфанилуксусными кислотами образуются протатраны с высокими выходами (75–90%), но их чистота является недостаточной для применения в медицине. Новизна способа заключается в том, что вместо вязкого, гигроскопичного, трудно

очищаемого от примесей ТЕА используется твердый, химически устойчивый, легко очищаемый перекристаллизацией гидрохлорид ТЕА, а вместо свободных кислот – их Na(K)-соли.

В работе [88] реакцией оксатрана с биологически активными производными уксусной кислоты



**Рис. 4.** Конформация трис(2-гидроксиэтил)аммониевого катиона: (а) классическая трициклическая *эндо*-конформация; (б) бициклическая *эндо/экзо*-конформация [в сукцинате трис(2-гидроксиэтил)аммония] [90].

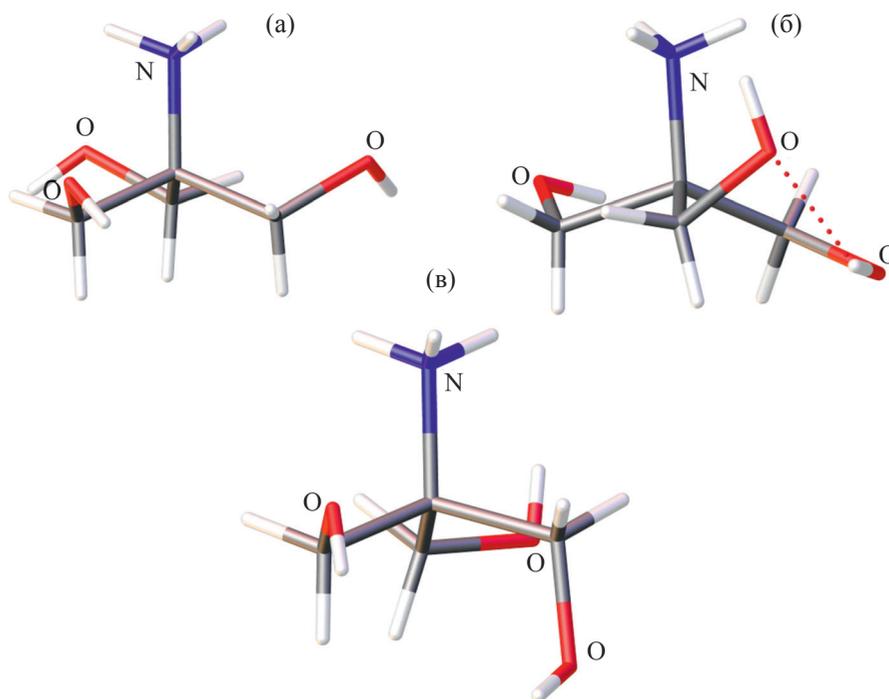
получены новые аналоги протатранов – трис(2-гидроксиэтил)гидроксиламмониевые соли (схема 5).

С 2014 г. в Институте химии силикатов РАН исследования в основном сосредоточены на синтезе и изучении кристаллической структуры новых протатранов и их аналогов. В частности, в работе [89] сообщалось о получении трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей бензойной, коричной, салициловой, никотиновой, янтарной, малоновой, щавелевой, яблочной и лимонных кислот (схема 6). Структурные исследования этих солей показали, что конформация трис(2-гидроксиэтил)аммониевого катиона может отличаться от привычной трициклической *эндо*-конформации [90]. Сукцинат трис(2-гидроксиэтил)аммония – это первая трис(2-гидроксиэтил)аммониевая соль с бициклической *эндо/экзо*-конформацией катионов (рис. 4б), которые формируют бесконечные катионные цепи за счет водородных связей между  $N^+H$ -группой одного катиона и  $OH$ -группой *экзо*-ветви соседнего катиона. Удивительно, что в случае ближайших структурных аналогов – гидросукцината и малата трис(2-гидроксиэтил)аммония – конформация ТЕА катионов соответствует трициклической *эндо*-конформации (рис. 4а) [90, 91].

В работах [91, 92] было показано, что трис(2-гидроксиэтил)аммониевые соли карбоновых кислот являются протонными ионными жидкостями (т. пл.  $< 100^\circ C$ ), обладающими ростостимулирующим и противомикробным действием. Все исследуемые протонные ионные жидкости проявили селективную активность к бактерии *Staphylococcus*

*aureus*. Трис(2-гидроксиэтил)аммониевые соли коричной, бензойной и малоновой кислот оказывают положительное влияние на прорастание семян и ростовые характеристики проростков кресс-салата (*Lepidium sativum L.*). Их применение в качестве стимулятора роста гриба *Rhizopus oryzae* – перспективного продуцента биополимера хитозана – позволяет значительно увеличить количество получаемого биосорбента (до 24%).

Дальнейшие исследования в Институте химии силикатов РАН были сосредоточены на получении новых гидроксиалкиламмониевых солей. В частности, впервые синтезированы трис(гидроксиэтил)метиламмониевые (TRIS) и трис(2-гидроксипропил)аммониевые (ТРА) соли аналогичных карбоновых кислот (коричная, бензойная и др.) [93, 94] с целью изучения конформации гидроксиалкиламмониевого катиона и катион-анионных взаимодействий. Для трис(гидроксиэтил)метиламмониевого катиона были обнаружены три конформации катиона (рис. 5): (а) плоскостная, в которой все три гидроксиэтильные группы находятся в плоскости четвертичного атома углерода (рис. 5а); (б) редкая *эндо/экзо*-конформация, в которой одна ветвь смещена к  $N^+H_3$ -группе (*эндо*-ветвь), вторая ветвь – плоскостная, а третья немного выходит из плоскости атома углерода в противоположную сторону (*экзо*-ветвь) (рис. 5б); (в) *экзо*-конформация, в которой две ветви находятся в плоскости, а третья ветвь значительно отклонена в противоположную сторону от  $N^+H_3$ -группы (рис. 5в). Как показывает анализ кристаллографи-



**Рис. 5.** Три возможных конформации трис(гидроксиметил)метиламмониевого катиона: (а) плоскостная конформация; (б) *эндо/экзо*-конформация; (в) *экзо*-конформация [93].

ческой базы данных, плоскостная конформация наиболее характерна для TRIS-солей.

Для ТРА-солей вероятность образования бициклической *эндо/экзо*-конформации значительно возрастает по сравнению с ТЕА-солями, что вероятно, связано с присутствием трех дополнительных метильных групп в ТРА-катионах. Однако образование трициклической *эндо*-конформации ТРА-катионов также возможно (рис. 6). Удивительно, что для салицилата трис(2-гидроксипропил)аммония были обнаружены две полиморфные модификации, которые характеризовались разными конформациями ТРА-катионов – трициклической и бициклической [94].

Совместные исследования с Российским научным центром радиологии и хирургических технологий им. академика А.М. Гранова [95, 96] показали, что синтезированные гидроксиалкиламмониевые соли карбоновых кислот являются перспективными буферными агентами для получения комплексов изотопа галлий-68 с хелаторами

и пептидами. Комплексы  $^{68}\text{Ga}$  с рядом клинически значимых пептидов являются радиофармпрепаратами, которые широко востребованы в ядерной медицине для диагностики различных новообразований. Гидроксиалкиламмониевые буферы на основе ТЕА бензоата и 2-метилфеноксиацетата оказались наиболее эффективными в реакциях  $^{68}\text{Ga}$ -радиомечения пептидов в низкотемпературных условиях ( $37^\circ\text{C}$ ). Их эффективность значительно превосходит эффективность коммерчески доступного и широко используемого буфера HEPES.

Другим абсолютно новым направлением является использование биологически активных протатранов в качестве экологически безопасных биоцидов в составах защитных покрытий. В работе [97] изучена биостойкость органосиликатных покрытий, в состав которых введен протатран салициловой кислоты в качестве мягкого биоцида в количестве 1 и 3 мас%. Высокую биостойкость показали органосиликатные покрытия на основе полидиметилфенилсилоксана, причем как с био-

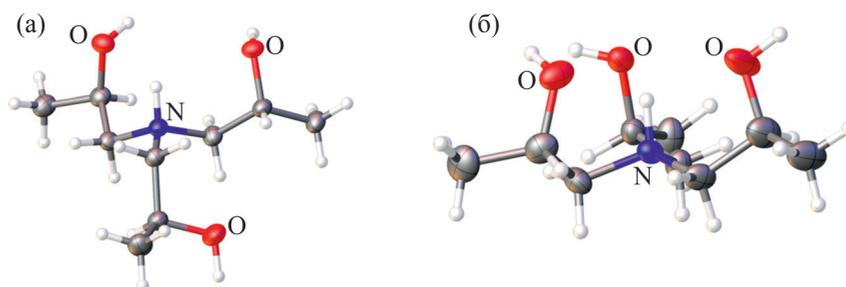


Рис. 6. Конформация ТРА-катиона: (а) бициклическая *эндо/экзо*-конформация, (б) трициклическая *эндо*-конформация [94].

цидной добавкой, так и без нее. Однако покрытие с биоцидной добавкой (3 мас%) показало наиболее высокую биостойкость.

## 5. ГИДРОМЕТАЛЛАТРАНЫ

Исследования гидрометаллатранов научной группой М.Г. Воронкова начались значительно позднее по сравнению с исследованиями протатранов. О получении новых представителей гидрометаллатранов сообщалось только в начале 2000-х годов. В частности, М.Г. Воронковым с соавторами [98, 99] получен ряд биологически активных комплексов ТЕА с солями ароксисукусных кислот. Кристаллическая структура одного из них,  $[\text{Ni}(\text{TEA})_2][4\text{-ClPhSCH}_2\text{CO}_2]_2$ , была установлена методом рентгеноструктурного анализа [100]. Авторы работ [100–103] отнесли синтезированные комплексы, состоящие из гидрометаллатрановых катионов и анионов протонных кислот, к классу металлизированных алканоламмониевых ионных жидкостей.

Исследования гидрометаллатранов методом спектроскопии ЯМР [101–103] позволили установить, что в биомиметических условиях (вода, 25°C) комплексы существуют в виде моно-, би- и трициклических структур, которые находятся в равновесии. Сдвиг равновесия зависит от природы металла (схема 7) и отражается на изменении всех параметров в спектрах ЯМР.

Исследования биологической активности гидрометаллатранов, впервые инициированные М.Г. Воронковым, привели к открытию новых антидотов смертельных и тяжелых отравлений этиловым спиртом и монооксидом углерода. Раз-

работанные антидоты представляют собой комплексы ТЕА с цинковыми солями неорганических и органических кислот (2,8,9-тригидроцинкатран) [104, 105]. В ряду комплексных соединений ТЕА с солями биомикроэлементов (Mg, Ca, Zn, Mn, Cu, Fe, Co, Ni, Cd, Rh) в тестах *in vitro* и *in vivo* выявлены малотоксичные высокоэффективные вещества ( $\text{LD}_{50}$  675–4000 мг/кг), обладающие иммуноактивными свойствами, причем как с иммуностимулирующими, так и с иммунодепрессивными свойствами [106, 107]. В зависимости от концентрации и природы металла Zn(II)-, Cu(II)-, Mn(II)-, Ni(II)-содержащие комплексы ТЕА могут стимулировать или подавлять ростовую активность клеток суспензионной культуры сахарного тростника (*Saccharum officinarum*, сорт POJ2878) [18].

Среди гидрометаллатранов особо следует выделить комплекс ТЕА с 2-метилфеноксиацетатом цинка, известный также как цинкатран или цитримин. Широкие исследования его биологической активности позволили открыть:

- эффективность цинкатрана при лечении и профилактики атеросклероза, которая существенно превосходит эффективность трекрезана (требуемая доза в 5 раз ниже дозы трекрезана) [109];
- свойства цинкатрана ингибировать синтез кислой холестеролэстеразы тромбоцитов и мононуклеаров [110, 111];
- способность цинкатрана к ингибированию кислой фосфолипазы A1 и угнетению общей активности основной (щелочной) фосфолипазы A2 мононуклеаров [114, 115]
- цинкатран стимулирует экспрессию матричной РНК триптофанил-тРНК-синтетазы, обладаю-

Схема 7.

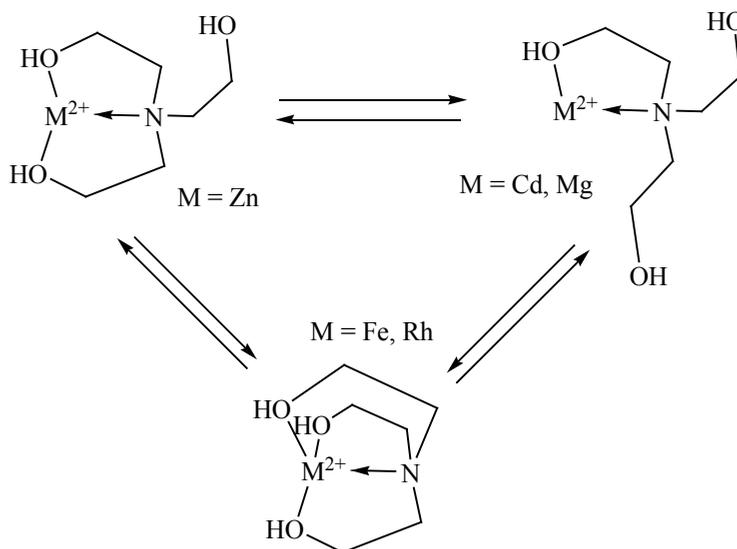
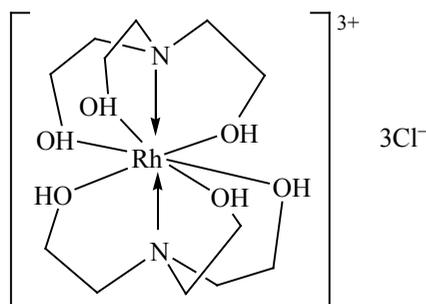
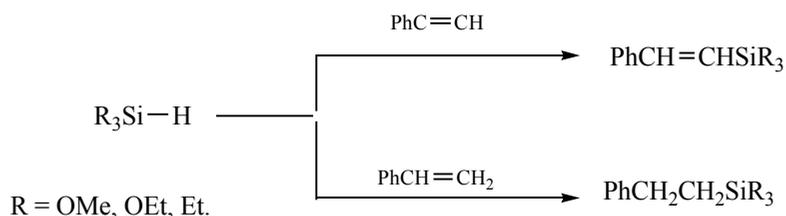


Схема 8.



щей ярко выраженным антиангиогенным и антиа-терогенным действием [112–116];

– эффективность цинкатрана при лечении тер-мических ожоговых ран кожи особенно в сочета-нии с фототерапией [117];

– применение цинкатрана в качестве биологи-чески активной добавки для повышения стати-ческой и динамической работоспособности [118];

– стимуляция цинкатраном экспрессии гена ко-

активатора PGC-1 $\alpha$ , использование которого при-водит к увеличению содержания митохондрий в мышечной ткани, росту работоспособности попе-речно-полосатой мускулатуры [119].

Адамович с соавторами [120] впервые проде-монстрировали способность гидрометаллатранов формулы  $[\text{Rh}(\text{TEA})_n]\text{Cl}_3$  ( $n = 1, 2$ ) катализировать региоселективное гидросилилирование фенилаце-тилена и стирола (схема 8).

Схема 9.

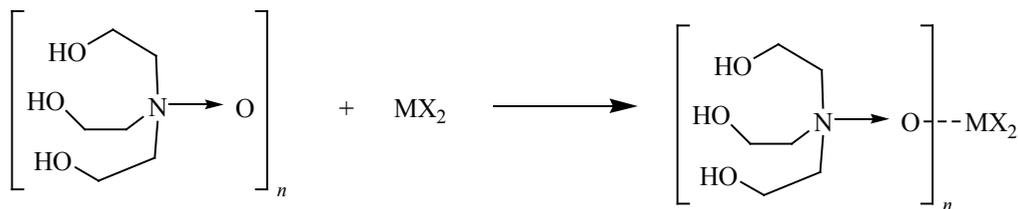
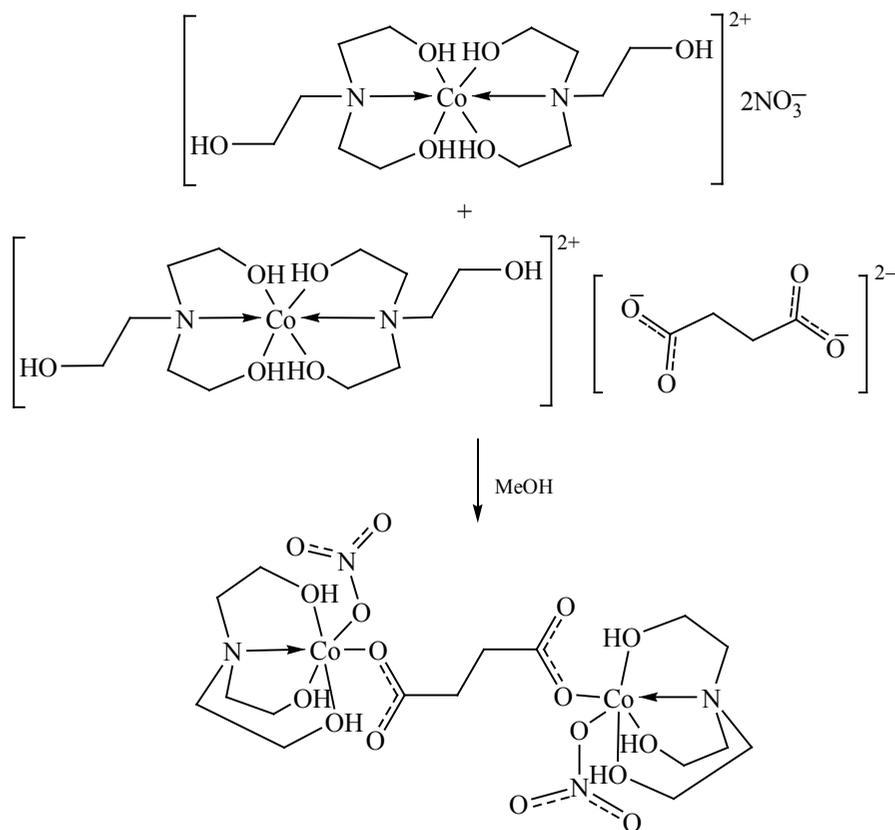


Схема 10.



В работе [121] впервые сообщалось о получении новых производных гидрометаллатранов  $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NO}] \cdot \text{MX}_2$  на основе комплексов оксатрана с солями переходных металлов (схема 9).

В Институте химии силикатов РАН исследования больше направлены на получение и исследование строения гидрометаллатранов на основе комплексов гидроксилкиламинов с карбоксилатами эссенциальных биометаллов  $\text{M}(\text{RCO}_2)_n$  [ $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $2\text{-OH}\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$  и др.,  $\text{M} = \text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  и др.,  $n = 1, 2$ ] или их неорганическими солями  $\text{MX}_n$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$

и др.,  $n = 1, 2$ ,  $\text{M} = \text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  и др.]. За последние 5 лет был синтезирован широкий ряд новых гидрометаллатранов и их ближайших аналогов с TEA-, TRIS-, DEA- и TPA-лигандами.

Широкие структурные исследования гидрометаллатранов показали, что на их строение оказывает существенное влияние природа металла и растворителя, наличие дополнительных лигандов и их дентатность. В частности, в работах [122–124] были получены мооядерные катионные комплексы, состоящие из  $[\text{M}(\text{TEA})_2]^{2+}$  [ $\text{M} = \text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ] катионов и анионов неорганических ( $\text{NO}_3^-$ ) или карбоно-

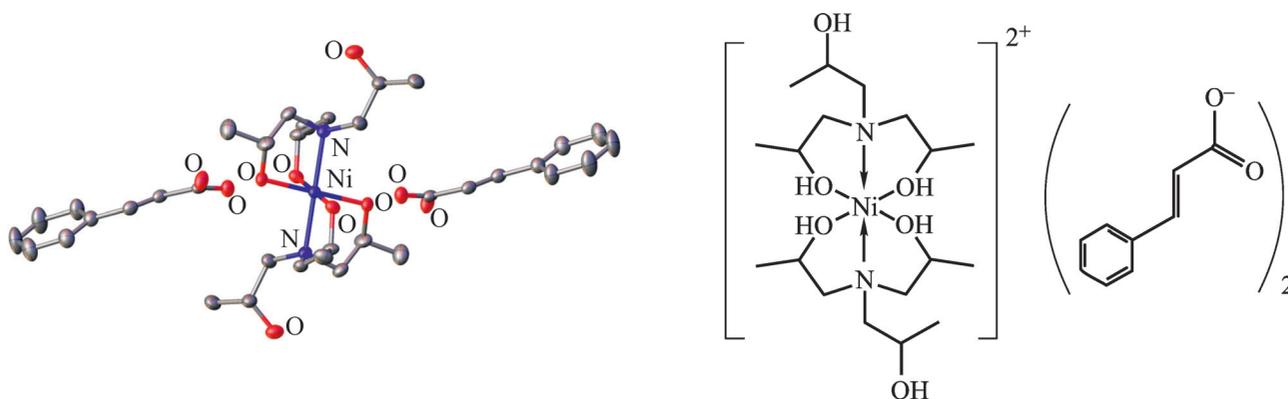


Рис. 7. Молекулярная структура комплекса  $[\text{Ni}(\text{TPA})_2](\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2$  [128].

вых кислот ( $[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]^{2-}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCO}_2^-$ ), мооядерный смешанно-лигандный комплекс  $[\text{Zn}(\text{TEA})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , биядерные смешанно-лигандные комплексы –  $[\text{Zn}_2(\text{TEAH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_3]$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{TEAH}_2)_2(2\text{-ОНС}_6\text{H}_4\text{СO}_2)_2]\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{TEAH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCO}_2)_2]\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}_2(\text{TEA})_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]$  и  $[\text{Co}_2(\text{TEA})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ .

В работе [122] впервые предложен оригинальный подход к синтезу гидрометаллатранов, основанный на взаимодействии двух катионных комплексов ТЕА. С использованием данного подхода удалось получить биядерный смешанно-лигандный комплекс  $\text{Co}(\text{II})$  (схема 10).

Впервые синтезированы триметилгидрометаллатраны – комплексы трис(2-гидроксипропил)амин (ТРА) с  $\text{Ni}(\text{II})$ -,  $\text{Zn}(\text{II})$ -,  $\text{Cu}(\text{II})$ -,  $\text{Co}(\text{II})$ -солями биоактивных карбоновых кислот. Методом монокристаллической рентгеновской дифракции было показано, что строение комплекса ТРА с циннаматом никеля(II) соответствует структуре катионного мооядерного комплекса, состоящего из циннамат-анионов и  $[\text{Ni}(\text{TPA})_2]^{2+}$  катионов с тридентатной координацией ТРА, как и в случае мооядерных катионных комплексов ТЕА (рис. 7) [125].

В работе [126] впервые получены комплексы L-валинатов меди(II), цинка(II), никеля(II) и кобальта(II) с ТЕА, ДЕА и ТРИС, образование которых было подтверждено комплексом методов. Комплекс валината кобальта с ТРИС проявил наиболее широкую активность к микроорганизмам *S. aureus*, *A. niger* и *M. tuberculosis*.

В работе [127] показано, что катионный комплекс циннамата  $\text{Co}(\text{II})$  с ТЕА ( $[\text{Co}(\text{TEA})_2](\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2$ )

проявил высокую активность к микромицетам (*Aspergillus niger*, *Cladosporium cladosporioides* и *Penicillium brevicompactum*) – основным деструкторам материалов и может быть рекомендован в качестве перспективной экологически безопасной биоцидной добавки в составы защитных материалов и покрытий.

Впервые использование гидрометаллатранов в качестве экологически безопасных биоцидов в составах защитных противообрастающих покрытий было продемонстрировано в работе [128]. Среди исследуемых лакокрасочных покрытий состав, содержащий смесь протатрана салициловой кислоты и гидрометаллатрана  $[\text{Zn}_2(\text{TEAH}_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_3]$  в качестве биоцидной добавки, наиболее перспективен для дальнейшей разработки противообрастающих покрытий.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследования атранов, инициированные М.Г. Воронковым во второй половине прошлого столетия, крайне актуальны и на сегодняшний день. Академик Михаил Григорьевич Воронков развил уникальное междисциплинарное направление современной науки, результаты которого широко используются в медицине, фармацевтике, сельском хозяйстве, микробиологии и других областях. Разработка лекарственного препарата трекрезан привела к открытию новых биологически активных протатранов – потенциальных лекарственных препаратов. В последнее время протатраны стали выделять как представителей протонных ионных жидкостей, представляющих

особый интерес для науки и техники. Последние исследования протатранов позволили открыть совершенно новые аспекты их применения – в качестве буферных агентов в реакциях радиомечения биомолекул, а также в качестве биоцидов нового поколения в составах защитных композиционных материалов.

С каждым годом активно растет количество работ, посвященных синтезу гидрометаллатранов с различными гидроксикалами. Исследования их биологической активности, впервые инициированные М.Г. Воронковым, уникальны и не имеют аналогов за рубежом. В настоящее время активно развиваются исследования в области металлоорганических каркасных структур – координационных полимеров, состоящих из ионов или малых кластеров металлов, связанных с органическими лигандами, с образованием одно-, двух- или трехмерных структур. Комплексы гидроксикаламинов с карбоксилатами металлов полимерной структуры относятся к металлоорганическим каркасам. Благодаря пористой структуре таких каркасов области их применения весьма разнообразны: от адсорбции газов и катализа до адресной доставки лекарственных средств и биосенсорики. Все это указывает на актуальность и огромную практическую значимость исследований в области соединений класса атранов, в развитие которых внес неопределимый вклад выдающийся ученый – академик РАН Михаил Григорьевич Воронков.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кондратенко Юлия Андреевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5032-8977>

Кочина Татьяна Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7056-9310>

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН при поддержке Министерства образования и науки России (тема № АААА-А19-119022290090-1).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Puri J.K., Singh R., Chahal V.K. // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. P. 1791. doi 10.1039/B925899J
2. Воронков М. Г., Беляева В.В., Абзаева К.А. // ХГС. 2011. № 11. С. 1606; Voronkov M.G., Belyaeva V.V., Abzaeva K.A. // Chem. Heterocycl. Compd. 2012. Vol. 47. P. 1330. doi 10.1007/s10593-012-0918-1
3. Воронков М.Г., Барышок В.П. // Хим.-фарм. ж. 2004. Т. 38. № 1. С. 5; Voronkov M.G., Baryshok V.P. // Pharm. Chem. J. 2004. Vol. 38. N 1. P. 3. doi 10.1023/B:PHAS.0000027635.41154.0d
4. Воронков М.Г., Барышок В.П. // Вест. РАН. 2010. Т. 80. №11. С. 985; Voronkov M.G., Baryshok V.P. // Her. Russ. Acad. Sci. 2010. Vol. 80. N 6. P. 514. doi 10.1134/S1019331610060079
5. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976. 413 с.
6. Frye C.L., Vogel G.E., Hall J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1961. Vol. 83. N 4. P. 996. doi 10.1021/ja01465a058
7. Воронков М.Г., Зелчан Г.И. В кн.: Гетероциклы в органическом синтезе. Киев, 1964. С. 118.
8. Балткэйс Я.Я., Воронков М.Г., Зелчан Г.И. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1964. № 2. С. 102.
9. Voronkov M.G. // Pure Appl. Chem. 1966. Vol. 13. P. 35. doi 10.1351/pac196613010035
10. Воронков М.Г., Дьяков В.М. Силатраны. Новосибирск: Наука, 1978. 208 с.
11. Воронков М.Г. // Вестн. АН СССР. 1968. № 10. С. 48.
12. Воронков М.Г. // Изв. Латв. ССР. Сер. хим. 1965. № 2. С. 33.
13. Воронков М.Г., Удре В.Э. // ХГС. 1965. № 5. С. 683; Voronkov M.G., Udre V.E. // Chem. Heterocycl. Compd. 1965. Vol. 1. N 5. P. 458. doi 10.1007/BF00469918
14. Воронков М.Г. Реакции серы с органическими соединениями. Новосибирск: Наука, 1979. 368 с.
15. Страдынь Я.П. // ХГС. 1981. № 10. С. 1412; Stradyun' Y.P. // Chem. Heterocycl. Compd. 1979. Vol. 15. P. 1262. doi 10.1007/BF00471449
16. Voronkov M.G. // Special Lectures Presented at the International Symposium on Organosilicon Chemistry, Prague, 1966. P. 35.
17. Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я. Кремний и жизнь. Рига: Зинатне, 1971. 327 с.
18. Voronkov M.G. In: Biochemistry of silicon and related problems. New York: Plenum Press, 1978. P. 395.
19. Платонова Р.Н., Воронков М.Г., Ольховенко В.Л., Поляченко В.М., Карпова Н.И., Парфенов Г.П., Дьяков В.М., Семенова Н.В., Платонова А.Т., Ратнер Е.Т. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 6. С. 1433.

20. *Brannon D.G., Morrison R.H., Hall J.L., Humphrey G.L., Zimmerman D.N.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. Vol. 33. P. 981. doi 10.1016/0022-1902(71)80164-1
21. *Dotson R. L., Sen B.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1970. Vol. 6. P. 497.
22. *Sen B., Dotson R.L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. Vol. 32. P. 2707. doi 10.1016/0022-1902(70)80320-7
23. *Леменовский Д.А., Зайцева Г.С., Карлов С.С.* // Природа. 2008. № 3. С. 28.
24. *Сидоркин В.Ф., Пестунович В.А., Воронков М.Г.* // Усп. хим. 1980. Т. 49. № 5. С. 789; *Sidorkin V.F., Pestunovich V.A., Voronkov M.G.* // Russ. Chem. Rev. 1980. Vol. 49. N 5. P. 414. doi 10.1070/RC1980v049n05ABEH002468
25. *Parkanyi L., Hencsei P., Nyulaszi L.* // J. Mol. Struct. 1996. Vol. 377. N 1. P. 27. doi 10.1016/0022-2860(95)09083-5
26. *Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А., Буслаев Г.С.* Пат. РФ 2655903 (2018).
27. *Воронков М.Г., Зельбст Э.А., Васильев А.Д., Молокеев М.С., Кузнецова Г.А.* // Докл. АН. 2014. Т. 458. № 3. С. 287; *Voronkov M.G., Zel'bst E.A., Vasil'ev A.D., Molokeev M.S., Kuznetsova G.A.* // Doklady Chem. 2014. Vol. 458. Pt 1. P. 172. doi 10.1134/S0012500814090031
28. *Kemmitt T., Gainsford G.J., Steel P.J., Wikaira J.* // Acta Crystallogr. (E). 2002. Vol. 58. P. o851. doi 10.1107/S1600536802012175
29. *Старова, Г.Л., Франк-Каменецкая О.В., Фундаментский В.С., Семенова Н.В., Воронков М.Г.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 4. С. 888.
30. *Воронков М.Г., Албанов А.И., Аксаментова Т.Н., Адамович С.Н., Чипанина Н.Н., Мирсков Р.Г., Кочина Т.А., Вразннов Д.В., Литвинов М.Ю.* // ЖОХ. 2009. Т. 79. № 11. С. 1817; *Voronkov M.G., Albanov A.I., Aksamentova T.N., Adamovich S.N., Chipanina N.N., Mirskov R.G., Kochina T.A., Vrazhnov D.V., Litvinov M.Y.* // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 11. P. 2339. doi 10.1134/S1070363209110097.
31. *Chipanina N.N., Aksamentova T.N., Adamovich S.N., Albanov A.I., Mirskova A.N., Mirskov R.G., Voronkov M.G.* // Compr. Theor. Chem. 2012. Vol. 985. P. 36. doi 10.1016/j.comptc.2012.01.033
32. *Воронков М.Г., Корлюков А.А., Кочина Т.А., Зельбст Э.А.* // ЖСХ. 2013. Т. 54. № 1. С. 198; *Voronkov M.G., Kochina T.A., Korlyukov A.A., Zel'bst E.A.* // J. Struct. Chem. 2013. Vol. 54. N 1. P. 192. doi 10.1134/S0022476613010319
33. Регистр лекарственных средств России. М.: Информхим, 1995. 487 с.
34. *Воронков М.Г., Расулов М.М.* // Хим.-фарм. ж. 2007. Т. 41. № 1. С. 3; *Voronkov M.G., Rasulov M.M.* // Pharm. Chem. J. 2007. Vol. 41. N 1. P. 1. doi 10.1007/s11094-007-0001-x
35. *Шабанов П.Д., Ганопольский В.П., Жумашева А.Б., Елистратов А.А., Мокеева Е.Г., Кудлай Д.А.* // Вестн. Рос. воен.-мед. акад. 2006. № 1(15). С. 53.
36. *Расулов М.М., Нурбеков М.К., Бобкова С.Н., Беликова О.А., Воронков М.Г.* // Хим.-фарм. ж. Т. 45. № 7. 2011. С. 3; *Rasulov M.M., Nurbekov M.K., Bobkova S.N., Belikova O.A., Voronkov M.G.* // Pharm. Chem. J. 2011. Vol. 45. N 7. P. 381. doi 10.1007/s11094-011-0639-2
37. *Расулов М.М., Нурбеков М.К., Бобкова С.Н., Буланова В.В., Антонова Е.С., Сусова М.И., Воронков М.Г.* // Хим.-фарм. ж. 2010. Т. 44. № 6. С. 3; *Rasulov M.M., Nurbekov M.K., Bobkova S.N., Bulanova V.V., Antonova E.S., Susova M.I., Voronkov M.G.* // Pharm. Chem. J. 2010. Vol. 44. N 6. P. 287. doi 10.1007/s11094-010-0451-4
38. *Казимировская В.Б., Дьяков В.М., Воронков М.Г., Ковальчук С.Ф.* Трекрезан: токсикология, фармакология, результаты клинических испытаний. Иркутск, 1996. 320 с.
39. *Шабанов П.Д., Зарубина И.В., Мокренко Е.В.* // Обз. клин. фармакол. и лек. тер. 2014. Т. 12. № 2. С. 12.
40. *Максимов М.Л., Аляутдин Р.Н.* // Терапия. 2017. № 2 (12). С. 114.
41. *Воронков М.Г., Колесникова О.П., Расулов М.М., Мирскова А.Н.* // Хим.-фарм. ж. 2007. Т. 41. № 5. С. 13; *Voronkov M.G., Kolesnikova O.P., Rasulov M.M., Mirskova A.N.* // Pharm. Chem. J. 2007. Vol. 41. P. 244. doi 10.1007/s11094-007-0054-x
42. *Ерофеева М.К., Максакова В.Л.* // Поликлиника. 2020. № 4. С. 71.
43. *Воронков М.Г., Мухитдинова Х.Н., Нурбеков М.К., Расулов М.М.* // Докл. РАСХН. 2003. № 2. С. 39.
44. *Павел Ю.Г., Карус А.Л., Кумар Ю.А., Воронков М.Г.* // Докл. АН. 2002. Т. 38. № 5. С. 419.
45. Справочник пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. М.: Агрорус, 2007. 399 с.
46. *Вакуленко В.В.* // Защита и карантин растений. 2004. № 1. С. 24.
47. *Прусакова Л.Д., Кефели В.И., Белопухов С.Л., Вакуленко В.В., Кузнецова С.А.* // Агрохимия. 2008. № 7. С. 86.
48. *Мирскова А.Н., Мирсков Р.Г., Адамович С.Н., Воронков М.Г.* // Химия в интересах устойчив. развития. 2011. Т. 19. № 5. С. 467; *Mirskova A.N., Mirskov R.G., Adamovich S.N., Voronkov M.G.* // Chemistry for Sustainable Development. 2011. Vol. 19. N 5. P. 429.
49. *Колесникова О.П., Кудяева О.Т., Сухенко Т.Г., Лимонов В.Л., Козлов В.А., Мирскова А.Н., Воронков М.Г.* // Докл. АН. 2003. Т. 391. № 3. С. 410;

- Kolesnikova O.P., Kudaeva O.T., Sukhenko T.G., Limonov V.L., Kozlov V.A., Mirskova A.N., Voronkov M.G.* // Doklady Biol. Sci. 2003. Vol. 391. N 1–6. P. 306. doi 10.1023/a:1025186114079
50. *Воронков М.Г., Белоусова Л.И., Григорьева О.Ю., Власова Н.Н.* // ЖОрХ. 2014. Т. 50. № 12. С. 1782; *Voronkov M.G., Belousova L.I., Grigor'eva O.Y., Vlasova N.N.* // Russ. J. Org. Chem. 2014. Vol. 50. N 12. P. 1763. doi 10.1134/S1070428014120082
51. *Воронков М.Г., Каплан Е.Я., Райхман Л.М.* // Химия и жизнь. 1988. № 1. С. 54.
52. *Воронков М.Г., Мирскова А.Н., Левковская Г.Г.* // Докл. АН. 2002. Т. 385. № 3. С. 411; *Voronkov M.G., Mirskova A.N., Levkovskaya G.G.* // Doklady Biol. Sci. 2002. Vol. 386. N 1-6. P. 404. doi 10.1023/A:1020797714298
53. *Воронков М.Г., Софронов Г.А., Старченко Д.А., Адамович С.Н., Мирскова А.Н.* // Докл. АН. 2009. Т. 428. № 1. С. 125; *Voronkov M.G., Sofronov G.A., Starchenko D.A., Adamovich S.N., Mirskova A.N.* // Doklady Biol. Sci. 2009. Vol. 428. N 1. P. 398. doi 10.1134/S0012496609050020
54. *Колесникова О.П., Мирскова А.Н., Адамович С.Н., Мирсков Р.Г., Кудаева О.Т., Воронков М.Г.* // Докл. АН. 2009. Т. 425. № 4. С. 556; *Kolesnikova O.P., Mirskova A.N., Adamovich S.N., Mirskov R.G., Kudaeva O.T., Voronkov M.G.* // Doklady Biol. Sci. 2009. Vol. 425. N 1. P. 107. doi 10.1134/S0012496609020070
55. *Расулов М.М., Воронков М.Г., Абзаева К.А., ЯхкинД М.И., Сусова М.И., Расулов Р.М.* Пат. РФ 2563831 (2015).
56. *Расулов М.М., Воронков М.Г., Абзаева К.А., ЯхкинД М.И., Расулов Р.М., Смирнова М.И.* Пат. РФ 2623035 (2017).
57. *Мирскова А.Н., Адамович С.Н., Мирсков Р.Г., Воронков М.Г.* // Докл. АН. 2010. Т. 433. № 5. С. 710; *Mirskova A.N., Adamovich S.N., Mirskov R.G., Voronkov M.G.* // Doklady Biol. Sci. 2010. Vol. 433. N 1. P. 244. doi 10.1134/S0012496610040022
58. *Мирскова А.Н., Левковская Г.Г., Мирсков Р.Г., Воронков М.Г.* // ЖОрХ. 2008. Т. 44. № 10. С. 1501; *Mirskova A.N., Levkovskaya G.G., Mirskov R.G., Voronkov M.G.* // Russ. J. Org. Chem. 2008. Vol. 44. N 10. P. 1478. doi 10.1134/S1070428008100126
59. *Мирскова А.Н., Левковская Г.Г., Ступина А.Г., Чхенкели В.А., Воронков М.Г.* // Докл. АН. 2003. Т. 390. № 2. С. 280; *Mirskova A.N., Levkovskaya G.G., Stupina A.G., Chkhenkeli V.A., Voronkov M.G.* // Doklady Biol. Sci. 2003. Vol. 390. P. 239. doi 10.1023/A:1024409601260
60. *Нефедова Т.В., Бойко М.И., Казимировская В.Б., Иванова А.А., Левковская Г.Г., Гусева С.А., Брюзгин А.А., Воронков М.Г.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311. № 4. С. 1000.
61. *Нефедова Т.В., Казимировская В.Б., Левковская Г.Г., Брюзгин А.А., Гусева С.А., Мирскова А.Н., Воронков М.Г.* // Хим.-фарм. ж. 1986. Т. 20. № 3. С. 291; *Nefedova T.V., Kazimirovskaya V.B., Levkovskaya G.G., Bryuzgin A.A., Guseva S.A., Mirskova A.N., Voronkov M.G.* // Pharm. Chem. J. 1986. Vol. 20. N 3. P. 176. doi 10.1007/BF00758564
62. *Мирскова А.Н., Левковская Г.Г., Колесникова О.П., Перминова О.М., Рудякова Е.В., Адамович С.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 12. С. 2181; *Mirskova A.N., Levkovskaya G.G., Kolesnikova O.P., Perminova O.M., Rudyakova E.V., Adamovich S.N.* // Russ. Chem. Bull. 2010. Vol. 59. N 12. P. 2236. doi 10.1007/s11172-010-0384-9
63. *Мирскова А.Н., Левковская Г.Г., Гусева С.А., Воронков М.Г., Нефедова Т.В., Малышев В.В., Васильева Л.С., Макрова Н.Г.* Пат. РФ 2086239 (1997).
64. *Нефедова Т.В., Малышев В.В., Корытов Л.И., Казакова Т.Л., Четверякова Т.Д., Непомнящих С.Ф., Мирскова А.Н., Гусева С.А., Левковская Г.Г., Воронков М.Г., Мирошников Ф.Ф.* Пат. РФ 2080861 (1997).
65. *Козлов В.А., Колесникова О.П., Кудаева О.Т., Тузова М.Н., Ширинский В.С., Мирскова А.Н., Левковская Г.Г., Сухенко Т.Г., Кирикова С.Ф., Воронков М.Г.* Пат. РФ 2108100 (1998).
66. *Мирскова А.Н., Левковская Г.Г., Тизенберг Г.М.* Пат. РФ 2034540 (1995).
67. *Мирскова А.Н., Мирсков Р.Г., Адамович С.Н., Воронков М.Г.* // Докл. АН. 2010. Т. 435. № 4. С. 561; *Mirskova A.N., Mirskov R.G., Adamovich S.N., Voronkov M.G.* // Doklady Biol. Sci. 2010. Vol. 435. N 1. P. 390. doi: 10.1134/S0012496610060050
68. *Колесникова О.П., Кудаева О.Т., Сухенко Т.Г., Лыков А.П., Гайдудь К.В., Лимонов В.Л., Мирскова А.Н., Левковская Г.Г., Воронков М.Г., Козлов В.А.* // Эксп. клин. фармакол. 2006. Т. 69. № 3. С. 47.
69. *Колесникова О.П., Мирскова А.Н., Адамович С.Н., Кудаева О.Т., Мирсков Р.Г., Воронков М.Г.* // Бюлл. СО РАМН. 2010. Т. 30. № 6. С. 12.
70. *Лимонов В.Л., Шурлыгина А.В., Робинсон М.В., Мельникова Е.В., Колесникова О.П., Гайдудь К.В., Мирскова А.Н., Труфакин В.А.* // Бюлл. СО РАМН. 2005. Т. 25. № 1. С. 70.
71. *Колесникова О.П., Кудаева О.Т., Ненашева Е.В., Гольдина И.А., Гойман Е.В., Лыков А.П., Сафронова И.В., Лимонов В.Л., Мирскова А.Н., Рудякова Е.В., Гайдудь К.В.* // Бюлл. СО РАМН. 2007. № 2(124). С. 14.
72. *Адамович С.Н., Мирсков Р.Г., Мирскова А.Н., Воронков М.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 6. С. 1246; *Adamovich S.N., Mirskov R.G., Mirskova A.N.,*

- Voronkov M.G. // Russ. Chem. Bull. 2012. Vol. 61. N 6. P. 1260. doi 10.1007/s11172-012-0172-9
73. Воронков М.Г., Адамович С.Н., Ушаков И.А. // ЖОХ. 2014. Т. 84. № 2. С. 346; Voronkov M.G., Adamovich S.N., Ushakov I.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 2. P. 340. doi 10.1134/S1070363214020340
74. Анганова Е.В., Мирскова А.Н., Савченко М.Ф., Духанина А.В., Адамович С.Н., Мирсков Р.Г., Крюкова Н.Ф. // Сиб. мед. ж. 2014. № 2. С. 75.
75. Крюкова Н.Ф., Адамович С.Н., Анганова Е.В., Мирсков Р.Г., Мирскова А.Н. Пат. РФ 2511031 (2014).
76. Лукьянова С.В., Гефан Н.Г., Адамович С.Н., Оборина Е.Н., Хаптанова Н.М., Кузнецов В.И., Остяк А.С., Косилко В.С., Балахонов С.В. // Acta Biomed. Sci. 2020. Vol. 5. N 1. С. 47. doi 10.29413/ABS.2020-5.1.6
77. Привалова Е.А., Тигунцева Н.П., Адамович С.Н., Мирсков Р.Г., Мирскова А.Н. // Вестн. ИргТУ. 2015. № 11(106). С. 136.
78. Привалова Е.А., Тигунцева Н.П., Адамович С.Н., Мирсков Р.Г., Мирскова А.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 7. С. 1320; Privalova E.A., Tiguntseva N.P., Adamovich S.N., Mirskov R.G., Mirskova A.N. // Russ. Chem. Bull. 2017. Vol. 66. N 7. P. 1320. doi 10.1007/s11172-017-1893-6
79. Кирюхина А.С., Лозовая Т.С., Привалова Е.А., Федосеева В.Г., Оборина Е.Н., Адамович С.Н., Розенцвейг И.Б. // Изв. вузов. Прикл. хим. и биотехнол. 2020. Т. 10. № 3 (34). С. 487. doi 10.21285/2227-2925-2020-10-3-487-495
80. Павлова О.Н., Адамович С.Н., Мирскова А.Н., Земская Т.И. Пат. РФ 2694593 (2019).
81. Адамович С.Н., Оборина Е.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 1. С. 179; Adamovich S.N., Oborina E.N. // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. N 1. P. 179. doi 10.1007/s11172-020-3048-4.
82. Глызина О.Ю., Адамович С.Н., Белых О.А., Суханова Л.В., Оборина Е.Н., Глызин Л.А., Яхненко В.М., Тягун М.Л., Сапожникова Ю.П. // Изв. Байкальск. гос. унив. 2020. Т. 30. № 3. С. 463. doi 10.17150/2500-2759.2020.30(3).463-471
83. Адамович С.Н., Мирскова А.Н., Колесникова О.П. Пат. РФ 2623034 (2017).
84. Адамович С.Н., Мирскова А.Н. // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 3. С. 432; Adamovich S.N., Mirskova A.N. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. Vol. 91. N 3. P. 469. doi: 10.1134/S1070427218030205
85. Мирскова А.Н., Адамович С.Н., Мирсков Р.Г. Пат. РФ 2642778 (2018)
86. Адамович С.Н., Оборина Е.Н., Мирскова А.Н. // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 4. С. 602; Adamovich S.N., Oborina E.N., Mirskova A.N. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. Vol. 91. N 4. P. 701. doi 10.1134/S1070427218040249
87. Адамович С.Н., Оборина Е.Н., Ушаков И.А., Мирскова А.Н. // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 10. С. 1743; Adamovich S.N., Oborina E.N., Ushakov I.A., Mirskova A.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 10. P. 2227. doi 10.1134/S1070363218100353
88. Адамович С.Н., Кузнецова Г.А., Ушаков И.А., Мирсков Р.Г., Мирскова А.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 3. С. 826; Adamovich S.N., Kuznetsova G.A., Ushakov I.A., Mirskov R.G., Mirskova A.N. // Russ. Chem. Bull. 2016. Vol. 65. N 3. P. 826. doi 10.1007/s11172-016-1383-2
89. Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А., Фундаменский В.С., Власов Ю.Г. // ЖОХ. 2015. Т. 85, № 12. С. 1978; Kondratenko Yu.A., Kochina T.A., Fundamenskiy V.S., Vlasov Yu.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 12. P. 2710. doi 10.1134/S1070363215120075
90. Fundamenskiy V.S., Kochina T.A., Kondratenko Yu.A., Zolotarev A.A., Vlasov Yu.G., Ignatyev I.S. // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 230. P. 113. doi: 10.1016/j.molliq.2016.12.111
91. Кондратенко Ю.А., Гуржий В.В., Панова Г.Г., Аникина Л.М., Удалова О.Р., Крутиков В.И., Уголков В.Л., Кочина Т.А. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 9. С. 1265; Kondratenko Yu.A., Gurzhii V.V., Panova G.G., Anikina L.M., Udalova O.R., Krutikov V.I., Ugolkov V.L., Kochina T.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 9. P. 1407. doi: 10.1134/S0036023620090089
92. Кондратенко Ю.А., Няникова Г.Г., Молчанова К.В., Кочина Т.А. // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 5. С. 496; Kondratenko Yu.A., Nyanikova G.G., Molchanova K.V., Kochina T.A. // Glass Phys. Chem. 2017. Vol. 43. N 5. P. 445. doi 10.1134/S108765961705008X
93. Kondratenko Yu.A., Nikonorova A.A., Zolotarev A.A., Ugolkov V.L., Kochina T.A. // J. Mol. Struct. 2020. Vol. 1207. Article ID 127813. doi 10.1016/j.molstruc.2020.127813
94. Kondratenko Yu.A., Antuganov D.O., Kadnikova O.Yu., Zolotarev A.A., Ugolkov V.L., Nadporojskii M.A., Kochina T.A. // J. Mol. Liq. 2021. Vol. 324. Article ID 114717. doi 10.1016/j.molliq.2020.114717
95. Antuganov D., Timofeev V., Timofeeva K., Antuganova Y., Kondratenko Yu.A. // ChemistrySelect. 2019. Vol. 4. P. 12524. doi 10.1002/slct.201902588
96. Antuganov D., Nadporojskii M., Sysoev D., Shatik S., Kondratenko Y. // ChemistrySelect. 2020. Vol. 5. P. 10953. doi 10.1002/slct.202002891
97. Кондратенко Ю.А., Власов Д.Ю., Буслаев Г.С., Кочина Т.А., Шилова О.А. // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 5. С. 469; Kondratenko Yu.A., Vlasov D.Yu., Buslaev G.S., Kochina T.A., Shilova O.A. // Glass Phys. Chem. 2019. Vol. 45. No. 5. P. 372. doi 10.1134/S1087659619050080

98. Чипанина Н.Н., Аксаментова Т.Н., Адамович С.Н., Мирсков Р.Г., Мирскова А.Н., Албанов А.И., Воронков М.Г. // *ЖОХ*. 2010. Т. 80. № 9. С. 1452; *Chipanina N.N., Aksamentova T.N., Adamovich S.N., Mirskov R.G., Mirskova A.N., Albanov A.I., Voronkov M.G.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. N 9. P. 1771. doi 10.1134/S1070363210090094
99. Адамович С.Н., Кашик Т.В., Чипанина Н.Н., Мирсков Р.Г., Мирскова А.Н., Воронков М.Г. // *ЖПХ*. 2009. Т. 82. № 5. С. 808; *Adamovich S.N., Kashik T.V., Chipanina N.N., Mirskov R.G., Mirskova A.N., Voronkov M.G.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. Vol. 82. N 5. P. 862. doi: 10.1134/S1070427209050218
100. *Mirskova A.N., Adamovich S.N., Mirskov R.G., Schilde U.* // *Chem. Cent. J.* 2013. Vol. 7. Article ID: 34. doi10.1186/1752-153X-7-34
101. *Ushakov I. A., Voronov V.K., Adamovich S.N., Mirskov R.G., Mirskova A.N.* // *J. Mol. Struct.* 2016. Vol. 1103. P. 125. doi 10.1016/j.molstruc.2015.08.074
102. Ушаков И.А., Воронов В.К., Гришмановский Д.С., Адамович С.Н., Мирсков Р.Г., Мирскова А.Н. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 1. С. 58; *Ushakov I.A., Voronov V.K., Grishmanovskii D.S., Adamovich S.N., Mirskov R.G., Mirskova A.N.* // *Russ. Chem. Bull.* 2015. Vol. 64. N 1. P. 58. doi 10.1007/s11172-015-0821-x
103. Воронов В.К., Дударева О.В. // *Успехи современного естествознания*. 2014. № 9. С. 98.
104. Воронков М.Г., Кузнецова Г.А., Федорин А.Ю., Юшков Г.Г., Машанов А.В., Малышкина Н.А., Расулов М.М. Пат. РФ 2418580 (2011).
105. Воронков М.Г., Федорин А.Ю., Машанов А.В., Малышкина Н.А., Кузнецова Г.А., Юшков Г.Г. Пат. РФ 2425676 (2011)
106. Колесникова О.П., Мирскова А.Н., Адамович С.Н., Кузнецова Г.А., Кудаева О.Т., Гольдина И.А., Сафронова И.В., Мирсков Р.Г., Гайдуль К.В., Воронков М.Г. // *Бюлл. СО РАМН*. 2009. Т. 29. № 6. С. 73.
107. Адамович С.Н., Оборина Е.Н. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 9. С. 1723; *Adamovich S.N., Oborina E.N.* // *Russ. Chem. Bull.* 2019. Vol. 68. N 9. P. 1723. doi 10.1007/s11172-019-2616-y
108. Шмаков В.Н., Константинов Ю.М., Кузнецова Г.А., Воронков М.Г. // *Докл. АН*. 2006. Т. 410. № 5. С. 716; *Shmakov V.N., Konstantinov Y.M., Kuznetsova G.A., Voronkov M.G.* // *Doklady Biol. Sci.* 2006. Vol. 410. N 1. P. 414. doi 10.1134/S0012496606050206
109. Расулов М.М., Воронков М.Г., Абзаева К.А., Яхкин М.И., Смирнова М.И., Расулов Р.М. Пат. РФ 2575788 (2016).
110. Расулов М.М., Абзаева К.А., Яхкин М.И., Жигачева И.В., Николаева И.С., Расулов Р.М., Воронков М.Г. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 7. С. 1686; *Rasulov M.M., Abzaeva K.A., Yakhkind M.I., Zhigacheva I.V., Nikolaeva I.S., Rasulov R.M., Voronkov M.G.* // *Russ. Chem. Bull.* 2015. Vol. 64. N 7. P. 1686. doi 10.1007/s11172-015-1061-9
111. Стороженко П.А., Воронков М.Г., Расулов М.М., Снисаренко Т.А., Мирскова А.Н., Абзаева К.А., Оржековский А.П., Ваганов М.А., Федорин А.Ю., Сусова М.И. Пат. РФ 2540518. (2015).
112. Расулов М.М., Стороженко П.А., Воронков М.Г., Снисаренко Т.А., Абзаева К.А., Мирскова А.Н., Сусова М.И., Ваганов М.А., Федорин А.Ю., Оржековский А.П. Пат. РФ 2545888 (2015).
113. Расулов М.М., Стороженко П.А., Расулов Р.М., Снисаренко Т.А., Абзаева К.А., Сусова М.И., Оржековский А.П., Яхкин М.И. Пат. РФ 2546537 (2015).
114. Расулов М.М., Воронков М.Г., Нурбеков М.К., Зверева М.В., Мирскова А.Н., Адамович С.Н., Мирсков Р.Г. // *Докл. АН*. 2012. Т. 444. № 2. С. 219; *Rasulov M.M., Voronkov M.G., Nurbekov M.K., Zvereva M.V., Mirskova A.N., Adamovich S.N., Mirskov R.G.* // *Doklady Biochem. Biophys.* 2012. Vol. 444. P. 147. doi 10.1134/S1607672912030064
115. Расулов М.М., Стороженко П.А., Воронков М.Г., Снисаренко Т.А., Абзаева К.А., Мирскова А.Н., Сусова М.И., Ваганов М.А., Федорин А.Ю., Оржековский А.П., Нурбеков М.К. Пат. РФ 2540469 (2015).
116. Расулов М.М., Зверева М.В., Нурбеков М.К., Адамович С.Н., Мирскова А.Н., Мирсков Р.Г., Воронков М.Г. Пат. РФ 2457837 (2012)
117. Расулов Р.М. // *Вестн. МГОУ. Сер. Естественные науки*. 2017. № 4. С. 56. doi 10.18384/2310-7189-2017-4-56-62
118. Расулов М.М., Стороженко П.А., Воронков М.Г., Сусова М.И., Снисаренко Т.А., Федорин А.Ю., Абзаева К.А., Ваганов М.А., Нурбеков М.К., Оржековский А.П. Пат. РФ 2540476 (2015).

119. Расулов М.М., Стороженко П.А., Сусова М.И., Сниссаренко Т.А., Абзаева К.А., Нурбеков М.К., Расулов Р.М., Яхкин М.И. Пат. РФ 2559779 (2015).
120. Адамович С.Н., Мирсков Р.Г., Мирскова А.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 9. С. 2275; *Adamovich S.N., Mirskov R.G., Mirskova A.N.* // Russ. Chem. Bull. 2015. Vol. 64. N 9. P. 2275. doi 10.1007/s11172-015-1153-6
121. Адамович С.Н., Кузнецова Г.А., Ушаков И.А., Мирскова А.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 11. С. 2751; *Adamovich S.N., Kuznetsova G.A., Ushakov I.A., Mirskova A.N.* // Russ. Chem. Bull. 2016. Vol. 65. N 11. P. 2751. doi 10.1007/s11172-016-1646-y
122. Ignatyev I., Kondratenko Y., Fundamensky V., Kochina T. // *Transition Met. Chem.* 2018. Vol. 43. P. 127. doi 10.1007/s11243-017-0199-8
123. Kondratenko Y., Zolotarev A.A., Ignatyev I., Ugolkov V., Kochina T. // *Transition Met. Chem.* 2020. Vol. 45. P. 71. doi 10.1007/s11243-019-00359-7
124. Kondratenko Y., Fundamensky V., Ignatyev I., Zolotarev A., Kochina T., Ugolkov V. // *Polyhedron.* 2017. Vol. 130. P. 176. doi 10.1016/j.poly.2017.04.022
125. Кадникова О.Ю., Кондратенко Ю.А., Гуржий В.В., Уголков В.Л., Кочина Т.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 5. С. 958; *Kadnikova O.Y., Kondratenko Y.A., Gurzhii V.V., Ugolkov V.L., Kochina T.A.* // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. N 5. P. 958. doi 10.1007/s11172-020-2855-y
126. Купрова Н.С., Кондратенко Ю.А., Уголков В.Л., Гуржий В.В., Кочина Т.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 9. С. 1789; *Kiprova N.S., Kondratenko Y.A., Ugolkov V.L., Gurzhii V.V., Kochina T.A.* // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. P. 1789. doi 10.1007/s11172-020-2963-8
127. Kondratenko Y.A., Ugolkov V.L., Vlasov D.Y., Kochina T.A. // *Mendeleev Commun.* 2020. Vol. 30. P. 639. doi 10.1016/j.mencom.2020.09.029
128. Шилова О.А., Халаман В.В., Комендантов А.Ю., Кондратенко Ю.А., Ефимова Л.Н., Цветкова И.Н., Кочина Т.А. // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 2. С. 209; *Shilova O.A., Khalaman V.V., Komendantov A.Y., Kondratenko Y.A., Efimova L.N., Tsvetkova I.N., Kochina T.A.* // *Glass Phys. Chem.* 2020. Vol. 46. N 6. P. 620. doi 10.1134/S1087659620060243

## Contribution of the Scientific School of Academician M.G. Voronkov to the Development of the Chemistry of Biologically Active Atranes (Protatranes and Hydrometallatranes) (A Review)

Yu. A. Kondratenko\* and T. A. Kochina

*Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199034 Russia*

\*e-mail: kondratenko.iulia@yandex.ru

Received June 22, 2021; revised July 19, 2021; accepted July 26, 2021

The main results of the multiannual studies of the scientific school of Academician Mikhail G. Voronkov in the field of two subgroups of the atrane family – protatranes and hydrometallatranes, as well as the results that is a continuation of the studies initiated by Academician M. G. Voronkov, are summarized and presented. Perennial studies of atranes under the leadership of M.G. Voronkov led to the discovery of their unique biological activity and the creation of a number of original drugs that have no analogues in world medicine and means of agricultural chemicalization – biostimulants and adaptogens for agricultural plants, animals, useful insects and microorganisms.

**Keywords:** atranes, protatranes, hydrometallatranes, triethanolamine, trecesan, biologically active substances

# ИОН-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ (ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ) В СОЕДИНЕНИЯХ ЭЛЕМЕНТОВ 14 ГРУППЫ (ОБЗОР)

© 2021 г. О. В. Кузнецова\*, А. Н. Егорочкин, Н. М. Хамалетдинова

Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева Российской академии наук, ул. Троицкая 49,  
Нижний Новгород, 603950 Россия  
\*e-mail: olga@iomc.ras.ru

Поступило в Редакцию 6 июля 2021 г.

После доработки 6 июля 2021 г.

Принято к печати 24 июля 2021 г.

В обзоре рассмотрена зависимость свойств соединений элементов подгруппы кремния от реакционного центра и заместителей. При возникновении избыточного заряда на реакционном центре свойства соединений и их комплексов зависят не только от индуктивного и резонансного влияния, но и от поляризационного эффекта заместителей. В отдельных случаях поляризационный эффект оказывает преобладающее влияние на свойства.

**Ключевые слова:** металлоорганические соединения 14 группы, классические электронные эффекты, поляризационный эффект

**DOI:** 10.31857/S0044460X21120027

1. Введение	1830
2. Поляризационный эффект в заряженных системах	1831
3. Поляризационный эффект в индивидуальных соединениях и их комплексах	1832
4. Сопряжение в соединениях элементов подгруппы кремния	1844
5. Заключение	1848

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Классическая теория внутримолекулярных взаимодействий основана на представлении об индуктивном, резонансном и стерическом эффектах, посредством которых заместитель X влияет на реакционный (индикаторный) центр  $R_C$  в системах  $X-C_6H_4-R_C$ . Этих эффектов недостаточно для описания внутримолекулярных взаимодействий в системах общего вида с заряженным реакционным центром и мостиком В малой длины (далее «неклассические» системы). В настоящее

время стало известно, что причиной является влияние поляризационного эффекта заместителей X, который представляет собой ион-дипольное взаимодействие между зарядом  $q$  на реакционном центре, возникающим в результате химической реакции, комплексообразования или электромагнитного воздействия, и диполем, индуцированным этим зарядом в заместителе X. Анализ литературы позволяет сделать заключение, что представления о поляризационном эффекте заместителей развиты в меньшей степени по сравнению с представ-

лениями о классических эффектах. В то же время отдельные примеры показывают, что влияние поляризационного эффекта на физико-химические свойства заряженных систем соизмеримо с влиянием индуктивного эффекта и сопряжения, а в ряде случаев даже преобладает. Систематические исследования проблемы поляризационного эффекта имеют первостепенное значение для уточнения и расширения классической концепции внутримолекулярных взаимодействий.

## 2. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ В ЗАРЯЖЕННЫХ СИСТЕМАХ

Рассмотрим сформулированную выше проблему подробнее. В электростатике ион-дипольное взаимодействие характеризуют энергией стабилизации  $E_{es}$  [уравнение (1)].

$$E_{es} = -\text{const} \frac{\alpha q^2}{l^4}. \quad (1)$$

Здесь  $\alpha$  – поляризуемость  $X$ , а  $l$  – расстояние между зарядом  $q$  и диполем индуцируемым этим зарядом в  $X$ . При оценке энергии ион-дипольного взаимодействия по формуле (1) возникают определенные трудности. Этим трудностям удастся избежать, если применить другую меру поляризационного эффекта, а именно поляризационную константу  $\sigma_\alpha$ , рассчитанную с помощью неэмпирических квантово-химических методов для большого набора заместителей [1]. Установить влияние поляризационного эффекта на конкретное физическое или химическое свойство  $P$  «неклассической» серии, а также количественно оценить вклад данного эффекта в общее внутримолекулярное взаимодействие в металлоорганических и координационных соединениях удобно с помощью подхода, основанного на корреляционном анализе экспериментальных и рассчитанных данных. Для этого необходимо выполнить следующие условия: (1) сформировать реакционные серии с достаточно большим объемом выборки, в которых рассматриваемое физическое или химическое свойство, главным образом, определяет реакционный центр, но не заместители; (2) располагать сериями с высокой чувствительностью свойств к эффектам заместителей; (3) иметь в распоряжении реакционные серии, в которых заместители варьируют по

своим донорно-акцепторным свойствам в широком диапазоне; (4) учитывать осложняющее влияние стерических эффектов заместителей. Систематическое изучение поляризационного эффекта и его количественная оценка на примере большого количества разнообразных химических объектов позволяет также установить общие закономерности поляризационного эффекта – зависимость от типа реакционного центра и величины заряда на нем, а также от геометрического строения молекул серии.

В корреляционном анализе важное значение имеет вопрос обоснованности корреляционных соотношений между свойствами  $P$  (химическими или физическими) и параметрами, характеризующими структуру. Поэтому при подборе реакционных (индикаторных) серий для корреляционного анализа наряду с пунктами (1)–(4), перечисленными выше, важнейшее значение также имеют подчинение изучаемого свойства  $P$  принципу линейности свободных энергий (это означает, что изменение свободной энергии реакции под влиянием  $X$  связано линейной зависимостью с изменением свойства  $P$ , вызываемым этими заместителями  $X$ ) и выбор наилучшего корреляционного уравнения из нескольких возможных корреляционных соотношений.

Влияние заместителей  $X$  на свойства  $P$  может быть описано с помощью двух-, трех- или четырехпараметровых корреляционных уравнений (2)–(4).

$$P = P_0 + a\sigma_I + b\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-), \quad (2)$$

$$P = P_0 + a\sigma_I + b\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-) + c\sigma_\alpha, \quad (3)$$

$$P = P_0 + a\sigma_I + b\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-) + c\sigma_\alpha + dE'_s. \quad (4)$$

Здесь  $P_0$  – значение  $P$  для незамещенной молекулы ( $X = H$ );  $\sigma_I$  – универсальная индуктивная константа заместителей  $X$ ;  $\sigma_R$ ,  $\sigma_R^+$  и  $\sigma_R^-$  – параметры, характеризующие резонансный эффект заместителей при наличии малого, большого положительного и большого отрицательного заряда  $q$  на  $R_C$ , соответственно;  $\sigma_\alpha$  – поляризационная константа заместителей  $X$ ;  $E'_s$  – стерическая константа заместителей  $X$ .

При выборе наилучшего корреляционного уравнения как правило используют два критерия: тест  $t$ -статистики и скорректированный коэффи-

циент корреляции  $R$ . Первый критерий служит в качестве проверки на статистическую значимость коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  в уравнениях (2)–(4).  $t$ -Статистика представляет собой отношение между коэффициентами  $k$  ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ) и их стандартными отклонениями  $S_k$  ( $S_a$ ,  $S_b$ ,  $S_c$ ,  $S_d$ ) [уравнение (5)].

$$t = \frac{k}{S_k}. \quad (5)$$

Если  $|t| < 1$  ( $k < S_k$ ), то коэффициент  $k$  не является статистически значимым. Если  $|t| > 1$  ( $k > S_k$ ), то коэффициент  $k$  является статистически значимым. Если уравнение является наилучшим корреляционным уравнением, то все его коэффициенты  $k$  статистически значимы.

Вторым критерием служит скорректированный коэффициент корреляции  $R$ , который выражается соотношением (6).

$$R = 1 - (1 - R_0) \frac{n-1}{n-m-1}. \quad (6)$$

Здесь  $R_0$  представляет собой обычный коэффициент корреляции,  $n$  – объем выборки,  $m$  – число независимых параметров в уравнении. В отличие от  $R_0$  скорректированный коэффициент корреляции  $R$  возрастает только в том случае, если новый член улучшает уравнение, при этом  $t$ -статистика коэффициента новой переменной должна быть больше единицы (т. е. новая переменная является статистически значимой).

Уравнение (3) можно представить в виде (7).

$$P = P_0 + Ind + Res + Pol. \quad (7)$$

Данное уравнение может быть использовано для расчета индуктивного  $Ind = a\sigma_I$ , резонансного  $Res = b\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-)$  и поляризационного  $Pol = c\sigma_a$  вкладов в общее изменение свойства  $P$  под влиянием заместителей  $X$ .

Таким образом, подход, основанный на корреляционном анализе, является сравнительно простым и удобным количественным методом выявления и изучения поляризационного эффекта. Ниже рассмотрены некоторые результаты, полученные с помощью этого подхода.

### 3. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ И ИХ КОМПЛЕКСАХ

**Свойства химической связи.** Неклассическая система, в которой имеет место поляризационный эффект может находиться в газообразной, жидкой или твердой фазе. Есть основание полагать, что поляризационный эффект оказывает влияние на все, без исключения, свойства заряженных неклассических систем. Эту гипотезу желательнее подкрепить подтверждающими данными (что подробнее обсуждается ниже). В данном разделе рассмотрены свойства химической связи. Для соединений 14 группы этими свойствами ( $P$ ) являются длина и полярность связи.

Как показано в разделе 2, корреляционный анализ весьма удобен для получения ответа на вопрос о том, все или только некоторые эффекты заместителей влияют на свойство рассматриваемых серий. Для этого в случае каждой конкретной серии рассчитывают несколько корреляционных уравнений, одно из которых является наилучшим корреляционным уравнением (наилучшего корреляционного уравнения). Преимущества наилучшего корреляционного уравнения над другими уравнениями является принципиальным: наилучшее корреляционное уравнение имеет наибольший скорректированный коэффициент корреляции и минимальную стандартную ошибку аппроксимации  $S_Y$ . Все коэффициенты наилучшего корреляционного уравнения являются статистически значимыми.

Воспользуемся теперь вышесказанным для дальнейшего рассмотрения свойств химической связи. По данным работы [2], в индивидуальных соединениях  $X_2Si=CH_2$  поляризационный эффект отсутствует, поскольку отдельные неассоциированные молекулы данной серии не несут избыточный заряд  $\delta$  на связи  $Si=C$ . Методами квантовой химии изучены гермилыевые и станнильные ионы, несущие заряды на атомах  $Ge$  и  $Sn$  [3]. Особенность поляризационного эффекта в этих ионах рассмотрены в разделе 4.

Остановимся теперь на полярности связи (табл. 1). Как это свойственно неклассическим системам, избыточный заряд вызывает появление поляризационного эффекта. Поэтому можно с уверенностью предположить, что поляризационный

Таблица 1. Дипольные моменты координационной связи

Серия I XSi(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N [4]		Серия II X <sub>2</sub> S·SnCl <sub>4</sub> [5]	
X	μ(N···Si), Д	X <sub>2</sub>	μ(S···Sn), Д
Me	2.15	Pr <sub>2</sub>	3.3
Et	2.10	Bu <sub>2</sub>	3.5
Ph	2.14	(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub>	3.6
H <sub>2</sub> C=CH	2.63	(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1.5
ClCH <sub>2</sub>	3.3	Et(Ph)	0.9
EtO	1.52		
PhO	2.5		

эффект оказывает влияние на дипольный момент координационной связи.

С помощью корреляционного анализа получено подтверждение данного предположения, а использованные в расчете индикаторные серии удовлетворяют ряду требований [6]. Во-первых, индикаторным центром является координационная связь. Во-вторых, дипольный момент  $\mu$  координационной связи вносит наибольший вклад в общий дипольный момент комплекса. В-третьих, заместители оказывают влияние на величину  $\mu$ , но не влияют на направление дипольного момента  $\mu$ , т. е. для всех комплексов данной серии указанное направление остается неизменным. Для серий I и II (табл. 1) получены следующие наилучшие корреляционные уравнения (8) и (9) соответственно.

$$\mu(\text{N}\cdots\text{Si}), \text{I} = 3.64 + 5.30\sigma_1 + 3.04\sigma_{\text{R}}^+ + 1.10\sigma_{\alpha} + 0.14E'_{\text{s}}, \quad (8)$$

$$S_{\text{P}} 0.12, S_{\text{a}} 0.25, S_{\text{b}} 0.13, S_{\text{c}} 0.22, S_{\text{d}} 0.03, S_{\text{Y}} 0.05(0.38), \\ R 0.996(0.845), n = 7,$$

$$\mu(\text{S}\cdots\text{Sn}), \text{II} = 1.5 - 16.3\Sigma\sigma_1 + 6.1\Sigma\sigma_{\text{R}}^+ - 3.0\Sigma\sigma_{\alpha}, \quad (9)$$

$$S_{\text{P}} 0.2, S_{\text{a}} 0.2, S_{\text{b}} 0.2, S_{\text{c}} 0.2, S_{\text{d}} 0.2, S_{\text{Y}} 0.02(0.15), \\ R 0.999(0.993), n = 5.$$

Уравнения (8) и (9) для этих серий имеют наилучшие статистические характеристики: максимальный скорректированный коэффициент корреляции  $R$  и минимальную стандартную ошибку аппроксимации  $S_{\text{Y}}$ . Все коэффициенты наилучшего корреляционного уравнения (8) и (9) статисти-

чески значимы. В скобках приведены коэффициенты корреляции и стандартные ошибки для двухпараметровых уравнений вида  $\mu(\text{D}\cdots\text{A}) = \mu + a\sigma_1 + b\sigma_{\text{R}}^+$ , вычисленных в предположении, что на  $\mu(\text{D}\cdots\text{A})$  влияют только два эффекта: индуктивный и резонансный. Статистические показатели двухпараметровых уравнений ниже (коэффициенты корреляции меньше, а ошибки больше) соответствующих величин для наилучшего корреляционного уравнения. Этот факт, а также статистическая значимость коэффициента  $c$  во всех наилучших корреляционных уравнениях является доказательством зависимости дипольных моментов от поляризационного эффекта.

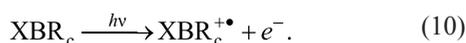
Таким образом, в рамках классических представлений, т. е. без учета поляризационного эффекта, не может быть получено правильное представление о влиянии заместителей на длину и полярность химической связи.

**Свойства индивидуальных соединений.** Переходя к рассмотрению индивидуальных соединений, важно иметь в виду, что, вообще говоря, избыточный заряд на реакционном центре этих соединений может возникать под влиянием двух факторов. (Мы пока не касаемся вопроса о возникновении избыточного заряда в результате химической реакции). Первый фактор – сольватация электронодонорным растворителем, в результате чего индивидуальное соединение становится слабым молекулярным комплексом. Второй фактор – изменение электронного строения реакционного

центра под действием электромагнитного излучения; эти процессы лежат в основе различных типов спектроскопии.

Цель данного раздела состоит в том, чтобы обсудить влияние второго фактора на поляризационный эффект. Для этого необходимо устранить влияние первого фактора или же, по крайней мере, свести его воздействие к минимуму. Для решения этой задачи мы ограничиваемся рассмотрением только специально подобранных серий соединений. При изучении свойств данных соединений соблюдены особые экспериментальные условия (газовая фаза, использование инертных растворителей), а в отдельных случаях эти свойства вычислены методами квантовой химии.

Важная информация о поляризационном эффекте в индивидуальных соединениях элементов 14 группы получена методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Рентгеноэлектронная спектроскопия является методом изучения электронных взаимодействий в катион-радикалах, образующихся при отрыве внутреннего электрона от молекулы. В основе РЭС лежит газофазная реакция фотоионизации (10).



Каждая изученная серия  $\text{XBR}_c$  содержит постоянный реакционный центр  $R_c$ , мостик В и варьируемые заместители X. Отрыв электрона по реакции (10) происходит исключительно от центра  $R_c$ . Поэтому при образовании катион-радикалов  $\text{XBR}_c^{+\bullet}$  непосредственная фотоионизация орбиталей заместителей X не имеет места. Традиционно энергия ионизации  $E$  в методе РЭС именуется энергией связи  $E_{\text{св}}$  и равна разности полных энергий катион-радикала и молекулы [уравнение (11)].

$$E_{\text{св}} = E(\text{XBR}_c^{+\bullet}) - E(\text{XBR}_c) \quad (11)$$

Ранее для катион-радикалов  $\text{XBR}_c^{+\bullet}$  ( $R_c$  – атом элемента 14, 15, 16 или 17 группы Периодической системы), образованных при отрыве валентного электрона от  $R_c$ , была установлена важная роль поляризационного эффекта при взаимодействии катион-радикального центра  $R_c^{+\bullet}$  и заместителей X [7]. В катион-радикалах  $\text{XBR}_c^{+\bullet}$ , образующихся при отрыве внутреннего электрона от молекул  $\text{XBR}_c$ ,

на первый взгляд, трудно ожидать существование поляризационного эффекта так как, казалось бы, влияние валентных электронов и, следовательно, эффектов заместителей на энергии связи остовных электронов является пренебрежимо малым.

Согласно упрощенной модели влияния X на  $E_{\text{св}}$ , в некоторой молекуле  $\text{MX}_n$  валентные электроны реакционного центра (атома М) и заместителей X распределены равномерно по электростатическим сферам с радиусами  $R_M$  и  $R_X$  ( $R_M > R_X$ ) [8]. Эффективный заряд  $Q$  атома М создает внутри сферы потенциал  $Q/(4\pi\epsilon_0 R_M)$ , под воздействием которого находятся остовные электроны этого атома. В действительности, заряд  $Q$  не локализован на М, а может из-за эффектов заместителей X частично смещаться к X. Поэтому влияние валентных электронов, принадлежащих М и X, на энергию связи  $E_{\text{св}}$  остовных электронов атома М определяется выражением (12).

$$E_{\text{св}} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{R_M} - \frac{1}{R_X} \right) \quad (12)$$

Таким образом, энергия связи  $E_{\text{св}}$  зависит от заряда атома, и, следовательно, от электронной плотности на атоме, которая регулируется взаимодействием валентных электронов заместителя с реакционным центром. Для доказательства подчинения энергий связи  $E_{\text{св}}$  принципу линейности свободных энергий использован термодинамический подход.

Уравнение Гиббса–Гельмгольца для стандартной свободной энергии  $\Delta_r G^\circ(T)$  газофазного процесса ионизации (10) имеет вид (13).

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T) \quad (13)$$

Рассмотрение процессов ионизации разнообразных молекул показало, что энтропийный вклад  $T\Delta_r S^\circ(T)$  в величину  $\Delta_r G^\circ(T)$  составляет не более 5% [9]. Кроме того, по определению, энергия  $E_{\text{св}}$  представляет собой стандартную энтальпию  $\Delta_r H^\circ(T)$  процесса (10). Поэтому в широком диапазоне температур соотношение (13) можно в хорошем приближении представить в виде уравнения (14).

$$\Delta_r G^\circ(T) \approx E_{\text{св}} \quad (14)$$

**Таблица 2.** Энергии связи  $2p$ -электронов атома кремния в молекулах  $\text{SiX}_4$  серий III и IV,  $3d$ -электронов атома германия в молекулах  $\text{GeX}_4$  серии V и атома олова в молекулах  $\text{SnX}_4$  серии VI

$\text{SiX}_4$		$X_4$	$\text{GeX}_4$	$\text{SnX}_4$	
$X_4$	серия III		серия IV	серия V	серия VI
	$E(\text{Si } 2p), \text{II}, \text{эВ}^a$		$E_c(\text{Si } 2p), \text{IV}, \text{эВ}^b$	$E(\text{Ge } 3d), \text{V}, \text{эВ}^b$	$E(\text{Sn } 3d_{5/2}), \text{VI}, \text{эВ}^c$
$\text{H}_4$	107.28	107.32	$\text{H}_4$	37.32	492.91
$\text{H}_3\text{Me}$	106.82	106.88	$\text{Me}_4$	36.11	491.55
$\text{Me}_4$	105.96	105.99	$\text{Me}_3\text{Cl}$	37.17	492.44
$\text{Cl}_4$	110.39	110.11	$\text{Me}_2\text{Cl}_2$	38.23	493.38
$\text{Br}_4$	109.73	109.47	$\text{MeCl}_3$	39.11	494.23
			$\text{Cl}_4$	40.07	495.09
			$\text{Me}_3\text{Br}$	37.07	492.40
			$\text{Br}_4$	39.42	494.63

<sup>a</sup> По данным работы [10].

<sup>b</sup> По данным работы [11], расчеты методом DFT (mPW91-PBE).

<sup>b</sup> По данным работ [12–14], усредненное значение спин-орбитального дублета.

<sup>c</sup> По данным работы [15],  $3d_{5/2}$ -уровень спин-орбитального дублета.

Из уравнения (14) следует, что изменение свободной энергии  $\Delta_r G^\circ(T)$  реакции (10), вызываемое заместителями  $X$ , линейно связано с изменением энергии связи  $E_{\text{св}}$  под влиянием  $X$ .

Ниже приведены дополнительные примеры, иллюстрирующие зависимость энергии ионизации внутренних электронов от эффектов заместителей в сериях III–VI (табл. 2).

$$E(\text{Si } 2p), \text{III} = 107.22 + 2.49\Sigma\sigma_1 - 1.16\Sigma\sigma_R^+ + 1.42\Sigma\sigma_w, \quad (15)$$

$$S_p 0.08, S_a 0.09, S_b 0.31, S_c 0.22, S_Y 0.10(0.48),$$

$$R 0.999 (0.968), n = 5,$$

$$E(\text{Si } 2p), \text{IV} = 107.27 + 2.32\Sigma\sigma_1 - 1.04\Sigma\sigma_R^+ + 1.37\Sigma\sigma_w, \quad (16)$$

$$S_p 0.07, S_a 0.07, S_b 0.26, S_c 0.18, S_Y 0.08(0.46),$$

$$R 0.999 (0.965), n = 5,$$

$$E(\text{Ge } 3d), \text{V} = 37.32 + 2.18\Sigma\sigma_1 - 1.19\Sigma\sigma_R^+ + 1.37\Sigma\sigma_w, \quad (17)$$

$$S_p 0.07, S_a 0.05, S_b 0.18, S_c 0.13, S_Y 0.07(0.34),$$

$$R 0.999 (0.968), n = 5,$$

$$E(\text{Sn } 3d_{5/2}), \text{VI} = 492.91 + 2.00\Sigma\sigma_1 - 0.54\Sigma\sigma_R^+ + 1.06\Sigma\sigma_w, \quad (18)$$

$$S_p 0.04, S_a 0.03, S_b 0.10, S_c 0.07, S_Y 0.04(0.26),$$

$$R 0.999 (0.977), n = 8.$$

Таким образом, катион-радикалы, образующиеся в газовой фазе при удалении основного электрона или валентного электрона, представляют собой

заряженные «неклассические» системы. Приведенные примеры убедительно показывают, что влияние заместителей на свойства таких систем (в частности, на первые вертикальные потенциалы ионизации и энергии связи при удалении внутренних электронов) описывается тремя эффектами: индуктивным, резонансным и поляризационным. При этом последний играет важную роль, достигая в отдельных случаях 50% от суммарного эффекта заместителей.

**Свойства молекулярных комплексов.** В предыдущих разделах показано, что наличие заряда  $\delta$  в  $\text{XBR}_c^\delta$  приводит к возникновению поляризационного эффекта, который не существует в нейтральных молекулах  $\text{XBR}_c$ . Отметим пути образования заряда  $\delta$  на  $\text{R}_c$ .

Во-первых, заряд  $\delta$  возникает в активированном комплексе химической реакции, что будет рассмотрено ниже. Во-вторых, заряд  $\delta$  образуется под действием электромагнитного излучения на индивидуальные соединения. В-третьих, еще одной причиной возникновения избыточного заряда  $\delta$  на  $\text{R}_c$  является участие молекул  $\text{XBR}_c$  в комплексообразовании, при котором происходит перенос заряда от донорного компонента комплекса к акцепторному. Такие комплексы весьма разнообразны.

Слабые комплексы образуются между молекулами  $XBR_c$  и электронодонорными растворителями. К сильным относятся классические донорно-акцепторные комплексы с типичными  $n$ -донорами (аминами, эфирами, сульфидами и др.), комплексы с переносом заряда (КПЗ),  $H$ -комплексы, комплексы переходных металлов.

В данном разделе для доказательства влияния поляризационного эффекта на свойства донорно-акцепторных комплексов применен корреляционный анализ. Данный подход основан на рассмотрении узких серий комплексов  $XBR_c$ , в каждой из которых мостик  $B$  и реакционный центр  $R_c$  фиксированы, а число ( $n$ ) заместителей  $X$  равно или больше пяти. Пока еще узкие серии такого типа немногочисленны ввиду того, что свойства комплексов изучены не полностью (во многих случаях число  $n < 5$ ).

Донорно-акцепторные комплексы  $X_nD \cdot AY_m$  с координационными связями  $D \rightarrow A$  образуются между молекулами-донорами электронов  $X_nD$  и молекулами-акцепторами электронов  $AY_m$ , где  $D$  и  $A$  – донорный и акцепторный центр соответственно, а  $X$  и  $Y$  – заместители. Центром  $D$  обычно является атом с неподеленными электронными парами или (реже)  $\pi$ -донорный фрагмент. Центр  $A$  – это непереходный или переходный элемент, имеющий вакантные орбитали.

Донорно-акцепторные комплексы имеют большое значение в химии и в течение многих лет изучаются с помощью экспериментальных и теоретических методов [16–18]. На большом числе примеров [17, 18] выявлена качественная зависимость энергии координационной связи  $D \rightarrow A$  и других свойств донорно-акцепторных комплексов от индуктивного эффекта заместителей  $X$  и  $Y$ , а также от сопряжения в исходных компонентах донорно-акцепторных комплексов  $X_nD$  и  $AY_m$ . Вместе с тем более внимательное рассмотрение показало, что удовлетворительное количественное описание свойств донорно-акцепторных комплексов в рамках индуктивного и резонансного эффектов заместителей является скорее исключением, чем правилом [19].

При изучении эффектов заместителей в донорно-акцепторных комплексах методом корреляционного анализа наиболее информативны узкие

ряды (серии) донорно-акцепторных комплексов, в которых три из четырех ( $X, D, A, Y$ ) переменных имеют фиксированные значения (например, серия VII  $X_2S \cdot SnCl_4$ ):  $X_2S^{q+} \rightarrow Sn^{q-}Cl_4$  (пока еще число узких серий, в которых  $A$  – это элемент подгруппы кремния, ограничено). При переносе электронной плотности от  $X_2S$  к  $SnCl_4$  на донорном центре возникает частичный положительный заряд  $q^+$ . Этот заряд индуцирует диполь в заместителе  $X$ . Поэтому можно предположить, что поляризационный эффект влияет на свойства донорно-акцепторных комплексов. Для подтверждения этого предположения изучены следующие свойства донорно-акцепторных комплексов: стандартная энтальпия комплексообразования  $\Delta H^\circ$ , дипольные моменты комплексов  $\mu$  и координационной связи  $\mu_{DA}$ , а также степень переноса заряда  $\Delta q$  [5].

Для свойств  $P$  серии VII выполняются соотношения (19–22).

$$\Delta H, VII = -25.0 + 48.4\Sigma\sigma_1 - 12.8\Sigma\sigma_R^+ - 9.6\Sigma\sigma_w, \quad (19)$$

$$S_p \ 3.1, S_a \ 3.2, S_b \ 2.2, S_c \ 3.4, S_Y \ 0.2(0.5), \\ R \ 0.999 \ (0.995), n = 5,$$

$$\mu, VII = 4.62 - 15.72\Sigma\sigma_1 + 5.98\Sigma\sigma_R^+ - 3.05\Sigma\sigma_w, \quad (20)$$

$$S_p \ 0.41, S_a \ 0.42, S_b \ 0.30, S_c \ 0.46, S_Y \ 0.03(0.16), \\ R \ 0.999 \ (0.992), n = 5,$$

$$\mu_{DA}, VII = 1.5 - 16.3\Sigma\sigma_1 + 6.1\Sigma\sigma_R^+ - 3.0\Sigma\sigma_w, \quad (21)$$

$$S_p \ 0.2, S_a \ 0.2, S_b \ 0.2, S_c \ 0.2, S_Y \ 0.02(0.15), \\ R \ 0.999 \ (0.993), n = 5,$$

$$\Delta q, VII = 0.16 - 1.29\Sigma\sigma_1 + 0.47\Sigma\sigma_R^+ - 0.20\Sigma\sigma_w, \quad (22)$$

$$S_p \ 0.02, S_a \ 0.02, S_b \ 0.02, S_c \ 0.02, S_Y \ 0.002(0.010), \\ R \ 0.999 \ (0.995), n = 5.$$

При переходе от двухпараметровых уравнений к трехпараметровым статистические показатели улучшаются: стандартные ошибки аппроксимации  $S_Y$  уменьшаются, а скорректированные коэффициенты корреляции  $R$  возрастают. Это доказывает, что поляризационный эффект влияет на свойства  $P$  ( $\Delta H^\circ, \mu_c, \mu_{DA}, \Delta q$ ) донорно-акцепторных комплексов  $X_2S \cdot SnCl_4$ .

Влияние стерического эффекта на свойства сильных комплексов требует дальнейших исследований. Вообще говоря, рассмотрение стерического влияния в химии является весьма обширной и разноплановой проблемой [20]. В качестве приближения стерические затруднения при комплек-

сообразовании можно представить себе как невозможность сближения донорного и акцепторного взаимодействующих центров на оптимальное расстояние. Наличие заместителей большого объема может по чисто стерическим причинам воспрепятствовать такому сближению. Поэтому потенциальная донорная и акцепторная способность реализуется лишь частично. Это стерическое ингибирование межмолекулярного взаимодействия отражается на свойствах комплексов [20]. Более подробное рассмотрение можно найти в работе [20].

Пока еще число узких серий, которые подходят для изучения стерического влияния заместителей на свойства донорно-акцепторных комплексов с помощью корреляционного анализа, ограничено. Приведем некоторые из них. Для того, чтобы выявить влияние стерического эффекта на дипольные моменты был предпринят корреляционный анализ следующих узких серий [6]:  $[(\text{HO})\text{XC}=\text{O}]_2 \cdot \text{SnCl}_4$  (VIII),  $(\text{X}_2\text{C}=\text{O})_2 \cdot \text{SnCl}_4$  (IX),  $\text{X}_2\text{S} \cdot \text{SnCl}_4$  (X),  $(\text{X}_2\text{C}=\text{O})_2 \cdot \text{SnCl}_4$  (XI). Критерием этого влияния является статистическая значимость члена  $dE'_s$  в четырехпараметровом уравнении (4). Стерическое влияние заместителей X на значение  $\mu$  существует, если этот член значим (серии VIII, IX и XI), и не существует, если член  $dE'_s$  статистически не значим (серия X). В сериях VIII, IX и XI основной причиной возникновения стерических эффектов, вероятно, является экранирование донорных центров.

Стерический эффект четко выражен в комплексах с участием дистаннов  $\text{X}_3\text{SnC}\equiv\text{CSnX}_3$  [21]. В этих соединениях тройная связь имеет высокую электронодонорную способность, но может быть экранирована заместителями большого объема. Так, при  $\text{X} = \text{Me}_3$  соединение с большой скоростью реагирует с иодом, а при  $\text{X} = \text{CMe}_3$  не наблюдается ни реакции, ни образования КПЗ с иодом. Акцепторный центр O–H фенола по объему меньше, чем молекула иода. Поэтому при любых X соединения  $\text{X}_3\text{SnC}\equiv\text{CSnX}_3$  образуют H-комплексы с фенолом.

Спектроскопия химических объектов, находящихся в твердом состоянии, открывает новые возможности для изучения слабых межмолекулярных взаимодействий. Широко известным методом исследования структуры металлоорганических соединений в твердом состоянии является мессбауэровская спектроскопия (или ядерный гамма-резонанс) [22–26].

Эффект Мессбауэра наблюдается для таких ядер, как  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{197}\text{Au}$  и т. д.

Как известно, в мессбауэровской спектроскопии исследуются переходы между энергетическими уровнями ядер с поглощением гамма-излучения [22, 24, 25]. Облучение  $\gamma$ -лучами внешнего источника вызывает переход из основного состояния в возбужденное ядер индикаторных изотопов ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ). Внешний источник гамма-излучения является монохроматическим, но при движении его энергия изменяется за счет эффекта Доплера. При некоторой энергии  $\gamma$ -квантов источника происходит их резонансное поглощение индикаторными ядрами. Мессбауэровскими параметрами являются изомерный сдвиг  $\delta$  и квадрупольное расщепление  $\Delta$ , измеренные в единицах скорости (мм/с). Многочисленные данные указывают на то, что параметры  $\delta$  и  $\Delta$  зависят от природы заместителей, связанных с центральным атомом [22–31]. Вместе с тем продолжительное время механизм влияния заместителей на данные параметры оставался недостаточно изученным.

Остановимся кратко на физическом смысле параметров  $\delta$  и  $\Delta$  [22, 24, 25]. Изомерный сдвиг  $\delta$  в мессбауэровских спектрах возникает из-за разницы в электронной плотности на ядрах поглотителя (например, изотоп  $^{119}\text{Sn}$  в  $\text{X}_4\text{Sn}$ ) и источника (например, источник  $\beta$ -Sn) и выражается уравнением (23).

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \left( \frac{\Delta R}{R} \right) (|\psi_{0a}|^2 - |\psi_{0s}|^2). \quad (23)$$

Здесь  $Z$  – атомный номер  $^{119}\text{Sn}$ ,  $R$  – радиус ядра  $^{119}\text{Sn}$ ,  $\Delta R$  – разность радиусов ядер  $^{119}\text{Sn}$  в возбужденном и основном состояниях,  $|\psi_{0a}|^2$  и  $|\psi_{0s}|^2$  – электронные плотности на поглощающем и излучающем ядрах [22, 24, 25].

Учитывая, что  $Z$ ,  $R$ ,  $\Delta R$  and  $|\psi_{0s}|^2$  являются константами, изомерный сдвиг может быть записан в виде (24).

$$\delta = k (|\psi_{0a}|^2 - I), \quad (24)$$

Из соотношения (24) следует, что изомерный сдвиг и электронная плотность на индикаторном ядре связаны линейной зависимостью. В послед-

**Таблица 3.** Изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление для серий XII–XIV

Серия XII $X_2SnCl_2 \cdot phen$ <sup>a,б</sup>		Серия XIII $X_2SO_2 \cdot SnCl_4$ <sup>б</sup>			Серия XIV $XCOOSnMe_2Cl$ <sup>г</sup>		
X	$\delta(^{119}Sn)$ , XII, мм/с	X	$\delta(^{119}Sn)$ , XIII, мм/с	$\Delta(^{119}Sn)$ , XIII, мм/с	X	$\delta(^{119}Sn)$ , XIV, мм/с	$\Delta(^{119}Sn)$ , XIV, мм/с
Me	1.36	Me	0.380	0.916	Me	1.39	3.52
Et	1.47	Et	0.406	0.863	Ph	1.35	3.49
Pr	1.55	Pr	0.403	0.859	CH <sub>2</sub> Cl	1.44	3.84
Bu	1.57	Bu	0.393	0.830	CHCl <sub>2</sub>	1.44	3.87
Oct	1.57	Ph	0.426	1.072	CCl <sub>3</sub>	1.49	3.94
Ph	1.20				CH <sub>2</sub> Br	1.39	3.81

<sup>a</sup> phen = 1,10-фенантролин.

<sup>б</sup> Данные взяты из работы [40].

<sup>в</sup> Данные взяты из работы [41].

<sup>г</sup> Данные взяты из работы [42].

ние годы этот вывод подтвержден результатами DFT-расчетов электронной плотности на ядрах <sup>57</sup>Fe [30, 31], <sup>119</sup>Sn [28], <sup>121</sup>Sb [28, 29], <sup>127</sup>I [32] и <sup>197</sup>Au [33].

Квадрупольное расщепление  $\Delta$  (второй параметр Мессбауэра) возникает в результате взаимодействия квадрупольного момента ядра  $Q$  с градиентом электрического поля (ГЭП)  $V$ , создаваемого в области ядра окружающими электронами [22, 24, 25].

Три компоненты тензора ГЭП подчиняются уравнению (25) и относятся друг к другу согласно соотношению (26).

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0, \quad (25)$$

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|. \quad (26)$$

Отклонение тензора ГЭП от аксиальной симметрии ( $V_{xx} \neq V_{yy}$ ) характеризуется параметром асимметрии  $\eta$  [уравнение (27)].

$$\eta = |(V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}|. \quad (27)$$

Рассмотрим параметр  $\Delta$  на конкретном примере индикаторного изотопа, например <sup>119</sup>Sn [22–25, 27, 34, 35]. Его спины в основном и возбужденном состояниях равны 1/2 и 3/2, соответственно. Квадрупольное расщепление  $\Delta$  является результатом

расщепления уровня 3/2 на два подуровня вследствие несферического распределения заряда в возбужденном состоянии при наличии ГЭП на ядрах <sup>119</sup>Sn. В результате в мессбауэровском спектре наблюдаются две полосы поглощения и разница между ними (т. е. параметр  $\Delta$ ) определяется уравнением (28).

$$\Delta = \frac{1}{2} e^2 Q V_{zz} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}. \quad (28)$$

Следует отметить, что значения  $\Delta$ , полученные для работ [36, 37] с помощью квантово-химических расчетов, согласуются с экспериментальными результатами. Примечательно, что параметр  $\Delta$  зависит, в первую очередь, от компоненты  $V_{zz}$ , направленной вдоль оси  $z$ . Это означает, что основной вклад в ГЭП определяется дисбалансом в заселенности валентных орбиталей. Отсюда следует, что параметр  $\Delta$  отражает дисбаланс электронов преимущественно на связывающих орбиталях и, следовательно, электронную плотность на связях Sn–X.

Из вышесказанного следует, что как параметр  $\delta$ , так и  $\Delta$ , зависят от донорно-акцепторных взаимодействий с участием заместителей X и индикаторного изотопа <sup>119</sup>Sn [22, 24, 25]. Наиболее известной мерой донорно-акцепторных свойств заместителей выступают  $\sigma$ -константы Гаммета–Тафта, используемые в корреляционном анали-

Таблица 4. Изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление для серий XV–XVIII

Серия XV X <sub>4</sub> Sn <sup>a</sup>			Серия XVI XSn(CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub> <sup>b</sup>			Серия XVII XSn(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>b</sup>		Серия XVIII X <sub>3</sub> SnNCO <sup>c</sup>		
X <sub>4</sub>	δ( <sup>119</sup> Sn), XV, мм/с	Δ( <sup>119</sup> Sn), XV, мм/с	X	δ( <sup>119</sup> Sn), XVI, мм/с	Δ( <sup>119</sup> Sn), XVI, мм/с	X	Δ( <sup>119</sup> Sn), XVII, мм/с	X	δ( <sup>119</sup> Sn), XVIII, мм/с	Δ( <sup>119</sup> Sn), XVIII, мм/с
Et <sub>3</sub> (HO)	-0.75	3.24	N <sub>3</sub>	1.322	2.476	Me	1.14	Me	1.36	3.31
Et <sub>3</sub> (MeO)	-0.69	2.86	HO	1.129	1.078	Ph	0.92	Et	1.46	3.29
Pr <sub>3</sub> (MeO)	-0.70	2.81	F	1.332	2.787	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.02	Pr	1.48	3.33
Bu <sub>3</sub> (HO)	-0.64	3.24	Cl	1.392	2.652	Cl	1.55	Ph	1.30	2.47
Ph <sub>3</sub> (HO)	-1.08	1.19	Br	1.416	2.645	Br	1.60	Bn	1.51	2.85
Et <sub>2</sub> (MeO) <sub>2</sub>	-1.02	2.38								

<sup>a</sup> Данные взяты из работы [22].

<sup>b</sup> Данные взяты из работы [23].

<sup>c</sup> Данные взяты из работы [43].

<sup>d</sup> Данные взяты из работы [44].

зе [38]. Однако, судя по многочисленным данным [22, 24–33, 35–37], традиционная система Гаммета–Тафта, в которой учитываются только индуктивный эффект и сопряжение, имеет ограниченное применение для изучения эффектов заместителей. Поэтому естественно предположить, что влияние заместителей на параметры (δ и Δ) не ограничивается двумя эффектами (индуктивным и сопряжением).

Подтверждение этого предположения получено при изучении различных узких серий [39], из которых выберем серии XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII в качестве типичных примеров (табл. 3 и 4). Для того, чтобы выявить влияние поляризационного эффекта на свойства *P* узких серий применен метод, эффективность которого доказана в предыдущих подразделах. В данном случае метод основан на корреляционном анализе узких серий δ и Δ (XII–XVIII). Ниже представлены наилучшие корреляционные уравнения для всех серий.

$$\delta(^{119}\text{Sn}), \text{XII} = 1.11 - 2.80\sigma_1 - 0.74\sigma_R - 0.21\sigma_a - 0.13E'_s, \quad (29)$$

$$S_p 0.19, S_a 0.27, S_b 0.58, S_c 0.09, S_d 0.03, S_Y 0.01(0.05),$$

$$R 0.999(0.947), n = 6,$$

$$\delta(^{119}\text{Sn}), \text{XIII} = 0.766 + 0.412\sigma_1 + 1.214\sigma_R + 0.076\sigma_a, \quad (30)$$

$$S_p 0.12, S_a 0.12, S_b 0.35, S_c 0.036, S_Y 0.004(0.007),$$

$$R 0.970(0.916), n = 5,$$

$$\Delta(^{119}\text{Sn}), \text{XIII} = 1.136 + 0.943\sigma_1 + 0.179\sigma_a, \quad (31)$$

$$S_p 0.033, S_a 0.062, S_c 0.028, S_Y 0.009(0.018),$$

$$R 0.995(0.982), n = 5,$$

$$\delta(^{119}\text{Sn}), \text{XIV} = 1.73 + 0.12\sigma_1 + 0.73\sigma_R^+ + 0.41\sigma_a - 0.07E'_s, \quad (32)$$

$$S_p 0.04, S_a 0.02, S_b 0.09, S_c 0.06, S_d 0.01, S_Y 0.01(0.03),$$

$$R 0.991(0.822), n = 6,$$

$$\Delta(^{119}\text{Sn}), \text{XIV} = 4.40 + 0.25\sigma_1 + 2.81\sigma_R^+ + 0.40\sigma_a - 0.10E'_s, \quad (32a)$$

$$S_p 0.03, S_a 0.02, S_b 0.06, S_c 0.04, S_d 0.01, S_Y 0.01(0.03),$$

$$R 0.999(0.988), n = 6,$$

$$\delta(^{119}\text{Sn}), \text{XV} = -1.46 - 0.53\sigma_1 - 0.51\sigma_a + 0.09\Sigma E'_s, \quad (33)$$

$$S_p 0.33, S_a 0.18, S_c 0.18, S_d 0.04, S_Y 0.03(0.05),$$

$$R 0.988(0.957), n = 6,$$

$$\Delta(^{119}\text{Sn}), \text{XV} = -0.52 - 2.1\Sigma\sigma_a + 0.6\Sigma E'_s, \quad (34)$$

$$S_p 0.24, S_c 0.15, S_d 0.02, S_Y 0.05(0.18), R 0.998(0.972),$$

$$n = 6,$$

$$\delta(^{119}\text{Sn}), \text{XVI} = 1.449 + 0.363\sigma_1 + 0.623\sigma_R - + 0.136\sigma_a, \quad (35)$$

$$S_p 0.085, S_a 0.149, S_b 0.061, S_c 0.032, S_Y 0.012(0.037),$$

$$R 0.994(0.944), n = 5,$$

$$\Delta(^{119}\text{Sn}), \text{XVI} = 0.658 + 6.687\sigma_1 + 2.519\sigma_R + 0.788\sigma_a, \quad (36)$$

$$S_p 0.028, S_a 0.054, S_b 0.018, S_c 0.009, S_Y 0.004(0.274),$$

$$R 1.000(0.922), n = 5,$$

$$\delta(^{119}\text{Sn}), \text{XVII} = 0.80 + 0.26\sigma_1 - 4.93\sigma_R + 0.68\sigma_a, \quad (37)$$

$$S_p 0.03, S_a 0.04, S_b 0.20, S_c 0.01, S_Y 0.005(0.20),$$

$$R 0.999(0.770), n = 5,$$

Таблица 5. Реакционные серии XIX–XXIV

Номер серии	Тип серии	Свойство $P$	Заместитель $X$	Ссылка
XIX	$X_3SiH + O_3 \xrightarrow{CCl_4} X_3SiOH + O_2$	$k(XIX)^a$	Me, Et, Pr, Bu, $C_5H_{11}$ , Bn	[51]
XX	$X_3SiH + (C_6H_5)_3C^+ \xrightarrow{CH_2Cl_2} X_3Si^+ + (C_6H_5)_3CH$	$k(XX)^a$		[52, 53]
XXI	$X_3SiH + C_6H_5(p-CH_3OC_6H_4)CH^+ \xrightarrow{CH_2Cl_2} X_3Si^+ + C_6H_5(p-CH_3OC_6H_4)CH_2$	$k(XXI)^a$	Me, Et, Pr, Bn, $CH_2Cl$	[54, 55]
XXII	$p-XC_6H_4C \equiv CGe(C_2H_5)_3 + CH_3OH \xrightarrow{H^+} p-XC_6H_4C \equiv CH + (C_2H_5)_3GeOCH_3$	$k(XXII)^b$	H, Me, <i>t</i> -Bu, OMe, F, Cl, Br	[36]
XXIII	$XSn(CH_3)_3 + I_2 \xrightarrow{AcOH} ISn(CH_3)_3 + XI$	$k(XXIII)^a$	Me, Et, Pr, <i>i</i> -Pr, Bu, <i>t</i> -Bu	[56]
XXIV	$(C_2H_5)_3PbLi + p-XC_6H_4C \equiv CH \xrightarrow{pentane} (C_2H_5)_3Pb(p-XC_6H_4)C = CH_2$	$k(XXIV)$	H, Me, OMe, F, Cl	[57]

<sup>a</sup> Константа скорости второго порядка, л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Константа скорости первого порядка, с<sup>-1</sup>.

$$\delta(^{119}Sn), XVIII = 1.11 - 0.67\sigma_I + 0.09\sigma_R^+ - 0.21\sigma_a, \quad (38)$$

$$S_p 0.02, S_a 0.04, S_b 0.03, S_c 0.02, S_\gamma 0.01(0.07),$$

$$R 0.995(0.656), n = 5.$$

По сравнению с другими уравнениями для каждой конкретной серии наилучшее корреляционное уравнение должно иметь наибольшее значение скорректированного коэффициента корреляции  $R$  и наименьшее значение стандартной ошибки аппроксимации  $S_\gamma$ . Все переменные в наилучшем корреляционном уравнении должны быть статистически значимы. Эти условия выполняются для наилучших корреляционных уравнений (29)–(38) серий XII, XIII, XIV–XVIII.

Для серий XII и XIV наилучших корреляционных уравнений являются четырехпараметровыми. Это ясно показывает, что изомерные сдвиги  $\delta$  и квадрупольные расщепления  $\Delta$  в спектрах соединений каждой из этих серий зависят от индуктивного, резонансного, поляризационного и стерического эффектов заместителей  $X$ . В сериях XIII, XVII и XVIII объем выборки  $n$  равен 5. Поэтому для них можно рассчитать уравнения, содержащие не больше, чем три параметра. Такие уравнения

непригодны для получения информации о влиянии стерического эффекта на  $P(\delta, \Delta)$ .

В уравнениях (29)–(38) наряду с величинами  $R$  и  $S_\gamma$  для наилучшего корреляционного уравнения в скобках приведены соответствующие значения для двухпараметровых уравнений, рассчитанных в предположении, что свойства  $P(\delta, \Delta)$  зависят только от индуктивного и резонансного влияния заместителей  $X$ . Для наилучшего корреляционного уравнения величины  $R$  больше, а  $S_\gamma$  меньше, чем соответствующие величины в скобках. Следовательно, влияние заместителей на свойства  $P(\delta, \Delta)$  не исчерпывается их индуктивным и резонансным эффектами.

Кроме того, во всех уравнениях (29)–(38) член  $\sigma_a$  статистически значим. Поэтому не подлежит сомнению, что поляризационный эффект оказывает влияние на изомерные сдвиги  $\delta$  и квадрупольные расщепления  $\Delta$  в мессбауэровских спектрах соединений серий XII–XVIII.

Другим хорошо известным методом изучения соединений, находящихся в твердом состоянии, является ядерный квадрупольный резонанс [45–48]. Параметры ЯКР (частоты, параметры

асимметрии, константы квадрупольной связи) зависят от индуктивного и резонансного влияния [45, 46, 49], а также, как недавно показано, от поляризационного эффекта заместителей [50].

**Поляризационный эффект и реакционная способность.** Известно, что заместители влияют на константы скорости реакции  $k$ , а также энергию  $E_a$ , энтальпию  $\Delta H^\ddagger$ , энтропию  $\Delta S^\ddagger$  и свободную энергию  $\Delta G^\ddagger$  активации. В общем случае, реакционная способность металлоорганических соединений  $X_nVML_m$  зависит от четырех переменных, а именно атома М, заместителей X (Alk, Ph, AlkO, F, ...), мостика В ( $-C_6H_4-$ , атом Р, ...) между М и  $X_n$ , типа лигандов L (СО,  $\eta^5-C_5H_5$ , ...). В соединениях  $X_nML_m$  мостик В отсутствует. Если в узкой серии из четырех переменных (М, В, L и X) зафиксировать три (М, В и L), то с помощью подхода, основанного на корреляционном анализе, можно установить взаимосвязь между эффектами заместителей X и реакционной способностью.

Мы проанализировали логарифмы констант скоростей  $k$  разнообразных реакций. Металлоорганические реагенты в исследуемых реакциях включают элементы 5–10, 12–14, 16 групп (М), которые являются акцепторными центрами по отношению к нуклеофилами. Данные для 6 серий соединений элементов 14 группы приведены в табл. 5. В ходе реакции образуется переходное состояние, которое представляет собой активированный комплекс. Начальные и переходные состояния различаются по структуре и, следовательно, по распределению заряда.  $\sigma$ -Константы характеризуют способность заместителей X изменять электронную плотность на реакционном центре в переходном состоянии. Необходимо подчеркнуть, что комплексообразование с участием центрального атома (М) играет важную роль в образовании переходного состояния. В большинстве случаев энтальпия диссоциации связи М–С меньше, чем энтальпия диссоциации связи С–С. Этот фактор также влияет на структуру переходного состояния и, поэтому, на реакционную способность металлоорганических соединений. Исходя из этого, можно полагать, что, во-первых, реакционный центр активированного комплекса состоит из центрального элемента М вместе с окружающими его атомами и, во-вторых, формирование переходного состояния приводит к образованию частичных

зарядов на атомах активированного комплекса и, как результат, к возникновению поляризационного эффекта. Как показано выше, уже в исходном электронном состоянии комплексов переходных металлов частичный заряд на центральном атоме сильно зависит от эффектов заместителей.

Для выяснения влияния заместителей на константы скорости  $k$  рассчитаны уравнения общего вида (2)–(4), из которых выбраны наилучшие корреляционные уравнения (39)–(44).

$$\lg k \text{ (XIX)} = 1.86 + 1.75\Sigma\sigma_R^+ - 0.93\Sigma\sigma_a + 0.15\Sigma E'_{ss}, \quad (39)$$

$$S_p \ 0.08, S_b \ 0.08, S_c \ 0.08, S_d \ 0.01, S_Y \ 0.04(0.11),$$

$$R \ 0.988(0.888), n = 16,$$

$$\lg k \text{ (XX)} = 3.31 - 14.08\Sigma\sigma_1 + 3.86\Sigma\sigma_R + 1.69\Sigma\sigma_a - 0.68\Sigma E'_{ss}, \quad (40)$$

$$S_p \ 0.40, S_a \ 0.48, S_b \ 0.88, S_c \ 0.21, S_d \ 0.11, S_Y \ 0.03(0.14),$$

$$R \ 0.999(0.988), n = 6,$$

$$\lg k \text{ (XXI)} = 2.99 - 11.39\Sigma\sigma_1 + 1.86\Sigma\sigma_R^+ - 0.56\Sigma\sigma_a, \quad (41)$$

$$S_p \ 0.06, S_a \ 0.10, S_b \ 0.07, S_c \ 0.03, S_Y \ 0.01(0.14),$$

$$R \ 0.999(0.983), n = 6,$$

$$\lg k \text{ (XXII)} = -0.06 - 3.19\Sigma\sigma_1 - 2.80\Sigma\sigma_R^+, \quad (42)$$

$$S_p \ 0.04, S_a \ 0.13, S_b \ 0.09, S_Y \ (0.07), R \ (0.997), n = 7,$$

$$\lg k \text{ (XXIII)} = 6.02 - 143.63\Sigma\sigma_1 + 131.28\Sigma\sigma_R^- - 7.51\Sigma\sigma_a + 5.32\Sigma E'_{ss}, \quad (43)$$

$$S_p \ 2.77, S_a \ 54.75, S_b \ 55.31, S_c \ 5.38, S_d \ 1.88, S_Y \ 0.13(1.26),$$

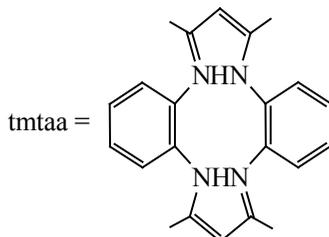
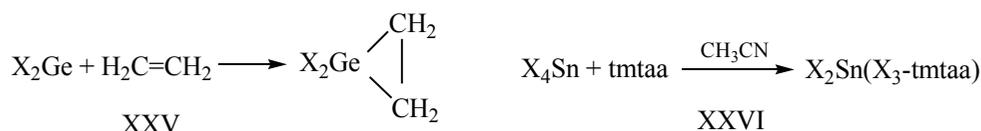
$$R \ 0.992(0.000), n = 6,$$

$$\lg k \text{ (XXIV)} = 1.56\Sigma\sigma_1 + 1.40\Sigma\sigma_R^-, \quad (44)$$

$$S_a \ 0.02, S_b \ 0.02, S_Y \ (0.01), R \ (0.999), n = 5.$$

Каждое из полученных наилучших корреляционных уравнений (39)–(44) имеет статистически значимые коэффициенты, наибольший скорректированный коэффициент корреляции  $R$  и наименьшую стандартную ошибку аппроксимации  $S_Y$ . Полученные наилучшие корреляционные уравнения являются двух-, трех- и четырехпараметровыми. Это означает, что в зависимости от типа реакционной серии на константы скорости  $k$  оказывают статистически значимое влияние два, три или четыре эффекта заместителей. Узкие реакционные серии, для которых выполняются двухпараметровые корреляционные уравнения общего вида (2), являются классическими, а трех- и четырехпараметровые уравнения типа (3) и (4) – неклассическими.

Схема 1.



Наиболее важным результатом является строгое доказательство влияния поляризационного эффекта на реакционную способность. По трехпараметровым наилучшим корреляционным уравнениям рассчитаны вклады индуктивного, резонансного и поляризационного эффектов в общее изменение значений  $\lg k$  под влиянием заместителей X. Вклад поляризационного эффекта заместителей X может достигать 50%.

Корреляционный анализ также является высокоэффективным для выявления серий, в которых на реакционную способность статистически значимое влияние оказывает стерический эффект. Для серий XIX, XX и XXIII получены четырехпараметровые наилучшего корреляционного уравнения общего вида (4) и установлена статистическая значимость стерического члена  $dE'_s$ . Как уже неоднократно отмечалось, стерические константы  $E'_s$  не нормированы к  $\sigma_I$ ,  $\sigma_R$ ,  $\sigma_R^-$ ,  $\sigma_R^+$  и  $\sigma_a$  константам заместителей X, ввиду чего уравнения (39), (40) и (43) непригодны для количественной оценки индуктивного, резонансного, поляризационного и стерического вкладов в общее изменение значений  $\lg k$  под влиянием X. Отметим лишь некоторые особенности стерического эффекта. В изученных классических сериях XXII и XXIV данный эффект отсутствует из-за большого расстояния между реакционным центром  $R_c$  и заместителями X. В переходном состоянии реакций с участием «неклассических» молекул реакционный центр  $R_c$  и заместители X находятся на довольно коротком расстоянии друг от друга. По этой причине стерический эффект оказывает влияние на реакционную

способность. Блокирование реакционного центра заместителями большого объема, как правило, приводит к возникновению стерического эффекта (серии XIX, XX, XXIII).

В пределах узкой серии механизм реакции и тип реакционного центра  $R_c$  остаются неизменными, а изменение активационных параметров связано с варьированием заместителей. Это позволяет выявить эффекты заместителей, действующие в переходном состоянии, и углубить понимание механизма реакций.

Заместители оказывают существенное влияние на экспериментальные и вычисленные активационные параметры  $P$  ( $E_a$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  и  $\Delta G^\ddagger$ ) реакционных серий соединений. В этих сериях центральные атомы  $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ . В пределах каждой серии атом  $M$  остается неизменным, а заместители значительно различаются по свойствам.

Например, для серий XXV [58] и XXVI [59] (схема 1) рассчитаны корреляционные уравнения для активационных параметров  $E_a$  и  $\Delta G^\ddagger$ , выбраны наилучшие корреляционные уравнения (45) и (46).

$$E_a, \text{XXV} = -29.2 + 135.4 \sum \sigma_I - 41.1 \sum \sigma_R^+ + 54.1 \sum \sigma_a - 26.9 \sum E'_s, \quad (45)$$

$$S_p 21.3, S_a 18.0, S_b 10.2, S_c 22.4, S_d 11.8, S_Y 14.8(22.7), \\
 R 0.985(0.965), n = 6,$$

$$\Delta G^\ddagger, \text{XXVI} = 170.3 + 97.5 \sum \sigma_R^+ - 6.5 \sum \sigma_a, \quad (46) \\
 S_p 2.6, S_b 2.4, S_c 0.3, S_Y 0.2(2.4), R 0.999(0.805), n = 5.$$

В работе [60] показано, что в общем случае активационные параметры  $E_a$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  и  $\Delta G^\ddagger$  определяются индуктивным, резонансным, поляриза-

Таблица 6. Биологические свойства изученных серий XXVII–XLIX

Номер серии	Тип серии	Свойство <i>P</i>	Заместитель X	Объем выборки <i>n</i>	Ссылка
XXVII	X <sub>4</sub> Si	LD <sub>50</sub> <sup>a</sup>	Et, C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> , H <sub>2</sub> C=CH, Ph, CH <sub>2</sub> Ph, OEt, Cl, F	8	[61]
XXVIII	X <sub>4</sub> Si	LD <sub>50</sub> <sup>b</sup>	Me, C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> , Ph, OMe, Cl	6	[19]
XXIX	X <sub>2</sub> Si(OEt) <sub>2</sub>	LD <sub>50</sub> <sup>a</sup>	H, Me, Et, C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> , OEt, Cl	6	[61, 62]
XXX	X <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	LD <sub>50</sub> <sup>b</sup>	Me, Et, Pr, Ph, OEt	7	[61]
XXXI	XMe <sub>2</sub> SiCH <sub>2</sub> OCONH <sub>2</sub>	LD <sub>50</sub> <sup>b</sup>	Me, Et, Pr, Bu, Ph, Bn	6	
XXXII	XSi(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	LD <sub>50</sub> <sup>b</sup>	H, Me, Ph, Bn, CH <sub>2</sub> Br, CHCl <sub>2</sub>	6	
XXXIII	4-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	LD <sub>50</sub> <sup>b</sup>	H, Me, Et <sub>2</sub> N, MeO, Cl	5	[63]
XXXIV	XOSi(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	LD <sub>50</sub> <sup>b</sup>	Me, Et, Pr, <i>i</i> -Pr, <i>t</i> -Bu, Ph, Bn	7	
XXXV	XSCH <sub>2</sub> Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	LD <sub>50</sub> <sup>b</sup>	H, Et, Bn, COMe, CN	5	[61]
XXXVI	XGe(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	LD <sub>50</sub> <sup>b</sup>	CH=CH <sub>2</sub> , Ph, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>2</sub> Ph, CH <sub>2</sub> Cl, CH <sub>2</sub> Br, OH	7	
XXXVII	4-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Ge(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	LD <sub>50</sub> <sup>b</sup>	H, Me, NMe <sub>2</sub> , NEt <sub>2</sub> , Br	5	[64]
XXXVIII	X <sub>3</sub> SnCl	LD <sub>50</sub> <sup>a</sup>	Me, <i>i</i> -Pr, Ph, Bn, Cl	5	
XXXIX	X <sub>3</sub> SnOC(O)Me	LD <sub>50</sub> <sup>a</sup>	Me, Et, Pr, <i>i</i> -Pr, <i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> , Ph	6	[62]
XL	X <sub>2</sub> Pb[OC(O)Me] <sub>2</sub>	LD <sub>50</sub> <sup>b</sup>	Me, Et, Pr, C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> , Ph	5	
XLI		LD <sub>50</sub> <sup>b</sup>	H, Ph, OH, OEt, NMe <sub>2</sub> , Cl	5	
XLII	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{XP}(\text{Me})(\text{F}) \end{array}$	LD <sub>50</sub> <sup>b</sup>	H, Et, <i>i</i> -PrO, (Me)( <i>t</i> -Bu) CHO, CH <sub>2</sub> F, CH <sub>2</sub> Cl	6	[65]
XLIII		LD <sub>50</sub> <sup>a</sup>	H, Me, CN, O <sub>2</sub> N, MeO, Cl	6	[66]
XLIV	4-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OP(=O)(Et)(OMe)	LD <sub>50</sub> <sup>г</sup>	H, Me, EtO, Cl, Br	5	[67]
XLV	3-(Me)-4-XC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OP(=O)(Me)(OEt)	LD <sub>50</sub> <sup>г</sup>	H, CN, O <sub>2</sub> N, Cl, Br	5	[67]
XLVI	4-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> As(OH) <sub>2</sub>	LDL <sub>0</sub> <sup>д</sup>	H, Me, OH, OMe, Cl	5	[62]
XLVII	[2-(OH)-5-XC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> COO] <sub>2</sub> SnBu <sub>2</sub>	ID <sub>50</sub> <sup>е</sup>	Me, H <sub>2</sub> N, OH, OMe, F, Cl	6	[68]
XLVIII	(4-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SnCl	IC <sub>50</sub> <sup>ж</sup>	H, Me, <i>t</i> -Bu, MeS, F, Cl	6	
XLIX	4-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OP(=O)(OEt) <sub>2</sub>	I <sub>50</sub> <sup>з</sup>	H, <i>t</i> -Bu, HOC, CN, O <sub>2</sub> N, MeS, Cl	7	[69]

<sup>a</sup> Токсичность для крыс, летальные дозы LD<sub>50</sub> (ммоль/кг).

<sup>b</sup> Токсичность для мышей, летальные дозы LD<sub>50</sub> (ммоль/кг).

<sup>в</sup> Токсичность для мышей, летальные дозы LD<sub>50</sub> (мкмоль/кг).

<sup>г</sup> Токсичность для *Musca domestica L.*, летальные дозы LD<sub>50</sub> (ммоль/кг).

<sup>д</sup> Наименьшая летальная доза для крыс, (ммоль/кг).

<sup>е</sup> Противоопухолевая активность, клеточная линия WiDr, ингибирующая доза ID<sub>50</sub> (нмоль/мл).

<sup>ж</sup> Фунгицидная активность, ингибирующая концентрация IC<sub>50</sub> (ммоль/дм) против *Ceratomyces ulmi*.

<sup>з</sup> Инсектицидная активность, концентрация (микромоль) для 50%-ного ингибирования холинэстеразы.

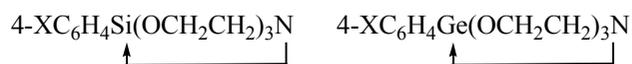
ционным и стерическим эффектами заместителей, причем влияние поляризационного эффекта на активационные параметры наблюдается для всех изученных серий. Это связано с особенностями структуры соответствующего переходного состояния, которое представляет собой активированный комплекс металлоорганического субстрата со вторым реагентом. При образовании такого комплекса электрофильные центры (Ge, Sn и др.) и их ближайшее окружение выступают в качестве электроакцепторов. Образование комплекса приводит к появлению на реакционном центре избыточного заряда, вызывающего поляризационный эффект. Другие три эффекта заместителей (например, стерический) в некоторых сериях оказывают меньшее влияние на активационные параметры.

С помощью трехпараметровых наилучших корреляционных уравнений рассчитаны вклады индуктивного, резонансного и поляризационного эффектов заместителей X в общее изменение активационных параметров реакций. Согласно этим расчетам, вклад поляризационного эффекта  $Pol$  зависит от типа серии и может достигать 70%.

**Поляризационный эффект и токсичность.** Как и следовало ожидать, поляризационный эффект влияет на токсичность соединений, с такими центральными атомами M, как Hg, B, Si, Ge, Sn и P (23 серии). Токсичность  $LD_{50}$  зависит от природы атома M, так называемого гидрофобного параметра (характеризующего изменение свободной энергии вследствие перемещения молекулы из одной фазы в другую), а также от стерического, индуктивного и резонансного эффекта заместителей X, входящих в состав фрагментов M–X или M–B–X, где B – мостик между M и X. В узких рядах соединений атом M фиксирован, а гидрофобный параметр, в первом приближении, сохраняет неизменное значение при варьировании X. С учетом этого для изучения токсичности  $P$  можно использовать корреляционный анализ. Как показывает более подробное рассмотрение, для количественной характеристики свойств  $P$  следует применять величину  $\lg 1/P$ . Принимая это во внимание, можно ожидать выполнения уравнений вида (2). Имеются основания полагать, что представлений об индуктивном, резонансном и стерическом эффектах окажется недостаточно для полного описания влияния за-

местителей X на  $P$ . Основанием для такого предположения является то, что элементоорганические соединения образуют донорно-акцепторные комплексы с биологическими мишенями. Как следствие, на атоме M возникает избыточный заряд  $q$ , который может являться причиной возникновения поляризационного эффекта. Исходя из этого, проанализирована токсичность 23 серий элементоорганических соединений, из которых 14 серий состоят из производных элементов подгруппы кремния (табл. 6).

Применяя подход, изложенный в предыдущих разделах, рассчитаны корреляционные уравнения, из них выбраны наилучшие с применением теста  $t$ -статистики и скорректированного коэффициента корреляции [уравнения (47)–(69), табл. 7]. Установлено, что поляризационный эффект влияет на токсичность элементоорганических соединений. Также с помощью трехпараметровых уравнений общего вида (3) рассчитаны вклады индуктивного, резонансного и поляризационного эффектов в общее изменение свойства  $P$  под влиянием заместителей X (табл. 8). Вклад  $Pol$  изменяется от 10 до 59%. Следовательно, во многих случаях влияние заместителей X на свойства  $P$  не может быть даже грубо оценено без учета поляризационного эффекта. Серии



напоминают классические, однако в действительности они не являются таковыми (вклад  $Pol$  равен 21 и 14% соответственно) вследствие трансаннулярного переноса заряда от донорного центра (атом N) к акцепторному (атомы Si, Ge). Установлено, что в некоторых сериях на свойства  $P$  оказывает влияние также и стерический эффект благодаря наличию объемных заместителей (Ph,  $t$ -Bu,  $c$ -C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>).

#### 4. СОПРЯЖЕНИЕ В СОЕДИНЕНИЯХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ

Одной из фундаментальных проблем современной теории реакционной способности элементоорганических соединений является вопрос о влиянии заместителей на неуглеродные реакционные центры. Электронные взаимодействия в соединениях элементов подгруппы кремния E (Si, Ge, Sn,

**Таблица 7.** Коэффициенты и их стандартные отклонения  $\lg(1/P_0) \pm S_{P_0}$ ,  $a \pm S_a$ ,  $b \pm S_b$ ,  $c \pm S_c$ ,  $d \pm S_d$  в уравнениях  $\lg(1/P) = \lg(1/P_0) + a\Sigma\sigma_1 + b\Sigma\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-) + c\Sigma\sigma_a + d\Sigma E'_s$ , стандартная ошибка аппроксимации ( $S_Y$ ), скорректированный коэффициент корреляции ( $R$ ) и объем выборки ( $n$ )<sup>a</sup>

Свойство $P$	Номер уравнения	$\lg(1/P_0 \pm S_0)$	$a \pm S_a$	$b \pm S_b$	Тип резонансной константы	$c \pm S_c$	$d \pm S_d$	$S_Y^b$	$R^b$	$n$
LD <sub>50</sub> , XXVII	(47)	0	0.97±0.19	0.75±0.14	$\sigma_R^+$	0.66±0.11	0	0.09(0.25)	0.972(0.740)	8
LD <sub>50</sub> , XXVIII	(48)	59.08±19.43	7.05±2.04	9.11±2.91	$\sigma_R^+$	34.83±11.26	-6.57±2.10	0.08(0.18)	0.977(0.871)	6
LD <sub>50</sub> , XXIX	(49)	0	1.06±0.27	0.68±0.20	$\sigma_R^+$	2.51±0.68	-1.08±0.31	0.07(0.15)	0.916(0.430)	6
LD <sub>50</sub> , XXX	(50)	2.06±0.93	-6.17±2.12	-2.72±1.26	$\sigma_R^-$	2.80±0.93	-0.94±0.31	0.08(0.13)	0.942(0.826)	7
LD <sub>50</sub> , XXXI	(51)	-0.39±0.09	-10.24±2.01	0	-	1.60±0.22	-1.14±0.18	0.03(0.09)	0.973(0.756)	6
LD <sub>50</sub> , XXXII	(52)	5.20±0.08	-8.94±0.22	30.46±0.61	$\sigma_R$	9.12±0.12	-4.42±0.05	0.03(1.57)	0.999(0.000)	6
LD <sub>50</sub> , XXXIII	(53)	2.85±0.07	-2.44±0.19	1.09±0.06	$\sigma_R^+$	-1.64±0.23	-	0.08(0.41)	0.996(0.880)	5
LD <sub>50</sub> , XXXIV	(54)	-1.26±0.22	-3.22±0.93	-6.41±1.17	$\sigma_R^-$	2.19±0.66	-1.26±0.15	0.09(0.56)	0.986(0.000)	7
LD <sub>50</sub> , XXXV	(55)	0.62±0.02	3.46±0.10	-11.17±0.21	$\sigma_R$	0.73±0.04	-	0.02(0.26)	0.999(0.909)	5
LD <sub>50</sub> , XXXVI	(56)	-5.40±0.77	5.29±1.79	-2.11±0.87	$\sigma_R$	-7.30±1.13	0.35±0.14	0.25(0.95)	0.959(0.000)	7
LD <sub>50</sub> , XXXVII	(57)	0.72±0.12	0	1.02±0.08	$\sigma_R^+$	-0.60±0.33	-	0.13(0.20)	0.990(0.978)	5
LD <sub>50</sub> , XXXVIII	(58)	1.72±0.27	-1.07±0.30	1.05±0.40	$\sigma_R^-$	0.31±0.12	-	0.14(0.28)	0.926(0.658)	5
LD <sub>50</sub> , XXXIX	(59)	2.75±0.54	23.53±4.33	-2.08±1.98	$\sigma_R^-$	-1.38±0.51	2.12±0.39	0.15(0.58)	0.969(0.000)	6
LD <sub>50</sub> , XL	(60)	5.83±0.36	0	9.39±0.83	$\sigma_R^+$	0.69±0.11	-	0.05(0.07)	0.997(0.993)	5
LD <sub>50</sub> , XLI	(61)	-6.22±0.23	1.41±0.06	-2.75±0.14	$\sigma_R^-$	-1.72±0.08	-	0.04(0.70)	0.997(0.000)	5
LD <sub>50</sub> , XLII	(62)	-0.91±0.32	2.56±1.83	-0.88±0.52	$\sigma_R^+$	2.72±0.78	0	0.34(0.73)	0.945(0.700)	6
LD <sub>50</sub> , XLIII	(63)	-0.49±0.17	1.71±0.40	2.09±0.23	$\sigma_R^-$	-1.65±0.55	-	0.19(0.37)	0.991(0.965)	6
LD <sub>50</sub> , XLIV	(64)	-0.46±0.01	2.93±0.03	2.63±0.03	$\sigma_R^-$	-0.54±0.03	-	0.01(0.12)	0.999(0.986)	5
LD <sub>50</sub> , XLV	(65)	-0.51±0.03	1.93±0.12	2.64±0.11	$\sigma_R^+$	-1.12±0.14	-	0.03(0.19)	0.999(0.975)	5
LDL <sub>0</sub> , XLVI	(66)	0.60±0.08	1.00±0.35	1.90±0.24	$\sigma_R$	0	0	(0.12)	(0.966)	6
ID <sub>50</sub> , XLVII	(67)	-0.14±0.09	-0.12±0.08	-0.66±0.10	$\sigma_R^-$	-0.24±0.09	-	0.06(0.10)	0.960(0.876)	6
IC <sub>50</sub> , XLVIII	(68)	2.06±0.05	0.20±0.03	0	-	-0.15±0.05	0.06±0.02	0.04(0.05)	0.96(0.946)	6
I <sub>50</sub> , XLIX	(69)	-2.99±0.16	3.25±0.32	2.85±0.21	$\sigma_R^-$	-1.95±0.27	-	0.16(0.60)	0.996(0.940)	7

<sup>a</sup> Использован стандартный набор констант  $\sigma_1$ ,  $\sigma_R$ ,  $\sigma_R^+$ ,  $\sigma_R^-$ ,  $\sigma_a$  и  $E'_s$  [7]. <sup>b</sup> В скобках приведены значения  $S_Y$  и  $R$ , рассчитанные с использованием двухпараметровых уравнений  $\lg(1/P) = \lg(1/P_0) + a\Sigma\sigma_1 + b\Sigma\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-)$ .

**Таблица 8.** Вклады *Ind*, *Res* и *Pol* в общее изменение значений  $\lg(1/P)$  серий XXVII, XXXIII, XXXV, XXXVII, XXXVIII, XL, XLI и XLVII под влиянием заместителей X

Свойство P	Номер уравнения	<i>Ind</i> , %	<i>Res</i> , %	<i>Pol</i> , %
LD <sub>50</sub> , XXVII	(47)	20±4	37±7	43±7
LD <sub>50</sub> , XXXIII	(53)	27±2	52±3	21±3
LD <sub>50</sub> , XXXV	(55)	35±1	55±1	10±1
LD <sub>50</sub> , XXXVII	(57)	0	86±7	14±8
LD <sub>50</sub> , XXXVIII	(58)	37±10	34±13	29±11
LD <sub>50</sub> , XL	(60)	0	59±5	41±6
LD <sub>50</sub> , XLI	(61)	15±1	36±2	49±2
ID <sub>50</sub> , XLVII	(68)	10±7	66±10	24±9

**Таблица 9.** Резонансные параметры  $\sigma_R^+$  заместителей X<sub>3</sub>E и X<sub>3</sub>ECH<sub>2</sub> (E = Si, Ge, Sn)

Заместитель	$\sigma_R^+(B)^a$	$\sigma_R^+(E)$	$\sigma_R^+(A)$	$\sigma_R^+(Nf)$	$\sigma_R^+(Fu)$	$\sigma_R^+(T)$
H <sub>3</sub> Si	0.03	0.22	0.13	0.06	0.22	–
Me <sub>3</sub> Si	0.02	–0.03	0.00	0.04	0.17	0.25
Me <sub>3</sub> Ge	–0.11	–	–0.22	–0.13	0.05	0.01
Me <sub>3</sub> Sn	–0.21	–	–	–0.12	–0.05	–0.01
Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub>	–0.49	–0.65	–0.74	–0.53	–0.25	–0.27

<sup>a</sup> По данным работы [20].

Pb) вида X<sub>3</sub>ER<sub>π</sub> и X<sub>3</sub>ER<sub>n</sub> [R<sub>π</sub> = Ph, CH<sub>2</sub>=CH, HC≡C, ...; R<sub>n</sub> – атом с неподеленными электронными парами в α-положении к E (NAlk<sub>2</sub>, OAlk, Cl, ...)] существенно отличаются от электронных эффектов в соединениях углерода. Заместители X<sub>3</sub>E проявляют три электронных эффекта по отношению к индикаторным центрам R<sub>π</sub> и R<sub>n</sub>: индуктивный эффект, резонансный акцепторный эффект (совместное влияние вакантных *nd*-орбиталей атома E и разрыхляющих σ\*-орбиталей связей E–R), резонансный донорный эффект (сверхсопряжение). Расчет параметров  $\sigma_R^+$ , характеризующих суммарное резонансное взаимодействие заместителей X<sub>3</sub>E и X<sub>3</sub>ECH<sub>2</sub> с заряженными центрами R<sub>π</sub><sup>+</sup> и R<sub>n</sub><sup>+</sup>, с помощью трехпараметровых корреляционных уравнений общего вида (3) имеет ряд преимуществ при вычислении  $\sigma_R^+$  другими методами. Во-первых, обеспечивается высокая точность расчета величин  $\sigma_R^+$ , потому что уравнения вида (3), как правило, имеют высокие статистические показатели. Во-вторых, для разнообразных молекул, содержащих заместители X<sub>3</sub>E и X<sub>3</sub>ECH<sub>2</sub>, известны экспериментальные данные, в частности потенциалы ионизации *I*. Тем самым открывается возможность изучить влияние атомов E и заместителей X

на величину  $\sigma_R^+$ . В-третьих, предлагаемый подход позволяет исследовать различные серии с фиксированным металлоорганическим заместителем, например, Me<sub>3</sub>SnR<sub>π</sub> и Me<sub>3</sub>SnR<sub>n</sub>, что дает возможность понять взаимосвязь между  $\sigma_R^+$  и природой индикаторного центра (R<sub>π</sub>, R<sub>n</sub>).

В табл. 9 представлены некоторые рассчитанные по трехпараметровым уравнениям вида (3) значения резонансных параметров  $\sigma_R^+$  заместителей X<sub>3</sub>E и X<sub>3</sub>ECH<sub>2</sub> в катион-радикалах X<sub>3</sub>ER<sub>π</sub><sup>+</sup> и X<sub>3</sub>ECH<sub>2</sub>R<sub>π</sub><sup>+</sup> [где R<sub>π</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (B), HC=CH<sub>2</sub> (E), C≡CH (A), 1-нафтил (Nf), 2-фурил (Fu) и 2-тиенил (T)]. Значения  $\sigma_R^+(B)$  в производных бензола являются стандартными табличными величинами.

Из табл. 9 следует, что значения параметров  $\sigma_R^+$  фиксированного заместителя, например Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>, зависят от типа R<sub>π</sub>, т. е. являются неуниверсальными характеристиками сопряжения заместителей X<sub>3</sub>E и X<sub>3</sub>ECH<sub>2</sub> с электронодефицитным центром. Фундаментальное различие механизмов сопряжения элементоорганических (X<sub>3</sub>E, X<sub>3</sub>ECH<sub>2</sub>) и органических (X) заместителей с π-системой индикаторного центра R<sub>π</sub><sup>+</sup> состоит в том, что заместители X<sub>3</sub>E по резонансному эффекту являются

Таблица 10. Длины связей (Å) для серий L–LXVI<sup>a</sup>

Серия L GeHX <sup>-б</sup>		Серия LI GeCH <sub>3</sub> X <sup>-б</sup>	Серия LII GeFX <sup>-б</sup>	Серия LIII GeClX <sup>-б</sup>	Серия LIV GeBrX <sup>-б</sup>	Серия LV GeIX <sup>-б</sup>	Серия LVI SnHX <sup>+в</sup>		Серия LVII SnCH <sub>3</sub> X <sup>+в</sup>
X	<i>d</i> (Ge–H),L	<i>d</i> (Ge–CH <sub>3</sub> ),LI	<i>d</i> (Ge–F),LII	<i>d</i> (Ge–Cl),LIII	<i>d</i> (Ge–Br),LIV	<i>d</i> (Ge–I),LV	X	<i>d</i> (Sn–H),LVI	<i>d</i> (Sn–CH <sub>3</sub> ),LVII
H	1.612	2.067	1.856	2.410	2.579	2.813	H	1.704	2.161
Me	1.619	2.061	1.861	2.425	2.599	2.844	Me	1.713	2.162
F	1.624	2.047	1.834	2.398	2.577	2.831	F	1.766	2.408
Cl	1.609	2.040	1.827	2.368	2.540	2.787	Cl	1.740	2.311
Br	1.607	2.040	1.825	2.361	2.532	2.777	Br	1.735	2.269
Серия LVIII SnFX <sup>+в</sup>		Серия LIX SnClX <sup>+в</sup>	Серия LX SnBrX <sup>+в</sup>	Серия LXI SnHX <sup>-в</sup>	Серия LXII SnCH <sub>3</sub> X <sup>-в</sup>	Серия LXIII SnFX <sup>-в</sup>	Серия LXIV SnClX <sup>-в</sup>	Серия LXV SnBrX <sup>-в</sup>	Серия LXVI SnIX <sup>-в</sup>
X	<i>d</i> (Sn–F),LVIII	<i>d</i> (Sn–Cl),LIX	<i>d</i> (Sn–Br),LX	<i>d</i> (Sn–H),LXI	<i>d</i> (Sn–CH <sub>3</sub> ),LXII	<i>d</i> (Sn–F),LXIII	<i>d</i> (Sn–Cl),LXIV	<i>d</i> (Sn–Br),LXV	<i>d</i> (Sn–I),LXVI
H	1.872	2.304	2.434	1.828	2.286	2.084	2.652	2.815	3.124
Me	1.914	2.326	2.453	1.828	2.283	2.079	2.653	2.817	3.125
F	1.945	2.357	2.513	1.831	2.261	2.058	2.627	2.793	3.116
Cl	1.875	2.329	2.469	1.811	2.256	2.042	2.599	2.758	3.063
Br	1.878	2.328	2.465	1.808	2.256	2.040	2.595	2.754	3.059

<sup>a</sup> Значения длин связи рассчитаны методом квантовой химии на уровне B3LYP (базис QCC с полной оптимизацией геометрии).

<sup>б</sup> По данным работы [70].

<sup>в</sup> По данным работы [71].

одновременно и акцепторами, и донорами. Акцепторный эффект (*d*, $\pi$ -сопряжение) ослабевает в последовательности Si > Ge > Sn. Донорный эффект (сверхсопряжение  $\sigma$ , $\pi$ - и, вероятно,  $\sigma$ , $\pi^*$ -типа) усиливается в ряду C < Si < Ge < Sn. Положительные значения параметров  $\sigma_R^+$  в табл. 9 свидетельствуют о преобладании *d*, $\pi$ -сопряжения, а отрицательные – сверхсопряжения в суммарном резонансном эффекте заместителей R<sub>3</sub>M по отношению к R <sub>$\pi$</sub> <sup>+</sup>. Кроме того, в производных этилена, ацетилене и нафталине как *d*, $\pi$ -сопряжение (акцепторный эффект), так и сверхсопряжение (донорный эффект) являются более сильными, чем в производных бензола.

Сопряжение в производных фурана и тиофена имеет отличительную особенность. При переходе от R <sub>$\pi$</sub>  = Ph к R <sub>$\pi$</sub>  = 2-фурил и 2-тиенил положительные значения  $\sigma_R^+$  существенно возрастают, а отрицательные – уменьшаются по абсолютной величине. Следовательно, в производных фурана и тиофена *d*, $\pi$ -сопряжение сильнее, а сверхсопряжение слабее, чем в производных бензола.

Также рассчитаны и проанализированы резонансные параметры  $\sigma_R(E)$  [20],  $\sigma_R^+(E)$  и  $\sigma_R^-(E)$  заместителей Me<sub>3</sub>Si и Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub> в производных этилена:  $\sigma_R(\text{Me}_3\text{Si}) = 0.05$ ,  $\sigma_R^+(\text{Me}_3\text{Si}) = -0.03$ ,  $\sigma_R^-(\text{Me}_3\text{Si}) = 0.36$ ;  $\sigma_R(\text{Me}_3\text{SiCH}_2) = -0.24$ ,  $\sigma_R^+(\text{Me}_3\text{SiCH}_2) = -0.65$  и

$\sigma_{\text{R}}^-(\text{Me}_3\text{SiCH}_2) = -0.11$ . Параметры  $\sigma_{\text{R}}$ ,  $\sigma_{\text{R}}^+$  и  $\sigma_{\text{R}}^-$  каждого из заместителей значительно различаются по величине. Как показано выше, неуниверсальность параметров  $\sigma_{\text{R}}^+$  является характерной особенностью заместителей, содержащих элементы подгруппы кремния. Значения  $\sigma_{\text{R}}^-$  позволяют изучить зависимость резонансных параметров от заряда на реакционном центре более подробно. Небольшое положительное значение параметра  $\sigma_{\text{R}}(\text{Me}_3\text{Si})$  (0.05) свидетельствует о том, что при наличии малого заряда  $\delta^+$  на двойной связи  $\text{Me}_3\text{SiCH}^{\delta^+}=\text{CH}_2$  акцепторный эффект заместителя  $\text{Me}_3\text{Si}$  ( $d, \pi$ -сопряжение) преобладает над донорным эффектом  $\sigma, \pi$ -сопряжения. Под влиянием большого положительного заряда на двойной связи, например, в катион-радикале  $\text{Me}_3\text{SiCH}^{+\bullet}=\text{CH}_2$ ,  $\sigma, \pi$ -сопряжение усиливается; суммарный резонансный эффект заместителя  $\text{Me}_3\text{Si}$  становится донорным, что проявляется в виде отрицательного значения параметра  $\sigma_{\text{R}}^+(\text{Me}_3\text{Si})$ . Появление большого отрицательного заряда на двойной связи, например, в анион-радикале  $\text{Me}_3\text{SiCH}^{-\bullet}=\text{CH}_2$ , вызывает резкое усиление  $d, \pi$ -сопряжения и значительное увеличение [по сравнению с величиной  $\sigma_{\text{R}}(\text{Me}_3\text{Si})$ ] положительного значения  $\sigma_{\text{R}}^-$  (0.36) заместителя  $\text{Me}_3\text{Si}$ .

При любом заряде на двойной связи резонансные параметры  $\sigma_{\text{R}}(E)$ ,  $\sigma_{\text{R}}^+(E)$  и  $\sigma_{\text{R}}^-(E)$  заместителя  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$  имеют отрицательные значения. Это означает, что донорный эффект  $\sigma, \pi$ -сопряжения преобладает над акцепторным эффектом  $\sigma^*, \pi$ -сопряжения. При переходе от системы  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}^{\delta^+}=\text{CH}_2$  с малым зарядом  $\delta^+$  на двойной связи к катион-радикалу  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}^{+\bullet}=\text{CH}_2$   $\sigma, \pi$ -сопряжение усиливается, а отрицательное значение резонансного параметра возрастает от  $-0.24$  до  $-0.65$ . Под влиянием отрицательного заряда в анион-радикале  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}^{-\bullet}=\text{CH}_2$  увеличивается вклад акцепторного эффекта  $\sigma^*, \pi$ -сопряжения в доминирующий резонансный эффект  $\sigma, \pi$ -сопряжения. В результате донорный эффект заместителя  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$  ослабевает, что проявляется в виде уменьшения отрицательной величины резонансного параметра:  $\sigma_{\text{R}}(E) = -0.24$ , а  $\sigma_{\text{R}}^-(E) = -0.11$ .

Важные сведения о резонансных взаимодействиях в ионах, содержащих атомы Ge и Sn, получены методами современной квантовой химии [3]. Довольно подробно изучены длины связи  $d$ . Корреляционный анализ величин  $d$  весьма удобен для

рассмотрения зависимости резонансных взаимодействий от природы центрального атома M (Ge, Sn) и от заряда на M.

В табл. 10 представлены 6 серий производных германия и 11 серий производных олова. Наилучшие корреляционные уравнения для этих 17 серий приведены в табл. 11. Трехпараметровые уравнения (70)–(86) (табл. 11) можно представить в виде соотношения (7) и рассчитать индуктивный  $Ind = a\sigma_{\text{I}}$ , резонансный  $Res = b\sigma_{\text{R}}(\sigma_{\text{R}}^+, \sigma_{\text{R}}^-)$  и поляризационный  $Pol = c\sigma_{\text{a}}$  вклады в общее изменение  $P$ , обусловленное влиянием заместителей X (табл. 12).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резонансные вклады  $Res$  несут в себе информацию о зависимости сопряжения в ионах от природы атома M (Ge, Sn) и от заряда на M.

При переходе от германиевых анионов  $\text{GeHX}^-$ ,  $\text{GeCH}_3\text{X}^-$ ,  $\text{GeFX}^-$ ,  $\text{GeClX}^-$ ,  $\text{GeBrX}^-$  и  $\text{GeIX}^-$  (серии L–LV) к соответствующим станилиевым анионам (серии LXI–LXVI) резонансные вклады  $Res$  уменьшаются, в частности, для  $\text{GeHX}^-$  и  $\text{SnHX}^-$   $Res$  равны 50 и 34%, а для  $\text{GeIX}^-$  и  $\text{SnIX}^-$  эти вклады равны 45 и 31% соответственно. Уменьшение вкладов  $Res$  свидетельствует о том, что в анионах  $\text{MNX}^-$ ,  $\text{MCH}_3\text{X}^-$ ,  $\text{MFX}^-$ ,  $\text{MClX}^-$ ,  $\text{MBrX}^-$  и  $\text{MIX}^-$  резонансный акцепторный эффект элементоорганических фрагментов ( $\text{MH}^-$ ,  $\text{MCH}_3^-$ , ...  $\text{MI}^-$ ) по отношению к заместителям X (F, Cl, Br, I) уменьшается с увеличением атомного номера элемента M, т. е. от Ge к Sn. Этот вывод полностью согласуется с результатами, полученными ранее для нейтральных молекул [72, 73].

Сходство резонансных взаимодействий в ионах и нейтральных молекулах распространяется на другие серии. При переходе от анионов  $\text{SnHX}^-$ ,  $\text{SnCH}_3\text{X}^-$ ,  $\text{SnFX}^-$ ,  $\text{SnClX}^-$ ,  $\text{SnBrX}^-$  (серии LXI–LXV, табл. 12) к соответствующим катионам (серии LVI–LX, табл. 12) вклады  $Res$  резко возрастают. Так, для  $\text{SnHX}^-$  и  $\text{SnHX}^+$  эти вклады равны 34 и 68%, соответственно. Примечательно, что в анионах  $\text{SnCH}_3\text{X}^-$  и  $\text{SnFX}^-$  резонансные взаимодействия отсутствуют ( $Res = 0$ , табл. 12), в то время как в катионах  $\text{SnCH}_3\text{X}^+$  и  $\text{SnFX}^+$  вклады  $Res$  равны 44 и 63% соответственно. Следовательно, изменение знака избыточного заряда на атоме Sn с  $\delta^-$  на  $\delta^+$  приводит к резкому усилению сопряже-

**Таблица 11.** Коэффициенты и их стандартные отклонения ( $P_0 \pm S_p$ ,  $a \pm S_a$ ,  $b \pm S_b$ ,  $c \pm S_c$ ) в уравнениях  $P = P_0 + a\sigma_1 + b\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-) + c\sigma_{S_c}$ , стандартная ошибка аппроксимации ( $S_Y$ ), скорректированный коэффициент корреляции ( $R$ ) и объем выборки ( $n$ )<sup>a</sup>

Свойство $P$	Номер уравнения	$P_0 \pm S_p$	$a \pm S_a$	$b \pm S_b$	Тип резонансной константы	$c \pm S_c$	$S_Y^b$	$R^b$	$n$
$d(\text{Ge-H}), \text{L}$	(70)	1.612±0.001	-0.022±0.002	-0.039±0.003	$\sigma_R^+$	0.012±0.001	0.001(0.005)	0.995(0.718)	5
$d(\text{Ge-CH}_3), \text{LI}$	(71)	2.067±0.002	-0.035±0.008	0.014±0.012	$\sigma_R^-$	0.017±0.005	0.002(0.006)	0.981(0.883)	5
$d(\text{Ge-F}), \text{LII}$	(72)	1.856±0.0003	-0.075±0.001	-0.028±0.002	$\sigma_R$	0.006±0.001	0.0003(0.0022)	0.999(0.991)	5
$d(\text{Ge-Cl}), \text{LIII}$	(73)	2.410±0.002	-0.122±0.004	-0.075±0.006	$\sigma_R^+$	0.030±0.003	0.002(0.012)	0.998(0.896)	5
$d(\text{Ge-Br}), \text{LIV}$	(74)	2.579±0.002	-0.128±0.004	-0.098±0.006	$\sigma_R^+$	0.034±0.003	0.002(0.014)	0.998(0.875)	5
$d(\text{Ge-I}), \text{LV}$	(75)	2.813±0.0004	-0.130±0.001	-0.139±0.002	$\sigma_R^+$	0.033±0.001	0.001(0.013)	0.999(0.882)	5
$d(\text{Sn-H}), \text{LVI}$	(76)	1.704±0.002	0.035±0.006	-0.095±0.009	$\sigma_R^-$	0.005±0.004	0.0017(0.0020)	0.997(0.996)	5
$d(\text{Sn-CH}_3), \text{LVII}$	(77)	2.162±0.021	0.235±0.075	-0.278±0.111	$\sigma_R^-$	0.071±0.045	0.021(0.028)	0.979(0.963)	5
$d(\text{Sn-F}), \text{LVIII}$	(78)	1.872±0.001	-0.131±0.002	-0.334±0.004	$\sigma_R$	0.014±0.001	0.001(0.005)	0.999(0.987)	5
$d(\text{Sn-Cl}), \text{LIX}$	(79)	2.303±0.001	0	-0.099±0.002	$\sigma_R^+$	0.011±0.002	0.001(0.004)	0.999(0.972)	5
$d(\text{Sn-Br}), \text{LX}$	(80)	2.434±0.001	0	-0.164±0.003	$\sigma_R^-$	0.004±0.002	0.001(0.002)	0.999(0.998)	5
$d(\text{Sn-H}), \text{LXI}$	(81)	1.828±0.0001	-0.039±0.001	-0.046±0.001	$\sigma_R$	0.021±0.001	0.0001(0.008)	0.999(0.685)	5
$d(\text{Sn-CH}_3), \text{LXII}$	(82)	2.285±0.001	-0.055±0.004	0	-	0.010±0.003	0.002(0.004)	0.991(0.955)	5
$d(\text{Sn-F}), \text{LXIII}$	(83)	2.084±0.002	-0.068±0.004	0	-	0.026±0.004	0.002(0.010)	0.994(0.884)	5
$d(\text{Sn-Cl}), \text{LXIV}$	(84)	2.652±0.002	-0.116±0.007	-0.059±0.013	$\sigma_R$	0.032±0.004	0.002(0.012)	0.997(0.902)	5
$d(\text{Sn-Br}), \text{LXV}$	(85)	2.814±0.002	-0.128±0.009	-0.080±0.016	$\sigma_R$	0.037±0.005	0.002(0.014)	0.996(0.886)	5
$d(\text{Sn-I}), \text{LXVI}$	(86)	3.123±0.004	-0.136±0.013	-0.120±0.024	$\sigma_R$	0.054±0.007	0.004(0.020)	0.994(0.797)	5

<sup>a</sup> Использован стандартный набор констант  $\sigma_1$ ,  $\sigma_R$ ,  $\sigma_R^+$ ,  $\sigma_R^-$  и  $\sigma_a$  [7].

<sup>b</sup> В скобках приведены значения  $S_Y$  и  $R$ , рассчитанные с использованием двухпараметровых уравнений  $P = P_0 + a\sigma_1 + b\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-)$ .

**Таблица 12.** Вклады *Ind*, *Res* и *Pol* в общее изменение свойства *P* серий L–LXVI под влиянием заместителей X

Свойство <i>P</i>	<i>Ind</i> , %	<i>Res</i> , %	<i>Pol</i> , %
<i>d</i> (Ge–H),L	28±2	50±4	22±2
<i>d</i> (Ge–CH <sub>3</sub> ),LI	48±11	18±16	34±10
<i>d</i> (Ge–F),LII	71±1	21±2	8±1
<i>d</i> (Ge–Cl),LIII	50±2	32±3	18±2
<i>d</i> (Ge–Br),LIV	46±1	37±2	17±2
<i>d</i> (Ge–I),LV	40	45±1	15
<i>d</i> (Sn–H),LVI	26±4	68±6	6±4
<i>d</i> (Sn–CH <sub>3</sub> ),LVII	39±12	44±18	17±11
<i>d</i> (Sn–F),LVIII	32±1	63±1	5
<i>d</i> (Sn–Cl),LIX	0	87±2	13±2
<i>d</i> (Sn–Br),LX	0	96±2	4±1
<i>d</i> (Sn–H),LXI	37±1	34±1	29±1
<i>d</i> (Sn–CH <sub>3</sub> ),LXII	80±6	0	20±6
<i>d</i> (Sn–F),LXIII	64±4	0	36±5
<i>d</i> (Sn–Cl),LXIV	56±3	22±5	22±3
<i>d</i> (Sn–Br),LXV	53±4	25±5	22±3
<i>d</i> (Sn–I),LXVI	44±4	31±6	25±3

ния в станниловых ионах, о чем свидетельствует увеличение вклада *Res*. Как известно [72, 73], в нейтральных молекулах R<sub>3</sub>MX (M = Si, Ge; X – заместитель, содержащий π-электроны или неподеленные электронные пары в α-положении по отношению к атому M) резонансные акцепторные свойства фрагментов R<sub>3</sub>M по отношению к X также возрастают с увеличением эффективного положительного заряда на атоме M.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузнецова Ольга Владимировна, ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0002-6244-2440>

Егорочкин Алексей Николаевич, ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0002-9950-5345>

Хамалетдинова Надия Мустафовна, ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0001-7933-3980>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр Института металлоорганической химии РАН» при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного поль-

зования научным оборудованием» (соглашение 13.ЦКП.21.0017).

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках государственного задания.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hehre W.J., Pau C.-F., Headley A.D., Taft R.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. Vol. 108. N 7. P. 1711. doi 10.1021/ja00267a063
2. *Kuznetsova O.V., Egorochkin A.N., Khamaletdinova N.M., Domratcheva-Lvova L.G.* // J. Organomet. Chem. 2013. Vol. 745–746. P. 34. doi 10.1016/j.jorganchem.2013.06.039.
3. *Egorochkin A.N., Kuznetsova O.V., Khamaletdinova N.M., Domratcheva-Lvova L.G.* // J. Organomet. Chem. 2016. Vol. 823. P. 126. doi 10.1016/j.jorganchem.2016.09.020
4. *Voronkov M.G., Egorochkin A.N., Kuznetsova O.V.* // J. Organomet. Chem. 2006. Vol. 691. N 1–2. P. 159. doi 10.1016/j.jorganchem.2005.07.002

5. Гурьянова Е.Н. // Усп. хим. 1968. Т. 37. № 11. С. 1981; Gur'yanova E.N. // Russ. Chem. Rev. 1968. Vol. 37. N 11. P. 863. doi 10.1070/RC1968v037n11ABEH001729
6. Egorochkin A.N., Kuznetsova O.V., Khamaletdinova N.M., Domratcheva-Lvova L.G. // Inorg. Chim. Acta. 2018. Vol. 471. P. 148. doi 10.1016/j.ica.2017.10.021
7. Егорочкин А.Н., Воронков М.Г., Кузнецова О.В. Поляризационный эффект в органической, элементо-органической и координационной химии. Нижний Новгород: Изд. ННГУ, 2008. 336 с.
8. Lindgren I. // J. Electron Spectrosc. 2004. Vol. 137–140. N 1. P. 59. doi 10.1016/j.elspec.2004.02.086
9. Егорочкин А.Н., Воронков М.Г., Скобелева С.Е., Муштина Т.Г., Здеренова О.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 1. С. 41; Egorochkin A.N., Zderenova O.V., Skobeleva S.E., Voronkov M.G. // Russ. Chem. Bull. 2001. Vol. 50. N 1. P. 43. doi 10.1023/A:1009564815883
10. Perry W.B., Jolly W.L. // Inorg. Chem. 1974. Vol. 13. N 5. P. 1211. doi 10.1021/ic50135a038
11. Segala M., Takahata Y., Chong D.P. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2006. Vol. 151. N 1. P. 9. doi 10.1016/j.elspec.2005.09.007
12. Drake J.E., Riddle C., Coatsworth L. // Can. J. Chem. 1975. Vol. 53. N 23. P. 3602. doi 10.1139/v75-520
13. Drake J.E., Riddle C., Henderson H.E., Glavincevski B. // Can. J. Chem. 1976. Vol. 54. N 24. P. 3876. doi 10.1139/v76-558
14. Drake J.E., Riddle C., Glavincevski B., Gorzelska K., Henderson H.E. // Inorg. Chem. 1978. Vol. 17. N 8. P. 2333. doi 10.1021/ic50186a071
15. Avanzino S.C., Jolly W.L. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976. Vol. 8. N 1. P. 15. doi 10.1016/0368-2048(76)80002-3
16. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы. М.: Мир, 1989. 375 с.
17. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 397 с.
18. Naaland A. // Angew. Chem. Int. Ed. 1989. Vol. 28. N 8. P. 992. doi 10.1002/anie.198909921
19. Кузнецова О.В., Егорочкин А.Н., Новикова О.В. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 4. С. 584; Kuznetsova O.V., Egorochkin A.N., Novikova O.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. N 4. P. 554. doi 10.1134/S1070363206040104
20. Егорочкин А.Н., Воронков М.Г. Электронное строение органических соединений кремния, германия и олова. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2000. С. 186.
21. Егорочкин А.Н. // Усп. хим. 1984. Т. 53. № 5. С. 772; Egorochkin A.N. // Russ. Chem. Rev. 1984. Vol. 53. N 5. P. 445. doi 10.1070/RC1984v053n05ABEH003062
22. Gol'danskii V.I., Makarov E.F. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. New York: Academic Press, 1968. 125 p.
23. Reichle W.T. // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5. N 1. P. 87. doi 10.1021/ic50035a021
24. Bancroft G.M. // Coord. Chem. Rev. 1973. Vol. 11. N 3. P. 247. doi 10.1016/S0010-8545(00)80242-8
25. Parish R.V. // Coord. Chem. Rev. 1982. Vol. 42. N 1. P. 1–29. doi 10.1016/S0010-8545(00)80525-1
26. Lefferts J.L., Molly K.S., Zuckerman J.J., Haiduc I., Curtui M., Guta C., Ruse D. // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19. N 9. P. 2861. doi 10.1021/ic50212a001
27. Nakazawa H., Ichimura S., Nishihara Y., Miyoshi K., Nakashima S., Sakai H. // Organometallics. 1998. Vol. 17. N 23. P. 5061. doi.org/10.1021/om980433z
28. Poleshchuck O.Kh., Latosinska J.N., Yakimov V.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. Vol. 2. P. 1877. doi 10.1039/B000039F
29. Полещук О.Х., Латошинска И., Якимов В.Г. // ЖСХ. 2000. Т. 41. № 4. С. 848; Poleshchuck O.Kh., Latosinska J.N., Yakimov V.G. // J. Struct. Chem. 2000. Vol. 41. P. 697. doi 10.1007/BF02683934
30. Nemykin V.N., Hadt R.G. // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45. N 20. P. 8297. doi 10.1021/ic061176q
31. Bochevarov A.D., Friesner R.A., Lippard S.J. // J. Chem. Theory Comput. 2010. Vol. 6. N 12. P. 3735. doi 10.1021/ct100398m
32. Полещук О.Х., Латошинска И., Якимов В.Г. // ЖСХ. 2000. Т. 41. № 4. С. 853; Poleshchuck O.Kh., Latosinska J.N., Yakimov V.G. // J. Struct. Chem. 2000. Vol. 41. P. 701. doi 10.1007/BF02683935
33. Poleshchuck O.K., Branchadell V., Ritter R.A., Fateev A.V. // Hyperfine Interact. 2008. Vol. 181. N 1–3. P. 27. doi 10.1007/s10751-008-9698-5
34. Ohya T., Takeda J., Kobayashi N.N., Sato M. // Inorg. Chem. 1990. Vol. 29. N 19. P. 3734. doi 10.1021/ic00344a020
35. Karpati S., Szalay R., Csaszar A.G., Siivegh K., Nagy S. // J. Phys. Chem. (A). 2007. Vol. 111. N 50. P. 13172. doi 10.1021/jp075628b
36. Barone G., Silvestri A., Ruisi G., La Manna G. // Chem. Eur. J. 2005. Vol. 11. N 21. P. 6185. doi 10.1002/chem.200401156
37. Krogh J.W., Barone G., Lindh R. // Chem Eur. J. 2006. Vol. 12. N 19. P. 5116. doi 10.1002/chem.200501352
38. Janesco B.G., Gallek C.J., Yaron D. // J. Phys. Chem. (A). 2003. Vol. 107. N 10. P. 1655. doi 10.1021/jp027576q
39. Egorochkin A.N., Kuznetsova O.V., Khamaletdinova N.M., Domratcheva-Lvova L.G. // J. Organomet. Chem. 2012. Vol. 710. P. 12. doi 10.1016/j.jorganchem.2012.03.001
40. Crowe A.J., Smith P.J. // J. Organomet. Chem. 1982. Vol. 224. N 3. P. 223. doi 10.1016/S0022-328X(00)85834-9

41. Yeats P.A., Sams J.R., Aubke F. // *Inorg. Chem.* 1970. Vol. 9. N 4. P. 740. doi 10.1021/ic50086a009
42. Honnick W.D., Zuckerman J.J. // *J. Organomet. Chem.* 1979. Vol. 178. N 1. P. 133. doi 10.1016/S0022-328X(00)87866-3
43. Bancroft G.M., Bulter K.D. // *Inorg. Chim. Acta.* 1975. Vol. 15. P. 57. doi 10.1016/S0020-1693(00)93912-4
44. Leung K.L., Herber R.H. // *Inorg. Chem.* 1971. Vol. 10. N 5. P. 1020. doi 10.1021/ic50099a033
45. Гречишкин В.С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973. 263 с.
46. Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л.: Химия, 1972. 536 с.
47. Lucken E.A.C. Nuclear quadrupole coupling constants. New York: Academic Press, 1969. 360 p.
48. Кравченко Э.А., Кузнецов Н.Т., Новоторцев В.М. Ядерный квадрупольный резонанс в координационной химии. М.: КРАСАНД, 2013. 260 с.
49. Фешин В.П. Электронные эффекты в органических и элементоорганических молекулах. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 377 с.
50. Egorochkin A.N., Kuznetsova O.V., Khamaletdinova N.M., Domratcheva-Lvova L.G. // *Magn. Reson. Chem.* 2012. Vol. 50. N 1. P. 40. doi 10.1002/mrc.3795
51. Александров Ю.А. Жидкофазное автоокисление элементоорганических соединений. М.: Наука, 1978. 278 с.
52. Carriedo G.A., Howard J.A.K., Marsden K., Stone F.G.A., Woodward P. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984. N 8. P. 1589. doi 10.1039/DT9840001589
53. Chojnowski J., Fortuniak W., Stanczyk W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. Vol. 109. N 25. P. 7776. doi 10.1021/ja00259a028
54. Mayr H., Basso N., Hagen G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. N 8. P. 3060. doi 10.1021/ja00034a044
55. Horn M., Schappele L.H., Lang-Wittkowski G., Mayr H., Ofial A.R. // *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19. N 1. P. 249. doi 10.1002/chem.201202839
56. Boué S., Gielen M., Nasielski J. // *J. Organomet. Chem.* 1967. Vol. 9. N 3. P. 443. doi 10.1016/S0022-328X(00)91016-7
57. Григорьева Н.Д. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ленинград, 1981. 20 с.
58. Su M.-D., Chu S.-Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. N 49. P. 11478. doi 10.1021/ja990954t
59. Asadi Z. // *Int. J. Chem. Kinet.* 2011. Vol. 43. N 5. P. 247. doi 10.1002/kin.20552
60. Егорочкин А.Н., Кузнецова О.В., Хамалетдинова Н.М. // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 11. P. 1877; Kuznetsova O.V., Egorochkin A.N., Khamaletdinova N.M. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 11. P. 2617. doi 10.1134/S1070363215110195
61. Voronkov M.G., Zelchan G.I., Lukevics E. *Silizium und Leben.* Berlin: Akademie-Verlag, 1975.
62. US National Library of Medicine (2008) ChemIDplus database. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov/>
63. Воронков М.Г., Дьяков В.М. Силатраны, Новосибирск: Наука, 1978. 206 с.
64. Lukevics E., Ignatovich L. In: *The Chemistry of Organic Germanium, Tin, and Lead Compounds* / Ed. Z. Rappoport. Chichester: Wiley, 2002. Vol. 2. P. 1653.
65. White W.E. // *SAR QSAR Environ. Res.* 1999. Vol. 10. N 2–3. P. 207. doi 10.1080/10629369908039176
66. Darlington W.A., Partos R.D., Ratts K.W. // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1971. Vol. 18. N 3. P. 542. doi 10.1016/S0041-008X(71)80007-8
67. Ruddick J.N.R., Sams J.R., Scott J.C. // *Inorg. Chem.* 1974. Vol. 13. N 6. P. 1503. doi 10.1021/ic50136a050
68. Lukevics E., Pudova O. In: *The Chemistry of Organic Germanium, Tin, and Lead Compounds* / Ed. Z. Rappoport. Chichester: Wiley, 2002. Vol. 2. P. 1685.
69. Fukuto T.R., Metcalf R.L. // *J. Agric. Food Chem.* 1956. Vol. 4. N 11. P. 930. doi 10.1021/jf60069a001
70. Bundhun A., Ramasami P., Schaefer III H.F. // *J. Phys. Chem. (A).* 2009. Vol. 113. N 28. P. 8080. doi 10.1021/jp900735w
71. Bundhun A., Ramasami P., Gaspar P.P., Schaefer III H.F. // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. N 2. P. 851. doi 10.1021/ic201389y
72. Voronkov M.G., Egorochkin A.N. In: *The Chemistry of Organic Germanium, Tin, and Lead Compounds* / Ed. Z. Rappoport. Chichester: Wiley, 2002. Vol. 2. P. 131.
73. Егорочкин А.Н. // *Усп. хим.* 1992. Т. 61. № 6. С. 1092; Egorochkin A.N. // *Russ. Chem. Rev.* 1992. Vol. 61. N 6. P. 600. doi 10.1070/RC1992v061n06ABEH000987

# Ion-Dipole Interaction (Polarization Effect) in Group 14 Elements Compounds (A Review)

O. V. Kuznetsova\*, A. N. Egorochkin, and N. M. Khamaletdinova

*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*  
*\*e-mail: olga@iomc.ras.ru*

Received July 6, 2021; revised July 6, 2021; accepted July 24, 2021

The review summarizes the data on dependence of the properties of compounds of the silicon subgroup elements on the reaction site and substituents. When an excess charge arises at the reaction site, the properties of compounds and their complexes depend not only on the inductive and resonance effect, but also on the polarization effect of the substituents. In some cases, the polarization effect has a predominant effect on the properties.

**Keywords:** organometallic compounds of group 14, classical electronic effects, polarization effect

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ N-[2-БРОМ-2-(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)-ЭТИЛ]СУЛЬФОАМИДОВ И ИХ САМОАССОЦИИ

© 2021 г. Л. П. Ознобихина, Н. Н. Чипанина, В. В. Астахова,  
М. Ю. Москалик, Б. А. Шаинян\*

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,  
ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия  
\*e-mail: bagrat@irioch.irk.ru

Поступило в Редакцию 8 июля 2021 г.  
После доработки 8 июля 2021 г.  
Принято к печати 23 июля 2021 г.

Проведен теоретический анализ причин показанной ранее экспериментально различной реакционной способности [2-бром-2-(триметилсилил)этил]сульфонамидов в реакциях с основаниями – гетероциклизации в азиридины или десилилирования с образованием β-бромсульфонамидов. Рассчитана газозная кислотность [2-бром-2-(триметилсилил)этил]сульфонамидов и проанализированы их ИК спектры в твердом состоянии и в растворе. Установлена структура их линейных и циклических димеров и методом QТАИМ определены топологические характеристики и энергии водородных связей NH⋯O=S.

**Ключевые слова:** N-[2-бром-2-(триметилсилил)этил]сульфонамиды, гетероциклизация, десилилирование, квантово-химические расчеты, газозная кислотность, ИК спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044460X21120039

Непредельные кремнийорганические соединения являются ценными строительными блоками благодаря многообразию их превращений и важной роли в органическом и элементоорганическом синтезе [1]. Бромсульфамидирование винил- и аллилсиланов позволяет получать продукты, сочетающие в одной молекулы несколько фармакофор-

ных фрагментов – сульфонамидный, силильную группу и, в ряде случаев, гетероциклы, региоселективно и с хорошим выходом [2–4] (схема 1).

Продукты бромсульфамидирования триметил(винил)силана при действии оснований претерпевают дегидробромирование с образованием азиридинов или, в случае сильных оснований, де-

Схема 1.

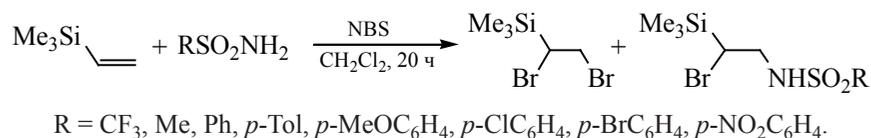


Схема 2.

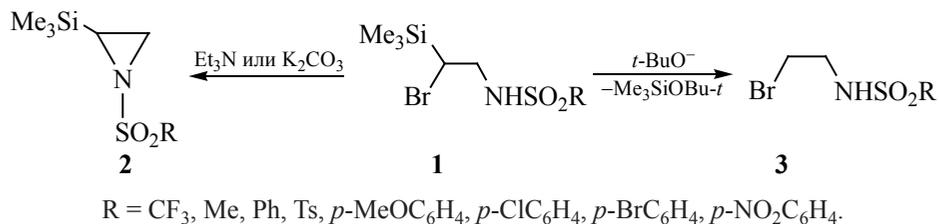


Схема 3.

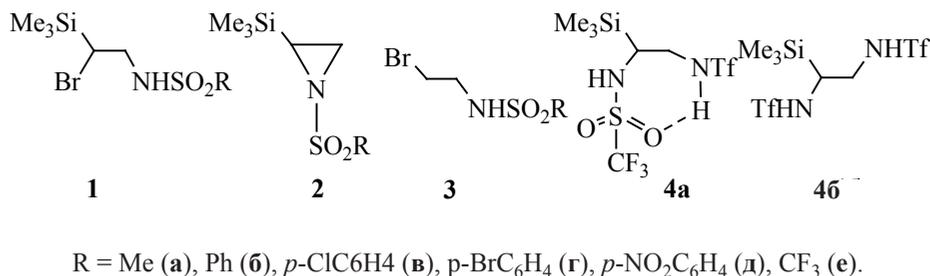
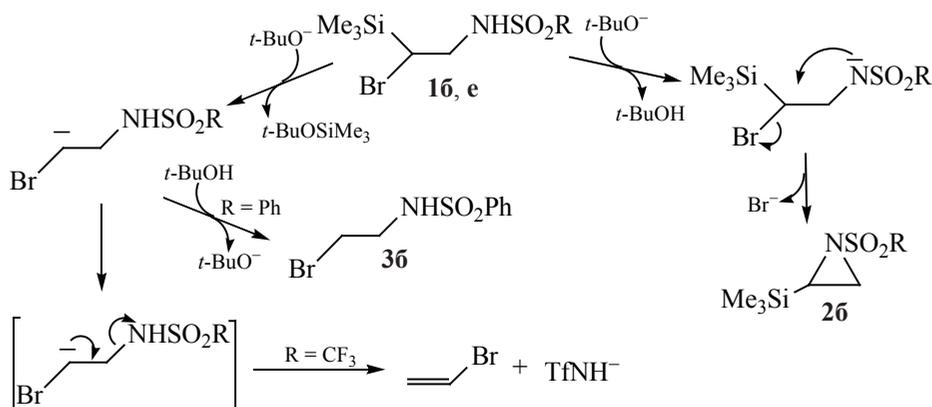


Схема 4.



силилирование (схема 2), демонстрируя различие реакционной способности винилсиланов и алкенов, обусловленное высокой оксофильностью атома кремния [4–11].

В связи с этим, одной из целей данной работы являлся сравнительный теоретический анализ двух конкурентных направлений атаки основанием [2-бром-2-(триметилсилил)этил]сульфонамидов **1**: по атому водорода NH-группы с образованием азиридинов **2** после замыкания цикла или по

атому кремния с образованием, после захвата протона, β-бромсульфонамидов **3** (схема 3).

Возможные направления взаимодействия аддуктов **1** с основаниями на примере продуктов реакции триметил(винил)силана с трифламидом и бензолсульфонамидом приведены на схеме 4, а результаты расчета термодинамики соответствующих реакций – в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, реакция азиридинирования в обоих случаях (1, 2, 6, 7) являет-

**Таблица 1.** Термодинамика реакций десилилирования и депротонирования/азиридинырования в системе **1**–*t*-BuO<sup>–</sup>/*t*-BuOH

№	Реакция	$\Delta E^\circ$ , ккал/моль	$\Delta H^{298}$ , ккал/моль	$\Delta G^{298}$ , ккал/моль
1	<b>16</b> → <b>26</b> ( <i>trans</i> ) + HBr	27.9	23.6	11.3
2	<b>16</b> → <b>26</b> ( <i>cis</i> ) + HBr	31.0	26.8	15.5
3	<b>16</b> + <i>t</i> -BuO <sup>–</sup> → [ <b>16</b> ] <sup>–</sup> + <i>t</i> -BuOH	–32.5	–31.1	–34.6
4	[ <b>16</b> ] <sup>–</sup> → <b>26</b> ( <i>cis</i> ) + Br <sup>–</sup>	4.8	4.8	4.8
5	<b>16</b> + <i>t</i> -BuOH → <b>36</b> + Me <sub>3</sub> SiOBu- <i>t</i>	–20.4	–19.5	–21.4
6	<b>1e</b> → <b>2e</b> ( <i>trans</i> ) + HBr	29.6	24.7	11.6
7	<b>1e</b> → <b>2e</b> ( <i>cis</i> ) + HBr	31.9	27.1	15.0
8	<b>1e</b> + <i>t</i> -BuO <sup>–</sup> → [ <b>1e</b> ] <sup>–</sup> + <i>t</i> -BuOH	–47.2	–46.2	–46.4
9	[ <b>1e</b> ] <sup>–</sup> → <b>2e</b> ( <i>cis</i> ) + Br <sup>–</sup>	20.6	19.4	20.4
10	<b>1e</b> + <i>t</i> -BuOH → <b>3e</b> + Me <sub>3</sub> SiOBu- <i>t</i>	–19.9	–19.7	–19.8

ся эндотермичной и эндоэргичной. Несмотря на несколько бóльшую стабильность *транс*-изомеров азиридинов ( $\Delta E^\circ = 2.3\text{--}3.1$ ,  $\Delta G^{298} = 3.4\text{--}4.2$  ккал/моль), вероятно, по правилу внутримолекулярной атаки сульфонамидного атома азота на  $\sigma^*_{\text{C-Br}}$ -орбиталь, образуются *цис*-изомеры. При этом первая стадия [реакции (3) и (8)] идет с резким понижением как полной, так и свободной энергии, что обусловлено высокой NH-кислотностью субстрата, особенно в случае трифламидного производного **1e**. Внутримолекулярная циклизация N-анионов в азиридины [реакции (4) и (9)] невыгодна из-за высокого напряжения в образующемся цикле, однако в случае производного **16** реакция идет с высоким выходом, видимо за счет энергетически выгодного связывания выделяющегося HBr основанием – Et<sub>3</sub>N или K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. В случае производного **1e** реакция не идет [4], что согласуется с намного бóльшей (примерно на 15 ккал/моль) эндотермичностью и эндоэргичностью, теоретически рассчитанной для реакции (9) в сравнении с реакцией (4). Суммарная реакция десилилирования [реакции (5) и (10)] почти одинаково экзотермична и экзоэргична, однако более детальный анализ выявляет некоторые особенности и отличия в поведении первично образующихся анионов [RSO<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CHBr]<sup>–</sup>. Так, анион [**16**]<sup>–</sup> стабилен и может захватывать протон от *t*-BuOH, давая продукт десилилирования **36**, в соответствии с почти количественным его образованием, показанным экспериментально [4]. В отличие от этого, анион [**1e**]<sup>–</sup> нестабилен и в ходе оптимизации геометрии отщепляет трифламидный анион TfNH<sup>–</sup> и дает

бромистый винил CH<sub>2</sub>=CHBr, что также согласуется с отсутствием продукта **3e** в эксперименте. Экспериментально найденное [4] и теоретически подтвержденное качественное отличие в поведении анионов [**16**]<sup>–</sup> и [**1e**]<sup>–</sup>, очевидно, обусловлено гораздо бóльшей кислотностью группы TfNH по сравнению с PhSO<sub>2</sub>NH.

Вследствие наличия в молекулах аддуктов **1**, как и образующихся из них азиридинов **2**, а также продукта бис(трифламидирования) **4** [12] (схема 3), нескольких основных и кислотных центров, эти соединения могут образовывать H-связанные самоассоциаты. В связи с этим, еще одной целью работы был анализ структуры таких ассоциатов и энергий водородных связей в них. С этой целью были изучены ИК спектры ряда соединений и проведены квантовохимические расчеты соединений **1a–1e** и **4** (схема 3) их N-анионов, а также циклических и линейных димеров **1a-D–1e-D** с двумя и одной межмолекулярными водородными связями NH $\cdots$ O=S, соответственно. В литературе отмечалось наличие линейной зависимости, теоретически рассчитанной методом DFT NH-кислотности аренсульфонамидов ( $\Delta G_{\text{acid}}$ ) от констант *para*-заместителя в аренсульфонамидной группе и от заряда на SO<sub>2</sub>-группе [13]. Продукт бис(трифламидирования) **4**, являющийся результатом превращения аддукта **2e** [4], может существовать в виде конформера **4a** с внутримолекулярной водородной связью NH $\cdots$ O=S и конформера **4b** со свободными трифламидными группами (схема 3). В связи с этим, был выполнен анализ водородных связей в

**Таблица 2.** Полные энергии  $E^\circ$  соединений **1a–1e**, **4a** и **4b**, их анионов, газофазная кислотность  $\Delta G_{\text{acid}}$  соединений, константы Гаммета–Тафта  $\sigma_p^+$ 

Молекула	$-E^\circ$ , отн. ед.	$-E^\circ_{\text{анион}}$ , отн. ед.	$\Delta G_{\text{acid}}$ , ккал/моль	$\sigma_p^+$
<b>1a</b>	3705.25183	3704.70632	342.34	-0.31
<b>1b</b>	3896.97663	3896.43673	336.75	-0.18
<b>1в</b>	4356.60791	4356.07389	334.19	-0.19
<b>1г</b>	6470.52755	6469.99378	334.23	-0.18
<b>1д</b>	4101.53289	4101.01038	327.98	0.04
<b>1e</b>	4003.07368	4002.60496	326.04	0.61
<b>4a</b>	2370.61757	2370.11157	313.07	0.61
<b>4b</b>	2370.61438	2370.11972	315.86	0.61

**Таблица 3.** Энергия образования  $E^\circ_{\text{дим}}$  циклических<sup>a</sup> и линейных димеров соединений **1a–1e** и **4a**, **4b**, QТАИМ энергия  $E$  их межмолекулярных Н-связей NH $\cdots$ O=S, длина Н-связей  $l_{\text{НВ}}$  и топологические характеристики  $\rho(r_c)$ ,  $\nabla^2\rho(r_c)$ ,  $H(r_c)$  в критических точках

Молекула	$-E^\circ_{\text{дим}}$ , ккал/моль	$l_{\text{НВ}}$ , Å	$\rho(r_c)$ , отн. ед.	$\nabla^2\rho(r_c)$	$H(r_c)$ , отн. ед.	$-E$ , ккал/моль
<b>1a-D</b> <sub>цикл</sub>	9.64	1.895	0.0262	0.1015	0.0023	6.51
<b>1a-D</b> <sub>лин</sub>	7.52	2.028	0.0196	0.0760	0.0025	4.38
<b>1b-D</b> <sub>цикл</sub>	7.83	1.894	0.0263	0.1011	0.0022	6.54
<b>1b-D</b> <sub>лин</sub>	6.14	1.957	0.0228	0.0893	0.0026	5.38
<b>1в-D</b> <sub>цикл</sub>	7.45	1.891	0.0264	0.1016	0.0022	6.58
<b>1в-D</b> <sub>лин</sub>	6.28	1.966	0.0224	0.0876	0.0026	5.25
<b>1г-D</b> <sub>цикл</sub>	7.99	1.894	0.0264	0.1011	0.0022	6.55
<b>1г-D</b> <sub>лин</sub>	6.95	1.966	0.0224	0.0876	0.0026	5.25
<b>1д-D</b> <sub>цикл</sub>	8.96	1.888	0.0265	0.1023	0.0022	6.61
<b>1д-D</b> <sub>лин</sub>	8.27	1.968	0.0222	0.0871	0.0026	5.20
<b>1e-D</b> <sub>цикл</sub>	8.74	1.929	0.0230	0.0938	0.0029	5.54
<b>1e-D</b> <sub>лин</sub>	5.57	1.916	0.0234	0.0968	0.0030	5.72
<b>4a-D</b> <sub>цикл</sub>	10.91	1.968	0.0212	0.0864	0.0029	4.93
		2.127 <sup>b</sup>	0.0171	0.0632	0.0020	3.67
<b>4a</b>		2.036 <sup>b</sup>	0.0206	0.0784	0.0024	4.66
<b>4b-D</b> <sub>цикл</sub>	11.98	1.902	0.0251	0.0995	0.0026	6.20

<sup>a</sup> Циклические димеры образованы двумя равноценными Н-связями.

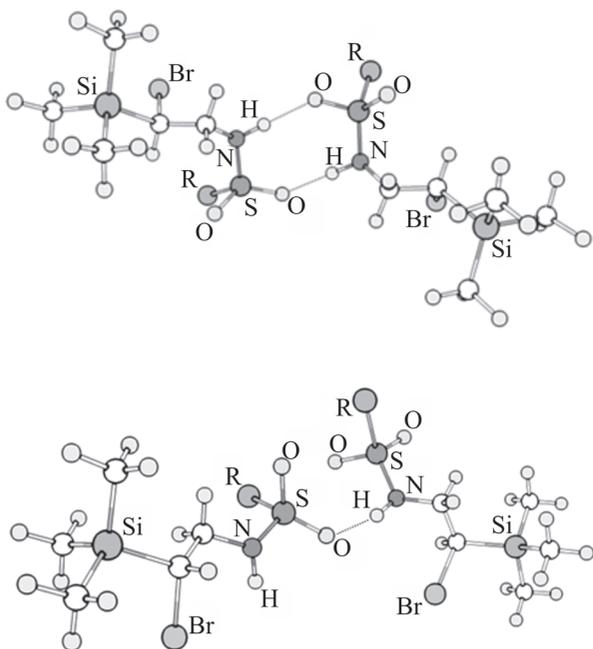
<sup>b</sup> Внутримолекулярная Н-связь NH $\cdots$ O=S.

конформере **4a** и формируемых обоими конформерами самоассоциатах.

Расчеты соединений **1a–1e** и **4a**, **4b** (схема 3, табл. 2) их N-анионов, а также циклических и линейных димеров **1a-D–1e-D** (табл. 3) выполнены с использованием программы Gaussian 09 [14] методом B3LYP/6-311+G(d,p) с полной оптимизацией геометрии и расчетом колебательных частот. Принадлежность стационарных точек к минимумам доказана положительными значениями гессиана.

Газофазная кислотность молекул при депротонировании группы NH рассчитана как разность свободных энергий между анионами и нейтральными молекулами,  $\Delta G_{\text{acid}} = E^\circ_{\text{анион}} - E^\circ$ . Полученные значения находятся в хорошем соответствии с резонансными константами Гаммета–Тафта  $\sigma_p^+$  [15].

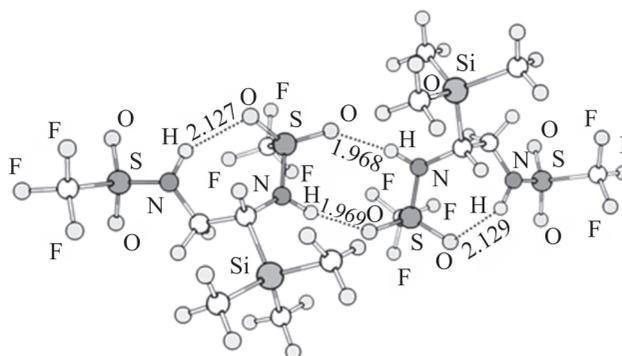
Как и следовало ожидать, в случае сильных электроноакцепторных заместителей *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> и CF<sub>3</sub> у сульфонамидной группы в соединениях **1д** и **1e** газофазная кислотность NH-груп-



**Рис. 1.** Молекулярная структура циклических  $1a-D_{\text{цикл}}$ – $1e-D_{\text{цикл}}$  и линейных  $1a-D_{\text{лин}}$ – $1e-D_{\text{лин}}$  димеров соединений  $1a$ – $1e$  по данным расчетов методом B3LYP/6-311+G(d,p).

пы наиболее высока и составляет 327.98 и 326.04 ккал/моль соответственно, а в случае электронодонорного метильного заместителя в соединении  $1a$  – наиболее низка и равна 342.34 ккал/моль. На поверхности потенциальной энергии соединения  $4$  найдено два минимума. Конформер  $4a$  с внутримолекулярной водородной связью  $NH\cdots O=S$  на 2.00 ккал/моль стабильнее, чем конформер  $4b$ . Образование Н-связи повышает кислотность свободной группы NH конформера  $4a$  на 2.79 ккал/моль по сравнению с кислотностью конформера  $4b$ .

Синтез соединений  $1a$ – $1e$  и  $4$  описан ранее [2, 4]. ИК спектры твердых образцов (пленка из ацетонитрила) и растворов в  $CH_2Cl_2$  снимали на спектрометре Varian 3100 FT-IR. Квантово-химические расчеты выполнены для циклических димеров  $1a-D_{\text{цикл}}$ – $1e-D_{\text{цикл}}$ ,  $4a-D_{\text{цикл}}$ ,  $4b-D_{\text{цикл}}$  и линейных  $1a-D_{\text{лин}}$ – $1e-D_{\text{лин}}$ , образованных, соответственно, двумя и одной межмолекулярными водородными связями  $NH\cdots O=S$  (рис. 1, табл. 3). Линейные димеры мономеров  $4a$  и  $4b$  в результате оптимизации переходят в циклические.



**Рис. 2.** Молекулярная структура димера  $4a-D_{\text{цикл}}$  по данным расчетов методом B3LYP/6-311+G(d,p).

В ИК спектрах соединений  $1a$ – $1e$  в твердом состоянии присутствуют интенсивные полосы  $\nu(NH)$  с максимумом в интервале  $3309$ – $3282\text{ см}^{-1}$ , обусловленные колебаниями ассоциированных групп NH. Более высокие значения частоты  $\nu(NH)$   $3304$  и  $3309\text{ см}^{-1}$  в спектрах соединений  $1a$  и  $1e$ , соответственно, понижаются при переходе к соединениям с заместителем в *para*-положении бензольного кольца. Эти полосы очевидно принадлежат циклическим димерам, образованным двумя межмолекулярными водородными связями  $NH\cdots O=S$ , подобно *N*-(*n*-бутил)бензолсульфонамиду, у димера которого в газовой фазе проявляется стабилизирующее взаимодействие сульфонамидного протона с неподеленной электронной парой сульфонильного атома кислорода [16]. В кристалле, по данным РСА, циклические димеры метансульфонамида соединены такими связями в бесконечные ленты [17]. Его молекулы и *N*-монозамещенные аналоги в растворах в основном существуют как гомоассоциаты, стабилизированные прочными водородными связями  $NH\cdots O=S$ , образуя циклические димеры [17–19]. Благодаря диссоциации соединений  $1a$  и  $1d$  в растворах хлористого метилена в спектрах наблюдаются более высокочастотные полосы  $\nu(NH)$  при  $3371$  и  $3361\text{ см}^{-1}$  соответственно, характеризующие свободные группы NH. Вычисленные значения колебаний  $\nu(NH)$  этих мономеров соответствуют экспериментальным, составляя  $3511$  и  $3498\text{ см}^{-1}$ , тогда как у их циклических димеров теоретические значения отличаются весьма незначительно –  $3413$  и  $3410\text{ см}^{-1}$ . Для трифламида даже

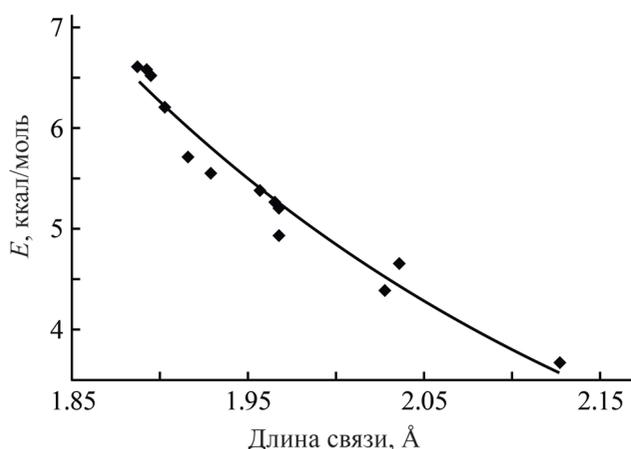


Рис. 3. Энергия Н-связей димеров соединений **1а–1е**, **4а**, **4б** и мономера **4а** как функция длины связей.  $y = 152.93x^{-4.98}$ ,  $R^2 = 0.9597$ .

в газовой фазе характерно наличие циклических димеров, а в растворах наряду с циклическими присутствуют линейные димеры [20]. В спектре соединения **4** с двумя трифламидными группами наблюдается полоса  $\nu(\text{NH})$  с максимумом при  $3298 \text{ см}^{-1}$ . По данным расчета, циклический димер **4а-D<sub>цикл</sub>**, наряду с двумя межмолекулярными связями  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ , содержит две аналогичные внутримолекулярные связи, длина которых увеличивается до  $2.127 \text{ Å}$  по сравнению с  $2.036 \text{ Å}$  у внутримолекулярной связи в мономере **4а** (рис. 2, табл. 3). Наблюдаемая в спектре полоса может быть обусловлена колебаниями ассоциированных групп  $\text{NH}$  этого димера или циклического димера второго конформера **4б**. Однако, разность вычисленных частот  $\nu(\text{NH})$  свободной группы мономеров **1е**, **1д** и **4а** и ассоциированной группы их циклических димеров составляет  $88\text{--}98 \text{ см}^{-1}$ . Для мономера **4б** и его циклического димера она достигает  $170 \text{ см}^{-1}$ , что почти вдвое больше экспериментальной, не превышающей  $90 \text{ см}^{-1}$ . Это позволяет сделать заключение о существовании соединения **4** в виде циклического димера **4а-D<sub>цикл</sub>** (рис. 2).

Энергия димеризации  $E_{\text{дим}}^{\circ}$  соединений **1а–е** вычислена как разность между полной энергией их димеров и суммарной энергией  $E^{\circ}$  мономеров (табл. 3). Согласно расчету, ее значения для циклических димеров **1а-D<sub>цикл</sub>**–**1е-D<sub>цикл</sub>** и **4а-D<sub>цикл</sub>**, **4б-D<sub>цикл</sub>** в пересчете на одну связь находятся в интервале от  $3.72$  для **1в-D<sub>цикл</sub>** до  $5.99$  ккал/моль

для **4б-D<sub>цикл</sub>**. Они ниже, чем у линейных димеров, интервал для которых составляет  $6.14$  (**1б-D<sub>лин</sub>**)– $8.27$  (**1д-D<sub>лин</sub>**) ккал/моль, если исключить значение  $5.57$  ккал/моль у димера **1е-D<sub>лин</sub>**. Длина межмолекулярных водородных связей  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$  в циклических димерах находится в пределах  $1.888\text{--}1.968 \text{ Å}$ . Эти связи, наиболее короткие в димере **1д-D<sub>цикл</sub>**, отражают сильный электроакцепторный характер нитрогруппы и находятся в соответствии с высокой газовой кислотностью мономера **1д**. Наиболее длинные они в димере **4а-D<sub>цикл</sub>** с двумя трифламидными заместителями ( $1.968 \text{ Å}$ ), что больше, чем в циклическом димере **4б-D<sub>цикл</sub>** ( $1.902 \text{ Å}$ ). Однако энергия димеризации первого  $5.45$  ккал/моль мало отличается от таковой у второго димера ( $5.99$  ккал/моль). Это объясняется наличием в димере **4а-D<sub>цикл</sub>** двух внутримолекулярных водородных связей  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$ , длина которых увеличивается на  $0.091 \text{ Å}$  по сравнению с его мономером.

Длина межмолекулярной водородной связи  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$  в линейных димерах лежит в интервале  $1.916\text{--}2.028 \text{ Å}$  (табл. 3). Минимальна она в димере **1е-D<sub>лин</sub>** с трифламидной группой, в соответствии с наибольшей кислотностью мономера **1е**, хотя энергия его димеризации  $5.57$  ккал/моль минимальна. Максимальная длина водородной связи в димере **1а-D<sub>лин</sub>** соответствует наименьшей кислотности его мономера  $\Delta G_{\text{acid}} = 342.34$  (табл. 2) при энергии димеризации  $7.52$  ккал/моль. Наибольшая энергия димеризации в ряду линейных димеров принадлежит димеру **1д-D<sub>лин</sub>**, составляя  $8.27$  ккал/моль.

Анализ природы и энергии внутри- и межмолекулярных водородных связей  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$  выполнен методом квантовой теории атома в молекуле (QTAIM) [21] с использованием программы AIM2000 (версия 2.0) [22]. Определены топологические свойства критических точек связи: плотность электронов  $\rho(r_c)$ , лапласиан электронной плотности  $\nabla^2\rho(r_c)$  и плотности полной энергии  $H(r_c)$  (табл. 3). Энергию водородных связей ( $E$ ) рассчитывали по формуле (1).

где  $G_c$  – локальная кинетическая плотность энергии электронов [23].

$$E = 1/2V_c; V_c = 1/4\nabla^2\rho(r_c) - 2G_c, \quad (1)$$

Значения  $\rho(r_c) \leq 0.05$  а.е. и положительные значения  $\nabla^2\rho(r_c)$  и  $H(r_c)$  позволяют классифицировать образующиеся Н-связи как взаимодействия замкнутых оболочек частично ковалентного характера. Согласно общепринятой классификации [24], большинство межмолекулярных Н-связей в димерах являются «средними» и их энергии находятся в интервале 4.38–6.68 ккал/моль. Лишь в димере **4a**-D<sub>цикл</sub> внутримолекулярные Н-связи близки к нижней границе энергий (3.67 ккал/моль). Между длиной и энергией внутри- и межмолекулярных водородных связей NH $\cdots$ O=S димеров соединений **1a–1e** и **4a**, **4б**, а также мономера **4a** существует степенная зависимость (рис. 3).

Таким образом, с помощью теоретического анализа установлены причины различной реакционной способности [2-бром-2-(триметилсилил)этил]-сульфонамидов в реакциях с основаниями – гетероциклизации в азиридины или десилилирования до  $\beta$ -бромсульфонамидов. На основе данных ИК спектроскопии установлена структура линейных и циклических димеров и определены энергии водородных связей.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ознобихина Лариса Петровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0499-4842>

Астахова Вера Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9716-6004>

Москалик Михаил Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9460-3413>

Шаинян Баграт Арменович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4296-7899>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Б.А. Шаинян является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weber W.P. Silicon Reagents for Organic Synthesis. Heidelberg: Springer, 1983.
2. Moskalik M.Yu., Astakhova V.V., Shainyan B.A. // RSC Adv. 2020. Vol. 10. P. 40514. doi 10.1039/d0ra07469a
3. Ganin A.S., Moskalik M.Yu., Astakhova V.V., Sterkhova I.V., Shainyan B.A. // Tetrahedron. 2020. Vol. 76. P. 131374. doi 10.1016/j.tet.2020.131374
4. Astakhova V.V., Moskalik M.Yu., Shainyan B.A. // Org. Biomol. Chem. 2019. Vol. 17. P. 7927. doi 10.1039/c9ob01689a
5. Cai Y., Liu X., Hui Y., Jiang J., Wang W., Chen W., Lin L., Feng X. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. Vol. 49. P. 6160. doi 10.1002/anie.201002355
6. Cai Y., Liu X., Li J., Chen W., Wang W., Lin L., Feng X. // Chem. Eur. J. 2011. Vol. 17. P. 14916. doi 10.1002/chem.201102453
7. Chen Z., Wei J., Li W., Wang Y., Zhao P., Shi X. // Chin. J. Chem. 2011. Vol. 29. P. 1689. doi 10.1002/cjoc.201180302
8. Wei J.-F., Zhang L.-H., Chen Z.-G., Shi X.-Y., Cao J.-J. // Org. Biomol. Chem. 2009. Vol. 7. P. 3280. doi 10.1039/b904789a
9. Wei J.-F., Chen Z.-G., Lei W., Zhang L.-H., Wang M.-Z., Shi X.-Y., Li R.-T. // Org. Lett. 2009. Vol. 11. P. 4216. doi 10.1021/ol9015833
10. Chen Z.-G., Wei J.-F., Li R.-T., Shi X.-Y., Zhao P.-F. // J. Org. Chem. 2009. Vol. 74. P. 1371. doi 10.1021/jo8023768
11. Wang Z., Zhang Y., Fu H., Jiang Y., Zhao Y. // Synlett. 2008. P. 2667. doi 10.1055/s-0028-1083509
12. Astakhova V.V., Shainyan B.A., Moskalik M.Yu., Sterkhova I.V. // Tetrahedron. 2019. Vol. 75. P. 4531. doi 10.1016/j.tet.2019.06.045
13. Gomes J.R.B., Gomes P. // Tetrahedron. 2005. Vol. 61. P. 2705. doi 10.1016/j.tet.2005.01.034
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salva-

- dor P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
15. Hansch C., Leo A., Taft R.W. // Chem. Rev. 1991. Vol. 91. P. 165. doi 10.1021/cr00002a004
16. De Groot Ph., Rouxhet P.G., Devaux J., Godard P. // Appl. Spectrosc. 2001. Vol. 55. P. 877. doi 10.1366/0003702011952677
17. Воронцова Л.Г. // ЖСХ. 1966. Т. 7. С. 280.
18. Hanai K., Okuda T., Uno T., Mashida K. // Spectrochim. Acta (A). 1975. Vol. 31. P. 1217. doi 10.1016/0584-8539(75)80176-0
19. Katritzky A.R., Jones R.A. // J. Chem. Soc. 1960. Vol. 11. P. 4497. doi 10.1039/JR9600004497
20. Чипанина Н.Н., Шерстянникова Л.В., Данилевич Ю.С., Турчанинов В.К., Шаинян Б.А. // ЖОХ. 2004. Т. 74. С. 637; Chipanina N.N., Sherstyannikova L.V., Danilevich Yu.S., Turchaninov V.K., Shainyan B.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2004. Vol. 74. P. 582. doi 10.1023/B:RUGC.0000031861.73702.f5
21. Bader R.F.W. // Acc. Chem. Res. 1985. Vol. 18. P. 9. doi 10.1021/ar00109a003
22. Biegler-König F., Schönbohm J., Bayles D. // J. Comput. Chem. 2001. Vol. 22. P. 545.
23. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 285. P. 170. doi 10.1016/S0009-2614(98)00036-0
24. Grabowski S.J. // J. Phys. Org. Chem. 2004. Vol. 17. P. 18. doi 10.1002/poc.685

## Theoretical Analysis of the Reactivity of *N*-[2-Bromo-2-(trimethylsilyl)ethyl]sulfonamides and Their Self-Association

L. P. Oznobikhina, N. N. Chipanina, V. V. Astakhova, M. Yu. Moskalik, and B. A. Shainyan\*

*Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*  
\*e-mail: bagrat@irioc.irk.ru

Received July 8, 2021; revised July 8, 2021; accepted July 23, 2021

A theoretical analysis of the reasons for the previously shown experimentally different reactivity of [2-bromo-2-(trimethylsilyl)ethyl]sulfonamides in reactions with bases, namely heterocyclization into aziridines or desilylation with the formation of  $\beta$ -bromosulfonamides, was carried out. The gas-phase acidity of [2-bromo-2-(trimethylsilyl)ethyl]sulfonamides was calculated. Their IR spectra in the solid state and in solution were analyzed. Structure of their linear and cyclic dimers was established, and the topological characteristics and energies of  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{S}$  hydrogen bonds were determined by the QTAIM method.

**Keywords:** *N*-[2-bromo-2-(trimethylsilyl)ethyl]sulfonamides, heterocyclization, desilylation, quantum-chemical calculations, gas-phase acidity, IR spectroscopy

## ПРИРОДА СВЯЗИ В СИСТЕМЕ $\text{AsCl}_3\text{--POCl}_3$ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РАСЧЕТОВ *ab initio*

© 2021 г. В. П. Фешин\*, Е. В. Фешина

*Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук,  
ул. Академика Королева 3, Пермь, 614013 Россия*

*\*e-mail: vpfeshin@mail.ru*

Поступило в Редакцию 12 апреля 2021 г.

После доработки 26 апреля 2021 г.

Принято к печати 10 мая 2021 г.

Для изучения природы координационной связи в системе  $\text{AsCl}_3\text{--POCl}_3$  выполнены квантово-химические расчеты методом MP2/6-31+G(d) с полной оптимизацией геометрии системы, с началом системы координат в месте расположения ядер атомов хлора фрагментов  $\text{AsCl}_3$  и  $\text{POCl}_3$ . Такие расчеты, а также расчеты при различных расстояниях  $\text{As}\cdots\text{O}$  (от оптимизированного до 4.0 Å) выполнены с началом системы координат в месте расположения атома мышьяка. Методом MP2/6-31+G(d) выполнены также расчеты индивидуальных  $\text{AsCl}_3$  и  $\text{POCl}_3$  с полной оптимизацией геометрии молекул. Показано, что в системе  $\text{AsCl}_3\text{--POCl}_3$  существует слабая координационная связь, обусловленная образованием общей молекулярной орбитали для всей системы, и электростатическое взаимодействие между ее компонентами.

**Ключевые слова:** система  $\text{AsCl}_3\text{--POCl}_3$ , квантово-химические расчеты, молекулярные орбитали, атомные орбитали

**DOI:** 10.31857/S0044460X21120040

Методами квантовой химии показано (см., например, [1, 2]), что в соединениях элементов 14 группы внутри- и межмолекулярная координационная связь является результатом участия орбиталей атомов – координационных центров наряду с орбиталями других атомов молекулы в формировании ряда молекулярных орбиталей (МО), число которых возрастает при сближении координационных центров или компонентов системы. Координационная связь многоцентровая, имеет ту же природу, что и ковалентная связь. Она не может быть результатом взаимодействия каких-либо отдельных орбиталей атомов – координационных центров или какого-либо фрагмента молекулы. Мы полагаем, что такую природу имеет любая координационная связь [1, 2].

До сих пор мы изучали координационные соединения с ярко выраженной координационной

связью. В настоящем сообщении представлены результаты изучения методами квантовой химии системы  $\text{AsCl}_3\text{--POCl}_3$ , координационная связь в которой либо отсутствует, либо очень слабая. Методом рамановской спектроскопии показано [3], что в жидком состоянии между  $\text{AsCl}_3$  и  $\text{POCl}_3$  существует только диполь-дипольное взаимодействие. На основании малого сдвига линий в спектре ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  (при 77 К) этого соединения (29.208, 29.168 и 29.154 МГц для связей P–Cl и 25.481, 25.125 и 24.799 МГц для связей As–Cl) [4] относительно исходных компонентов (28.9835 и 28.9378 МГц для  $\text{POCl}_3$  и 25.406, 25.058 и 24.960 МГц для  $\text{AsCl}_3$ ) [4, 5] сделан вывод, что в твердом состоянии образование комплекса  $\text{AsCl}_3\text{--POCl}_3$  происходит в основном за счет электростатических сил [4]. Однако электростатические силы не образуют комплекс, не обеспечивают

перенос электронной плотности с одного компонента системы на другой. Его образует координационная связь. Известно, что несколько молекул, даже одинаковых, находясь в элементарной ячейке кристалла, в результате электростатического взаимодействия, но не в результате образования координационной связи, имеют несколько различающееся электронное распределение. Это приводит к расщеплению линий в спектрах ЯКР таких соединений. Поэтому малый сдвиг линий в спектрах ЯКР <sup>35</sup>Cl системы AsCl<sub>3</sub>-POCl<sub>3</sub> может быть обусловлен «кристаллическим эффектом», а не образованием комплекса. Его образование требует подтверждения.

Для этого, а также для изучения природы координационной связи, если она существует в этом соединении, нами выполнены расчеты системы AsCl<sub>3</sub>-POCl<sub>3</sub> по программе Gaussian 03W [6] методом Хартри–Фока с учетом корреляции электронов по методу Меллера–Плессета 2 порядка (MP2) с базисным набором 6-31+G(d), в котором учтена диффузность орбиталей атомов. Этот учет особенно важен для атомов с неподеленными парами электронов [7]. Расчеты выполнены с полной оптимизацией геометрии молекулы без ограничений по симметрии с началом системы координат в месте расположения ядер атомов хлора фрагментов AsCl<sub>3</sub> и POCl<sub>3</sub>. По результатам этих расчетов оценены параметры ЯКР <sup>35</sup>Cl, которые сопоставлены с экспериментальными данными. Такие расчеты, а также расчеты при различных расстояниях As...O (от оптимизированного до 4.0 Å) выполнены с началом системы координат в месте расположения атома мышьяка. Кроме того, этим же методом MP2/6-31+G(d) выполнены расчеты индивидуальных AsCl<sub>3</sub> и POCl<sub>3</sub> с полной оптимизацией геометрии молекул.

При квантово-химическом расчете ось *z* системы координат совпадает со связью, которую атом, находящийся в начале системы координат, образует со следующим атомом. Если за начало системы координат принять место расположения ядра атома хлора, можно определить заселенности валентных *p*-орбиталей этого атома и их составляющие, а по ним оценить параметры ЯКР <sup>35</sup>Cl, которые можно сопоставить с экспериментальными данными. Если начало системы координат поместить в месте расположения ядра атома As, а следующим

атомом выбрать атом кислорода, и менять расстояние As...O, можно проследить изменение заселенностей валентных *s*- и *p<sub>z</sub>*-орбиталей этих атомов. Можно проанализировать также молекулярные орбитали системы при различных расстояниях As...O и выделить те, которые принимают участие в образовании координационной связи, и т. д.

Частоты ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и параметры асимметрии градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах <sup>35</sup>Cl рассчитывали по уравнениям (1) и (2) соответственно [8], в которых использованы не полные заселенности валентных *p*-орбиталей атомов хлора (*Np<sub>x</sub>*, *Np<sub>y</sub>* и *Np<sub>z</sub>*), а лишь их менее диффузных *3p*-составляющих (*N3p<sub>x</sub>*, *N3p<sub>y</sub>* и *N3p<sub>z</sub>*), полученных в результате квантово-химических расчетов системы. Расчеты по этой методике приводят к удовлетворительному соответствию между экспериментальными и вычисленными параметрами ЯКР различных хлорсодержащих органических и элементоорганических соединений (см., например, [9]). Расчеты с использованием полных заселенностей валентных *p*-орбиталей атомов хлора не приводят к такому соответствию. Это обусловлено сильной зависимостью ГЭП в месте расположения ядра индикаторного атома от расстояния до зарядов, создающих этот ГЭП (см., например, [9]).

$$\nu = (e^2 Q q_{\text{at}} / 2\hbar) [-N3p_z + (N3p_x + N3p_y) / 2] (1 + \eta^2 / 3)^{1/2}, \quad (1)$$

$$\eta = |3(N3p_x - N3p_y) / (2N3p_z - N3p_x - N3p_y)|. \quad (2)$$

Здесь  $e^2 Q q_{\text{at}}$  – атомная константа квадрупольного взаимодействия,  $\hbar = h / 2\pi$ . Величина  $e^2 Q q_{\text{at}}$  найдена по экспериментальной частоте ЯКР <sup>35</sup>Cl Cl<sub>2</sub> и заселенностям *3p*-составляющих валентных *p*-орбиталей атомов Cl этой молекулы, полученным из расчета ее соответствующим методом [9].

В молекуле AsCl<sub>3</sub> пирамидального строения (углы ClAsCl 98.6°) [10] атом As имеет неподеленную пару электронов. В молекуле POCl<sub>3</sub> тетраэдрического строения атом кислорода в связи P=O имеет две неподеленные пары электронов (*p*- и *sp*-гибридизованные). Судя по спектру ЯКР <sup>35</sup>Cl, при взаимодействии AsCl<sub>3</sub> и POCl<sub>3</sub> электронная плотность атомов хлора всех трех связей P–Cl несколько понижается по сравнению с индивидуальным POCl<sub>3</sub>, электронная плотность двух связей As–Cl в пределах ошибки измерения частот

**Таблица 1.** Заселенности  $3p$ -составляющих валентных  $p$ -орбиталей атомов хлора ( $Np$ ) в молекуле системы **1** и ее компонентах, а также вычисленные по ним частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  ( $\nu_{\text{в}}$ ) и параметры асимметрии ( $\eta$ ) градиента электрического поля на ядрах  $^{35}\text{Cl}$

Соединение	Связь	Длина связи, Å	$Np_x, e$	$Np_y, e$	$Np_z, e$	$\nu_{\text{в}}, \text{МГц}$	$\eta_{\text{в}}, \%$
<b>1</b>	As–Cl	2.201	1.282	1.272	1.016	23.597	5.75
		2.195	1.287	1.283	1.001	25.662	2.11
		2.185	1.293	1.283	0.994	26.577	5.10
	P–Cl	2.002	1.312	1.306	0.975	30.184	2.69
		1.998	1.313	1.308	0.971	30.677	2.21
AsCl <sub>3</sub>	As–Cl	2.177	1.286	1.287	0.992	25.256	0.51
POCl <sub>3</sub>	P–Cl	2.010	1.307	1.309	0.979	29.729	0.91

ЯКР остается неизменной, а одной связи As–Cl несколько повышается относительно индивидуального AsCl<sub>3</sub>. Это позволяет полагать, что, если комплекс образуется, то POCl<sub>3</sub> является его электронодонорным фрагментом, а AsCl<sub>3</sub> – электроноакцепторным (**1**, схема 1).

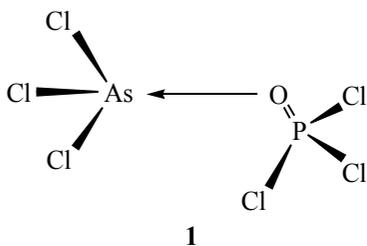
Судя по спектрам ЯКР  $^{35}\text{Cl}$ , электронное распределение атомов хлора в каждой из молекул POCl<sub>3</sub> и AsCl<sub>3</sub> практически одинаково. Поэтому эти молекулы рассчитывали один раз с началом системы координат в месте расположения лишь одного из атомов хлора. Согласно расчетам этих молекул методом MP2/6-31+G(d), в первой молекуле длины всех трех связей P–Cl составляют 2.010 Å, два угла ClPO равны 114.85°, третий – 114.83°. Во второй молекуле длины всех трех связей As–Cl 2.177 Å и углы ClAsCl 99.08° близки к экспериментальным. Рассчитанные по уравнению (1) и результатам выполненных расчетов частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  этих молекул (табл. 1) практически совпадают с экспериментальными данными. Параметры асимметрии ГЭП на ядрах  $^{35}\text{Cl}$  этих соединений экспериментально не измерены. Согласно нашим

расчетам по уравнению (2) (табл. 1), они близки к нулю, как и следовало ожидать для таких молекул (см., например, [9]).

Согласно выполненным расчетам системы **1**, длины связей As–Cl заметно различаются (2.201, 2.195 и 2.185 Å), длины двух связей P–Cl практически одинаковы (2.002 и 2.001 Å), тогда как длина третьей связи P–Cl несколько отличается от них (1.998 Å). Поэтому квантово-химические расчеты этой молекулы выполнены с началом системы координат в месте расположения ядер каждого из атомов хлора связей As–Cl и с началом системы координат в месте расположения ядер двух атомов хлора связей P–Cl. Вычисленные по заселенностям  $3p$ -составляющих валентных  $p$ -орбиталей атомов хлора и уравнению (1) частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  группировки AsCl<sub>3</sub> в системе **1** (табл. 1) заметно отличаются от экспериментальных. Однако их средняя частота ЯКР (25.279 МГц) практически совпадает со средней частотой в экспериментальном спектре этого соединения (25.135 МГц). Вычисленные частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  группировки POCl<sub>3</sub> (табл. 1) несколько выше экспериментальных. Параметры асимметрии ГЭП на ядрах  $^{35}\text{Cl}$  соединения **1**, как и его компонентов, экспериментально не измерены. Согласно нашим расчетам по уравнению (2) (табл. 1), они имеют небольшие значения, как и следовало ожидать для таких соединений (см., например, [9]).

Согласно выполненным расчетам, при образовании системы **1** с POCl<sub>3</sub> на AsCl<sub>3</sub> переходит 0.024e. При этом суммарный отрицательный заряд атомов хлора в группировке AsCl<sub>3</sub> системы **1** возрастает

Схема 1.



ет на  $0.071e$ , а положительный заряд атома As – на  $0.047e$  по сравнению с индивидуальной молекулой AsCl<sub>3</sub> (табл. 2). Следовательно, на атомы хлора группировки AsCl<sub>3</sub> системы **1**  $0.047e$  переходят с атома As и  $0.024e$  с группировки POCl<sub>3</sub>. В молекуле POCl<sub>3</sub> заряды атомов хлора отрицательные, тогда как в системе **1** заряды атомов хлора такой группировки положительные. Разница их суммарных зарядов составляет  $0.172e$ . В системе **1** часть этих электронов ( $0.164e$ ) переходит на атом фосфора, оставшиеся  $0.008e$  и  $0.016e$  атома кислорода переходят на атомы хлора группировки AsCl<sub>3</sub>. Поэтому частичный положительный заряд атома фосфора при переходе от индивидуальной молекулы POCl<sub>3</sub> к системе **1** уменьшается на  $0.164e$ , а частичный отрицательный заряд атома кислорода – на  $0.016e$ . Эти изменения зарядов в группировке POCl<sub>3</sub> системы **1** происходят в результате поляризации соответствующих связей под действием частичного положительного заряда атома As. Возрастание частичного положительного заряда атома As и отрицательного заряда на атомах хлора группировки AsCl<sub>3</sub> при образовании системы **1** происходит в результате поляризации связей As–Cl, в основном, под действием частичного отрицательного заряда атома кислорода (геминальное взаимодействие [9]). Поляризация химических связей в системе AsCl<sub>3</sub>–POCl<sub>3</sub> свидетельствует об электростатическом взаимодействии компонентов системы, тогда как перенос электронной плотности с POCl<sub>3</sub> на AsCl<sub>3</sub> свидетельствует об образовании между ними координационной связи.

Как отмечено выше, координационная связь является результатом участия орбиталей атомов – координационных центров наряду с орбиталями других атомов молекулы в формировании ряда МО, число которых возрастает при сближении координационных центров или компонентов системы. При увеличении расстояния между координационными центрами коэффициенты при  $s$ - и  $p_z$ -орбиталях этих атомов в молекулярных орбиталях, ответственных за образование координационной связи, стремятся к нулю. Учитывая этот признак образования координационной связи, проверить существование координационной связи As←O в системе **1** можно, проанализировав МО, полученные по результатам расчета ее с началом

**Таблица 2.** Малликеновские заряды атомов As, O и P ( $q$ ), суммарные заряды атомов Cl ( $\Sigma q$ ) группировок AsCl<sub>3</sub> и POCl<sub>3</sub> в системе **1**, а также в индивидуальных молекулах AsCl<sub>3</sub> и POCl<sub>3</sub>, рассчитанные методом MP2/6-31+G(d)

Параметр	Система <b>1</b>	Индивидуальная молекула
$\Sigma q(\text{AsCl}_3), e$	–0.480	–0.409
$q(\text{As}), e$	0.456	0.409
$q(\text{O}), e$	–0.581	–0.597
$q(\text{P}), e$	0.496	0.660
$\Sigma q(\text{POCl}_3), e$	0.109	–0.063

системы координат в месте расположения ядра, например, атома As при различных расстояниях As···O (ось  $z$  системы координат направлена вдоль связи As···O).

Нами выполнены такие расчеты системы **1** при полной оптимизации ее геометрии и при различных расстояниях As···O (от оптимизированного до  $4.0 \text{ \AA}$ ). Среди молекулярных орбиталей полностью оптимизированной системы выбрали верхние занятые, в которые существенный вклад вносят  $s$ - и  $p_z$ -орбитали атомов As и O, в которых коэффициенты при этих АО имеют существенную величину (табл. 3). При увеличении расстояния As···O эти коэффициенты при  $s$ - и  $p_z$ -орбиталях атомов As и O в МО  $\varphi_{79}$  уменьшаются, но имеют значительную величину при  $s$ - и  $p_z$ -орбиталях атома As даже при расстоянии  $4 \text{ \AA}$ , при котором образование координационной связи невозможно. Поэтому эту МО нельзя считать ответственной за образование координационной связи As···O. Нельзя считать таковыми также МО  $\varphi_{73}$  и  $\varphi_{67}$ , поскольку при увеличении расстояния As···O коэффициенты при  $s$ - и  $p_z$ -орбиталях атомов As и O этих МО изменяются случайным образом. В МО  $\varphi_{67}$  даже при расстоянии As···O  $4.0 \text{ \AA}$  коэффициенты при  $p_z$ -орбиталях атомов As и O имеют существенную величину. В МО  $\varphi_{70}$  между коэффициентами при  $p_z$ -орбиталях атомов As и O прослеживается связь: при увеличении расстояния As···O коэффициенты при  $p_z$ -орбиталях атомов As уменьшаются, а атома O возрастают, и при расстоянии As···O  $4.0 \text{ \AA}$  они близки к нулю. Коэффициенты при  $s$ -орби-

**Таблица 3.** Коэффициенты при  $s$ - и  $p_z$ -орбиталях атомов As и O (C) в молекулярных орбиталях системы **1**, рассчитанные методом MP2/6-31+G(d) при различных расстояниях As $\cdots$ O ( $d$ ), и энергии этих МО

$\varphi$	$d(\text{As}\cdots\text{O}), \text{ \AA}$	$E, \text{ эВ}$	As		O	
			C(s)	C( $p_z$ )	C(s)	C( $p_z$ )
$\varphi_{79}$	2.611	10.650	0.657	0.317	-0.149	0.158
	2.8	10.768	0.640	0.306	-0.101	0.127
	3.0	10.891	0.627	0.294	-0.066	0.097
	3.2	10.971	0.616	0.280	-0.043	0.074
	3.5	11.062	0.605	0.282	-0.030	0.056
	4.0	11.174	0.596	0.257	-0.011	0.028
$\varphi_{73}$	2.611	13.658	-0.097	-0.180	0.044	-0.518
	2.8	13.595	-0.071	-0.105	0.028	-0.499
	3.0	13.533	0.054	0.052	-0.017	0.527
	3.2	13.489	0.039	0.015	-0.012	0.520
	3.5	13.518	0.002	0.043	0.002	-0.083
	4.0	13.523	0.010	0.031	-0.008	-0.096
$\varphi_{70}$	2.611	14.175	0.052	0.249	-0.010	0.224
	2.8	14.252	0.051	0.241	0.000	0.311
	3.0	14.292	0.038	0.193	0.005	0.350
	3.2	14.293	0.024	0.146	0.004	0.371
	3.5	14.273	0.007	0.106	0.001	0.388
	4.0	14.219	-0.004	0.003	-0.006	0.088
$\varphi_{67}$	2.611	15.041	0.040	0.230	0.143	0.268
	2.8	15.054	0.016	0.141	0.206	0.328
	3.0	15.028	-0.007	0.037	0.233	0.318
	3.2	14.994	-0.018	-0.022	0.220	0.288
	3.5	14.973	-0.024	-0.094	0.173	0.246
	4.0	14.987	-0.019	-0.134	0.084	0.228

талях этих атомов близки к нулю при любых расстояниях As $\cdots$ O. Они практически не принимают участия в образовании этой МО. По-видимому, эту МО можно считать ответственной за образование слабой координационной связи в системе **1** и перенос электронной плотности с POCl<sub>3</sub> на AsCl<sub>3</sub>.

Таким образом, согласно представленным квантово-химическим расчетам, подтвержденными экспериментальными данными ЯКР <sup>35</sup>Cl, в системе AsCl<sub>3</sub>-POCl<sub>3</sub> существует слабая координационная связь, обусловленная образованием общей МО ( $\varphi_{70}$ ) для всей системы. Она ответственна за небольшой перенос электронной плотности с POCl<sub>3</sub> на AsCl<sub>3</sub>. В этой системе существует также электростатическое взаимодействие между ее компонентами, приводящее к взаимной поляризации химических связей в этих компонентах.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Фешин Валентин Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9658-8253>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фешин В. Природа координационной связи в соединениях элементов 14 группы. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2018. 124 с.
2. Feshin V.P., Feshina E.V. // Modern Chem. 2016. Vol. 4. N 6. P. 67. doi 10.20160406.13/j.mc.20160406.13
3. Kinell P.O., Lindqvist I., Zackrisson U.M. // Acta Chem. Scand. 1959. Vol. 13. P. 1159.

4. Biedenkapp D., Weiss A. // Z. Naturforsch. 1964. Bd 19a. S. 1518.
5. Livingston R. // J. Phys. Chem. 1953. Vol. 57. P. 496. doi 10.1021/j150506a004
6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03. Revision D.1. Gaussian, Inc. Wallingford, CT, 2005.
7. Foresman J.B., Frisch A.E. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Pittsburgh: Gaussian Inc., 1996. 302 p.
8. Das T.P., Hahn E.L. Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy. New York: Academic Press, 1958. 223 p.
9. Фешин В.П. Геминальное взаимодействие в органической и элементоорганической химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 265 с.
10. Картмелл Э., Фуулс Г.В.А. Валентность и строение молекул М.: Химия. 1979. 359 с.; Cartmell E., Fowles G.V.A. Valency and Molecular Structure. London; Boston: Butterworths, 1978.

## The Bond Nature in AsCl<sub>3</sub>–POCl<sub>3</sub> System According to *ab initio* DFT Calculations Data

V. P. Feshin\* and E. V. Feshina

*Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, 614013 Russia*

*\*e-mail: vpfeshin@mail.ru*

Received April 12, 2021; revised April 26, 2021; accepted May 10, 2021

To study the nature of the coordination bond in the AsCl<sub>3</sub>–POCl<sub>3</sub> system, quantum-chemical calculations were performed using the MP2/6-31+G(d) method with complete optimization of the system geometry, with the origin of the coordinate system at the location of the chlorine atoms of the AsCl<sub>3</sub> and POCl<sub>3</sub> fragments. Such calculations, as well as calculations at various As...O distances (from optimized to 4.0 Å) were performed with the origin of the coordinate system at the location of the arsenic atom. The MP2/6-31+G(d) method was also used to calculate individual AsCl<sub>3</sub> and POCl<sub>3</sub> molecules with full optimization of the molecular geometry. It was shown that in the AsCl<sub>3</sub>–POCl<sub>3</sub> system there is a weak coordination bond caused by the formation of a common molecular orbital for the entire system, and electrostatic interaction between its components.

**Keywords:** AsCl<sub>3</sub>–POCl<sub>3</sub> system, quantum-chemical calculations, molecular orbitals, atomic orbitals

УДК 547.1

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ ЭЛЕМЕНТОВ 14 ГРУППЫ С 1-ХЛОРМЕТИЛСИЛАТРАНОМ: ЗАМЕЩЕНИЕ ИЛИ ПЕРЕГРУППИРОВКА?

© 2021 г. К. В. Зайцев\*, Ю. Ф. Опруненко

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: zaitsev@org.chem.msu.ru

Поступило в Редакцию 4 марта 2021 г.

После доработки 4 марта 2021 г.

Принято к печати 23 марта 2021 г.

В реакции элементоорганических анионов элементов 14 группы  $[(Me_3Si)_3E]^-$  ( $E = Si, Ge$ ), генерируемых *in situ*, с  $ClCH_2Si(OCH_2CH_2)_3N$  получены продукты замещения  $(Me_3Si)_3ECH_2Si(OCH_2CH_2)_3N$ . Продуктов перегруппировки с расширением циклов не обнаружено. Структура полученных соединений установлена на основании данных мультитядерной спектроскопии ЯМР.

**Ключевые слова:** силатран, суперсиллил-анион, германийорганические соединения, производные элементов 14 группы, олигоорганотетреланы, связь элемент–элемент

DOI: 10.31857/S0044460X21120052

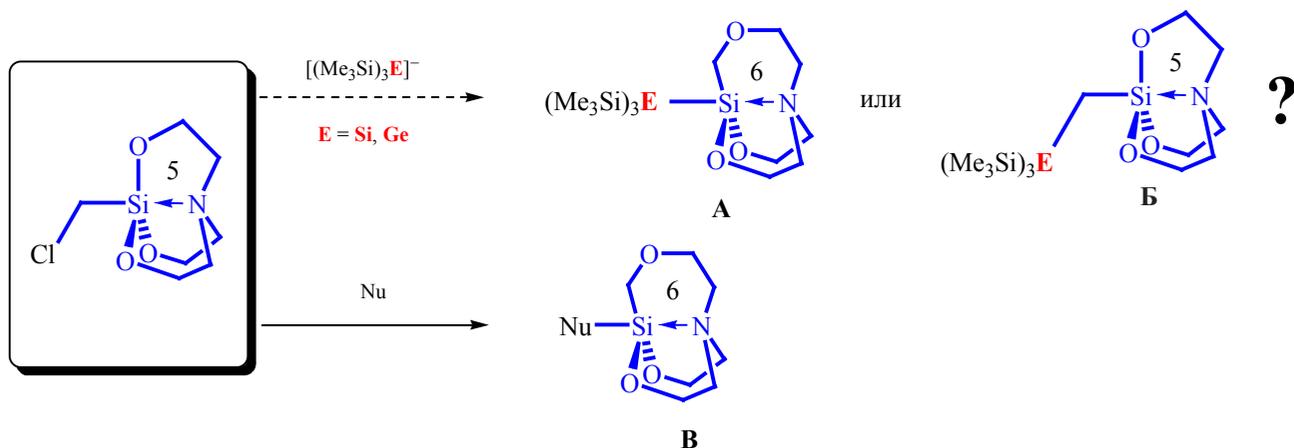
Одно из основных направлений исследования элементов 14 группы – изучение гиперкоординированных производных [1], т. е. соединений, в которых координационное число центрального атома  $E$  ( $E = Si, Ge, Sn, Pb$ ) увеличено за счет связывания с донорным атомом. Отдельный класс таких соединений представляют производные триэтанол-амина – атраны [2]. Определяющий вклад в развитие химии силатранов  $XSi(OCH_2CH_2)_3N$  внесли исследования, выполненные под руководством М.Г. Воронкова [3, 4]. Интерес к изучению замещенных силатранов [5] обусловлен как фундаментальными вопросами (исследование трансаннулярной связи  $X \cdots Si \leftarrow N$ ), так и развитием методов элементоорганического синтеза [6, 7], а также возможностью прикладного использования подобных соединений [8–10].

В продолжение исследований олигоорганотетреланов (органических соединений элементов 14 группы со связями элемент–элемент)

[11–14], в том числе гиперкоординированных производных [15–17], нами проведены реакции между  $ClCH_2Si(OCH_2CH_2)_3N$  и элементоорганическими анионами элементов 14 группы с целью получения продукта перегруппировки с расширенным (шестичленным) циклом и связью  $E-Si$  ( $E = Si, Ge$ ), т. е. 2-карба-3-оксагомосилатранов **A**, наряду с продуктом замещения **B** (схема 1).

Известны редкие случаи селективного синтеза продуктов перегруппировки **B** (схема 1) с шестичленным циклом. Подобная перегруппировка наблюдается в реакции с сильными нуклеофилами, например, со стерически загруженными алкоголями щелочных металлов [18, 19]; при взаимодействии с амидами [20] наряду с перегруппированными получены и обычные продукты замещения. В реакцию с *t*-BuOK вступает замещенный силатран  $ClCH_2Si(OCH_2CH_2)_2(OCHPhCHPh)N$ , причем перегруппировке подвергается незамещенное полукольцо атранового остова [21]. Боль-

Схема 1.



шинство остальных нуклеофилов (замещенные тиолаты [22], гидразины [23]) при взаимодействии с  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  образуют продукт замещения  $\text{NuCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  (с азотными нуклеофилами получают четвертичные аммониевые соли).

Реакцию  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  с элементоорганическими анионами проводили в 2 стадии. На первой стадии генерировали *in situ* соответствующие анионы, связанные с ионом калия,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{EK}]$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ; в случае кремния – суперсилил-анион), при обработке доступных  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{E}$  трет-бутилатом калия в ТГФ или в толуоле с добавлением 18-краун-6-эфира. Как известно, атомы калия координируются молекулами ТГФ или 18-краун-6-эфиром [24, 25], и в ряде случаев реакционная способность анионов различается [17]. На второй стадии полученные анионы вводили во взаимодействие с  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ , реакцию проводили при кипячении (схема 2). Во всех случаях с хорошими выходами (58–67%) региоселективно получены продукты замещения атома хлора –  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{ECH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  **1** и **2**. Снижение выхода (до 28%) при использовании 18-краун-6-эфира связано с необходимостью отделения последнего от продукта реакции. Образование продуктов перегруппировки **A** (схема 1) не наблюдалось.

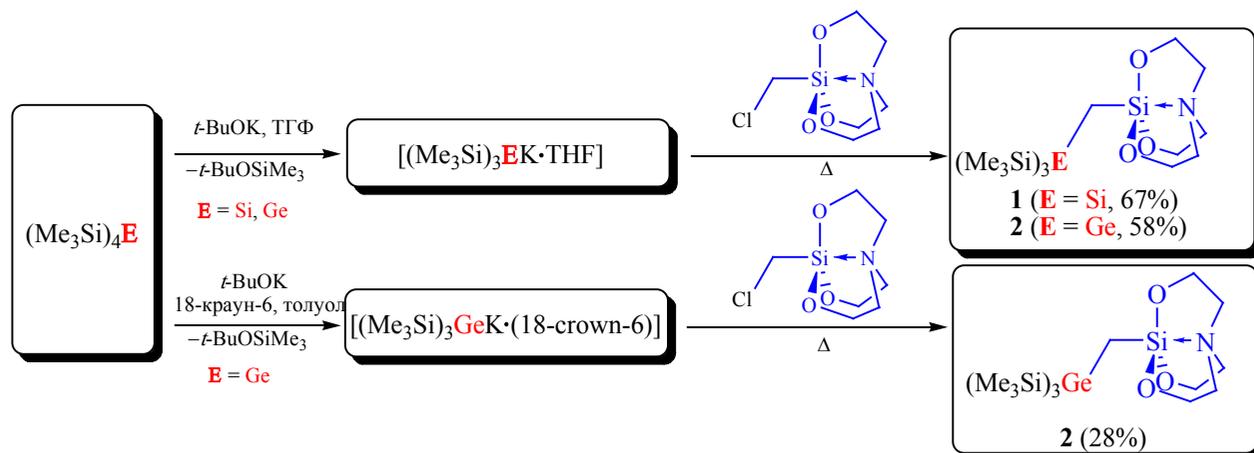
Продукт перегруппировки с расширенным циклом может быть получен двумя альтернативными путями. Во-первых, при образовании катиона-интермедиата  $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]^+$ , который перегруппировывается в  $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{N}]^+$  и

затем реагирует с нуклеофилом; во-вторых, при образовании интермедиата с дополнительным связыванием между атомами Si и нуклеофилом  $[\text{Nu}\cdots\text{Si}^{\text{VI}}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$  [20] (синхронный механизм). Невозможность образования таких интермедиатов при взаимодействии  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{EK}]$  с  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  объясняется как сильными нуклеофильными свойствами анионов, связанных с ионом калия, так и их значительными размерами, препятствующими координации по атому кремния. В результате, реакция с  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{EK}]$  протекает по стандартному механизму замещения  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Таким образом, можно сделать вывод, что протекание перегруппировки наблюдается при взаимодействии  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  с сильными стерически перегруженными нуклеофилами.

Единственный описанный в литературе метод синтеза родственных соединений  $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) состоит во взаимодействии  $\text{R}_3\text{SiCl}$  с  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  в присутствии магния [26]; аналогичные соединения германия неизвестны. Исследованная нами реакция – удобный вариант получения подобных производных, учитывая доступность реагентов, при строгом контроле синтеза.

Структура соединений **1** и **2** установлена по данным спектроскопии ЯМР (табл. 1), состав подтвержден элементным анализом. В спектрах ЯМР наблюдаются характеристичные сигналы атомного остова (симметрия  $\text{C}_{3v}$ ; ср. соединения **A1** [27], **B1** [26, 28], **B1** [23], [29], **Г** [30], **Д** [31], табл. 1) и триметилсилильных групп (ср. соединения **Г** [30], **Д** [31], **Е** [32], табл. 1), при этом сиг-

Схема 2.



налы метиленовой группы  $\text{ECH}_2\text{Si}$  ( $\text{E} = \text{Si, Ge}$ ) заметно сдвинуты в сильное поле (ср. Соединения **Б** [26, 28], **В** [29], **Е** [32], **Ж** [33], табл. 1).

Таким образом, взаимодействие сольватированных анионов элементов 14 группы  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{E}]^-$  ( $\text{E} = \text{Si, Ge}$ ) с 1-хлорметилсилатраном  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  селективно приводит к замещению атома  $\text{Cl}$  и получению атранов  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{ECH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  без перегруппировки.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции с элементоорганическими производными проводили в атмосфере сухого аргона с использованием стандартной техники Шленка. Растворители очищали по стандартным методикам. Тетрагидрофуран выдерживали над гидроксидом калия, затем кипятили и перегоняли над металлическим натрием в присутствии бензофенона. Тoluол и гексан кипятили, а затем перегоняли над металлическим натрием.  $\text{CDCl}_3$  кипятили в атмосфере аргона и перегоняли над  $\text{CaH}_2$ . Большинство коммерчески доступных (Merck, Acros, Aldrich) исходных реактивов использовали без дополнительной очистки. Исходные соединения элементов 14 группы синтезированы по известным методикам:  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Ge}$  [34],  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$  [35].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (400.130 МГц),  $^{13}\text{C}$  (100.613 МГц),  $^{29}\text{Si}$  (79.495 МГц) регистрировали при комнатной температуре на спектрометрах

Bruker Avance 400 или Agilent 400 MR. Растворители и внутренние стандарты (остаточные протоны) [36] –  $\text{CDCl}_3$ ; химические сдвиги указаны относительно  $\text{Me}_4\text{Si}$ . Элементный анализ выполняли в Лаборатории органического микроанализа химического факультета Московского государственного университета на приборе HeraeusVarioElementar4.

**(2,8,9-Триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]-ундекан-1-ил)метилтрис(триметилсилил)силан (1).** Соединение  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}\cdot\text{THF}]$  получали *in situ* по известной методике [37]. К раствору  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$  (0.30 г, 0.94 ммоль) в ТГФ (20 мл) добавляли *t*-BuOK (0.11 г, 0.98 ммоль, 1.05 экв.). Реакционную смесь перемешивали 4 ч и использовали полученный раствор  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}\cdot\text{THF}]$  далее без дополнительной обработки.

К раствору  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiK}\cdot\text{THF}]$  добавляли по каплям раствор  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  (0.21 г, 0.94 ммоль) в ТГФ (20 мл) и кипятили 8 ч. После охлаждения все летучие компоненты удаляли в вакууме, остаток перекристаллизовывали из минимального количества гексана. Выход 0.27 г (67%), белые кристаллы. Найдено, %: С 44.22; Н 9.59; N 3.07.  $\text{C}_{16}\text{H}_{41}\text{NO}_3\text{Si}_5$ . Вычислено, %: С 44.08; Н 9.48; N 3.21.

**(2,8,9-Триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]-ундекан-1-ил)метилтрис(триметилсилил)герман (2).** а. Соединение  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeK}\cdot\text{THF}]$  получали *in situ* по методике [25]. К раствору

**Таблица 1.** Данные спектроскопии ЯМР для соединений  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{ECH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  [E = Si (**1**); E = Ge (**2**)] и родственных производных<sup>a</sup>

Соединение	$\delta_{\text{H}}$ , м. д.	$\delta_{\text{C}}$ , м. д.	$\delta_{\text{Si}}$ , м. д.	Ссылка
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ( <b>1</b> )	3.68 уш. с (6H, OCH <sub>2</sub> ), 2.73 уш. с (6H, NCH <sub>2</sub> ), 0.10 с [27H, Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -0.34 с (2H, SiCH <sub>2</sub> Si)	57.91 (OCH <sub>2</sub> ), 50.83 (NCH <sub>2</sub> ), 1.02 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -10.57 (SiCH <sub>2</sub> Si)	-12.3 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -62.7 (SiO <sub>3</sub> ), -84.9 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	Данная работа
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ( <b>2</b> )	3.60 т (6H, OCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 5.9 Гц) 2.67 т (6H, NCH <sub>2</sub> , <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> 5.9 Гц), 0.08 с [27H, Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -0.30 с (2H, GeCH <sub>2</sub> Si)	58.09 (OCH <sub>2</sub> ), 50.97 (NCH <sub>2</sub> ), 1.58 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -10.42 (GeCH <sub>2</sub> Si)	-6.4 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -60.5 (SiO <sub>3</sub> )	Данная работа
$\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ( <b>A1</b> )	3.86 (6H, OCH <sub>2</sub> ), 2.90 (6H, NCH <sub>2</sub> )		-95.4 (SiO <sub>3</sub> )	[27]
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ( <b>B1</b> )	3.71 т (6H, OCH <sub>2</sub> ), 2.76 т (6H, NCH <sub>2</sub> ), -0.28 (2H, SiCH <sub>2</sub> Si)	58.81 (OCH <sub>2</sub> ), 52.05 (NCH <sub>2</sub> ), 2.95 (SiCH <sub>2</sub> Si)	-0.20 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -60.84 (SiO <sub>3</sub> )	[26, 28]
$\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ( <b>B1</b> )	3.86 т (6H, OCH <sub>2</sub> ), 2.90 т (6H, NCH <sub>2</sub> ), 2.65 (2H, CH <sub>2</sub> Cl)	57.4 (OCH <sub>2</sub> ), 51.2 (NCH <sub>2</sub> ), 31.1 (CH <sub>2</sub> Cl)	-79.7 (SiO <sub>3</sub> ), -77.2 (SiO <sub>3</sub> )	[29] [23]
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ( <b>Г</b> )	3.65 т (6H, OCH <sub>2</sub> ), 2.72 т (6H, NCH <sub>2</sub> ), 0.15 с [27H, Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	58.56 (OCH <sub>2</sub> ), 52.15 (NCH <sub>2</sub> ), 2.20 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	-9.9 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -52.6 (SiO <sub>3</sub> ), -133.9 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	[30]
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ( <b>Д</b> )	3.67 т (6H, OCH <sub>2</sub> ), 2.73 т (6H, NCH <sub>2</sub> ), 0.19 с [27H, Ge(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	58.56 (OCH <sub>2</sub> ), 52.16 (NCH <sub>2</sub> ), 2.80 [Ge(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	-5.6 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -53.2 (SiO <sub>3</sub> )	[31]
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_3$ ( <b>Е</b> ) <sup>б</sup>	0.24 с [27H, Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 0.11 с (9H, SiMe <sub>3</sub> ), -0.10 с (2H, SiCH <sub>2</sub> Si)	1.6 (SiMe <sub>3</sub> ), 1.3 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -8.3 (SiCH <sub>2</sub> Si)	1.8 (SiMe <sub>3</sub> ), -12.9 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], -85.1 [Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	[32]
$(t\text{-BuO})_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_3$ ( <b>Ж</b> )		5.8 (SiCH <sub>2</sub> Si)	-0.4 (SiMe <sub>3</sub> ), -61.2 (SiO <sub>3</sub> )	[33]

<sup>a</sup> Приведены в CDCl<sub>3</sub>, если не указано иное.

<sup>б</sup> Приведены в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Ge}$  (0.50 г, 1.37 ммоль) в ТГФ (30 мл) добавляли *t*-BuOK (0.16 г, 1.44 ммоль, 1.05 экв.). Реакционную смесь перемешивали 4 ч и полученный раствор  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeK}\cdot\text{THF}]$  использовали далее без дополнительной обработки.

К раствору  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeK}\cdot\text{THF}]$  в ТГФ добавляли по каплям раствор  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  (0.31 г, 1.37 ммоль) в ТГФ (20 мл) и кипятили 8 ч. После охлаждения реакционную смесь филь-

тровали, летучие компоненты удаляли в вакууме, остаток кристаллизовали из минимального количества смеси гексан–толуол, 2:1. Выход 0.38 г (58%), белые кристаллы.

*б.* Соединение  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeK}\cdot(18\text{-crown-6})]$  получали *in situ* по известной методике [25]. К раствору  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Ge}$  (0.50 г, 1.37 ммоль) в толуоле (30 мл) добавляли 18-краун-6-эфир (0.36 г, 1.37 ммоль), *t*-BuOK (0.16 г, 1.44 ммоль, 1.05 экв.).

Реакционную смесь перемешивали 4 ч и использовали полученный раствор  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeK} \cdot (18\text{-crown-6})]$  далее без дополнительной обработки.

К полученному раствору  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeK} \cdot (18\text{-crown-6})]$  в толуоле добавляли  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  (0.31 г, 1.37 ммоль) и кипятили 8 ч. После охлаждения реакционную смесь фильтровали, летучие компоненты удаляли в вакууме, остаток кристаллизовали дважды из минимального количества толуола. Выход 0.18 г (28%), белый порошок. Найдено, %: С 40.21; Н 8.44; N 3.11.  $\text{C}_{16}\text{H}_{41}\text{GeNO}_3\text{Si}_4$ . Вычислено, %: С 40.00; Н 8.60; N 2.92.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зайцев Кирилл Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3106-8692>

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Регистрация спектров ЯМР проведена при поддержке Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21120052 для авторизованных пользователей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kano N.* In: *Organosilicon Compounds* / Ed. V.Ya. Lee. London: Elsevier Inc. 2017. Ch. 11. P. 645. doi 10.1016/B978-0-12-801981-8.00011-3
2. *Verkade J.G.* // *Coord. Chem. Rev.* 1994. Vol. 137. P. 233. doi 10.1016/0010-8545(94)03007-d
3. *Voronkov M.G., Dyakov V.M., Kirpichenko S.V.* // *J. Organomet. Chem.* 1982. Vol. 233. P. 1. doi 10.1016/S0022-328X(00)86939-9
4. *Pestunovich V., Kirpichenko S., Voronkov M.* In: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* / Eds Z. Rappoport, Y. Apeloig. Chichester: Wiley, 2003. P. 1447. doi 10.1002/0470857250.ch24
5. *Puri J.K., Singh R., Chahal V.K.* // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40. P. 1791. doi 10.1039/b925899j
6. *Yamamoto Y., Matsubara H., Murakami K., Yorimitsu H., Osuka A.* // *Chem. Asian J.* 2015. Vol. 10. P. 219. doi 10.1002/asia.201402595
7. *Vladislav S., Hurley J.J.M., Adler M.J.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2016. Vol. 2016. P. 2207. doi 10.1002/ejoc.201501599
8. *Singh G., Arora A., Mangat S.S., Rani S., Kaur H., Goyal K., Sehgal R., Maurya I.K., Tewari R., Choquesillo-Lazarte D., Sahoo S., Kaur N.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2016. Vol. 108. P. 287. doi 10.1016/j.ejmech.2015.11.029
9. *Singh G., Arora A., Kalra P., Maurya I.K., Ruize C.E., Estebanc M.A., Sinha S., Goyal K., Sehgal R.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2019. Vol. 27. P. 188. doi <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2018.11.038>
10. *Adamovich S.N., Kondrashov E.V., Ushakov I.A., Shatokhina N.S., Oborina E.N., Vashchenko A.V., Belovezhets L.A., Rozentsveig I.B., Verpoort F.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2020. Vol. 34. P. e5976. doi 10.1002/aoc.5976
11. *Zaitsev K.V., Lam K., Poleshchuk O.K., Kuz'mina L.G., Churakov A.V.* // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. P. 5431. doi 10.1039/C8DT00256H
12. *Zaitsev K.V., Lam K., Poleshchuk O.K., Bezzubov S.I., Churakov A.V.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. P. 2750. doi 10.1002/ejic.201900316
13. *Zaitsev K.V., Gloriov I.P., Oprunenko Y.F., Churakov A.V.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2019. Vol. 109. P. 107571. doi 10.1016/j.inoche.2019.107571
14. *Zaitsev K.V., Poleshchuk O.K.* // *Monatsh. Chem.* 2019. Vol. 150. P. 1773. doi 10.1007/s00706-019-02495-3
15. *Zaitsev K.V., Churakov A.V., Poleshchuk O.K., Oprunenko Y.F., Zaitseva G.S., Karlov S.S.* // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. P. 6605. doi 10.1039/c3dt53523a
16. *Zaitsev K.V., Kapranov A.A., Oprunenko Y.F., Churakov A.V., Howard J.A.K., Tarasevich B.N., Karlov S.S., Zaitseva G.S.* // *J. Organomet. Chem.* 2012. Vol. 700. P. 207. doi 10.1016/j.jorganchem.2011.11.021
17. *Aghazadeh Meshgi M., Zaitsev K.V., Vener M.V., Churakov A.V., Baumgartner J., Marschner C.* // *ACS Omega.* 2018. Vol. 3. P. 10317. doi 10.1021/acsomega.8b01402
18. *Schraml J., Krapivin A.M., Luzin A.P., Kileso V.M., Pestunovich V.A.* // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1984. Vol. 49. P. 2897. doi 10.1135/cccc19842897
19. *Килессо В.М., Копков В.И., Шапков А.С., Степаненко Б.Н.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. С. 1404; *Kileso V.M., Kopkov V.I., Shashkov A.S., Stepanenko B.N.* // *Bull. Acad. Sci. USSR, Divis. Chem. Sci.* 1986. Vol. 35. P. 1276. doi 10.1007/BF00956615
20. *Лазарева Н.Ф., Лазарев И.М.* // *ЖОрХ.* 2008. Т. 44. С. 1564; *Lazareva N.F., Lazarev I.M.* // *Russ.*

- J. Org. Chem. 2008. Vol. 44. P. 1543. doi 10.1134/S1070428008100254
21. Karlov S.S., Selina A.A., Chernyshova E.S., Oprunenko Y.F., Merkulov A.A., Tafeenko V.A., Churakov A.V., Howard J.A.K., Zaitseva G.S. // Inorg. Chim. Acta. 2007. Vol. 360. P. 563. doi <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.109>
22. Воронков М.Г., Сорокин М.С., Дьяков В.М. // ЖОХ. 1979. Т. 49. С. 605.
23. Сорокин М.С., Воронков М.Г. // ЖОХ. 2005. Т. 76. С. 915; Sorokin M.S., Voronkov M.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. Vol. 75. P. 862. doi 10.1007/s11176-005-0335-6
24. Hlina J., Zitz R., Wagner H., Stella F., Baumgartner J., Marschner C. // Inorg. Chim. Acta. 2014. Vol. 422. P. 120. doi 10.1016/j.ica.2014.07.005
25. Fischer J., Baumgartner J., Marschner C. // Organometallics. 2005. Vol. 24. P. 1263. doi 10.1021/om0491894
26. Gevorgyan V., Borisova L., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. 1991. Vol. 418. P. C21. doi 10.1016/0022-328X(91)86373-X
27. Voronkov M.G., Baryshok V.P., Petukhov L.P., Rakhlin V.I., Mirskov R.G., Pestunovich V.A. // J. Organomet. Chem. 1988. Vol. 358. P. 39. doi 10.1016/0022-328X(88)87069-4
28. Gevorgyan V., Borisova L., Vjater A., Popelis J., Belyakov S., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. 1994. Vol. 482. P. 73. doi 10.1016/0022-328X(94)88186-3
29. Bellama J.M., Nies J.D., Ben-Zvi N. // Magn. Reson. Chem. 1986. Vol. 24. P. 748. doi 10.1002/mrc.1260240903
30. Aghazadeh Meshgi M., Baumgartner J., Marschner C. // Organometallics. 2015. Vol. 34. P. 3721. doi 10.1021/acs.organomet.5b00404
31. Aghazadeh Meshgi M., Baumgartner J., Jouikov V.V., Marschner C. // Organometallics. 2017. Vol. 36. P. 342. doi 10.1021/acs.organomet.6b00786
32. Wallner A., Hlina J., Wagner H., Baumgartner J., Marschner C. // Organometallics. 2011. Vol. 30. P. 3930. doi 10.1021/om1011159
33. Monin E.A., Bykova I.A., Nosova V.M., Kisin A.V., Philippov A.M., Storozhenko P.A. // Inorg. Chim. Acta. 2020. Vol. 507. P. 119555. doi 10.1016/j.ica.2020.119555
34. Brook A.G., Abdesaken F., Söllradl H. // J. Organomet. Chem. 1986. Vol. 299. P. 9. doi 10.1016/0022-328X(86)84028-1
35. Gilman H., Smith C.L. // J. Organomet. Chem. 1967. Vol. 8. P. 245. doi 10.1016/S0022-328X(00)91037-4
36. Fulmer G.R., Miller A.J.M., Sherden N.H., Gottlieb H.E., Nudelman A., Stoltz B.M., Bercaw J.E., Goldberg K.I. // Organometallics. 2010. Vol. 29. P. 2176. doi 10.1021/om100106e
37. Marschner C. // Eur. J. Inorg. Chem. 1998. Vol. 1998. P. 221. doi 10.1002/(SICI)1099-0682(199802)1998:2<221::AID-EJIC221>3.0.CO;2-G

## Reaction of Substituted Potassium Salts of Group 14 Elements with 1-Chloromethylsilatrane: Substitution or Rearrangement?

K. V. Zaitsev\* and Yu. F. Oprunenko

Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: [zaitsev@org.chem.msu.ru](mailto:zaitsev@org.chem.msu.ru)

Received March 4, 2021; revised March 4, 2021; accepted March 23, 2021

Substitution products  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{ECH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  were obtained in the reaction of *in situ* generated organoelement anions of Group 14 elements  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{E}]^-$  (E = Si, Ge) with  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ . Rearranged compounds containing extended rings are not observed. Structure of the obtained compounds was established based on the multinuclear NMR spectroscopy data.

**Keywords:** silatrane, supersilyl anion, organogermanium compounds, Group 14 elements derivatives, oligoorganotetrelanes, element–element bond

# ОКИСЛЕНИЕ ТРИОРГАНОСИЛАНОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИОКСИДОМ ХЛОРА

© 2021 г. С. А. Грабовский\*, Н. Н. Кабальнова

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,  
пр. Октября 69, Уфа, 450054 Россия  
\*e-mail: stas\_g@anrb.ru

Поступило в Редакцию 30 мая 2021 г.

После доработки 19 июня 2021 г.

Принято к печати 23 июня 2021 г.

Проведено окисление триэтилсилана, *трет*-бутилдиметилсилана, диметилфенилсилана, трифенилсилана, 1,1,1,2,2-тетраметил-2-фенилдисилана, трис(триметилсилил)силана, гексаметилдисилана, тетра(триметилсилил)силана, 1,1,3,3-тетраизопропилдисилоксана диоксидом хлора. Продуктами реакции триорганосиланов с диоксидом хлора в растворе ацетонитрила являются соответствующие силанолы и силоксаны. Предложен механизм реакции, объясняющий их образование и закономерности процесса окисления. Выполнен термохимический анализ возможных направлений процесса в газовой фазе с использованием методов G4, G3, M05 и в растворе ацетонитрила методом SMD-M05, который может протекать с участием как ионных, так и радикальных интермедиатов, в зависимости от строения субстрата и среды.

**Ключевые слова:** триорганосиланы, дисиланы, диоксид хлора, окисление, квантово-химические расчеты

**DOI:** 10.31857/S0044460X21120064

Силанолы и силоксаны находят широкое применение в органическом синтезе [1, 2] и в промышленности [3]. Кроме того, интерес к этим соединениям вызван наличием у кремнийорганических соединений, включая силанолы, биологической активности [4, 5]. Основными методами синтеза силанолов являются окисление связи Si–H и гидролиз галогенсиланов. Для окисления применяются озон [6], соли серебра [7], перманганат калия [8], пероксибензойная кислота [9], диоксираны [10] и оксазиридины [11], а также каталитические методы оксифункционализации. Последние основаны на использовании соединений никеля, палладия, хрома, родия, меди, рения и нанопористых серебряных катализаторов [12–17]. Силоксаны, как правило, образуются в качестве побочных продуктов, особенно в случае стериче-

ски незащищенных субстратов [18], поэтому силанолы, склонные к конденсации, получают гидролизом силалгалогенидов при контролируемой pH [19]. Возможно и прямое окисление связи Si–H реагентами такими, как диоксираны [10], пероксид водорода–2,2,2-трифторацетофенон [20] и система пероксид водорода–мочевина в присутствии каталитических количеств метилтриоксорения [12].

Диоксид хлора является одним из доступных окислителей, применяемым в промышленных масштабах [21], например, для дезинфекции питьевой воды [22]. Он сочетает в себе высокую окислительную способность с низким выходом побочных продуктов хлорирования. В некоторых странах диоксид хлора применяется для дезинфекции поверхностей и зданий. К сожалению, как окислитель в органических средах он изучен

**Таблица 1.** Продукты окисления триорганосиланов в растворе ацетонитрила при 25°C ( $[\text{окислитель}]_0/[\text{силан}]_0 = 1/1$ ;  $[\text{окислитель}]_0 = 0.4 \text{ M}$ )

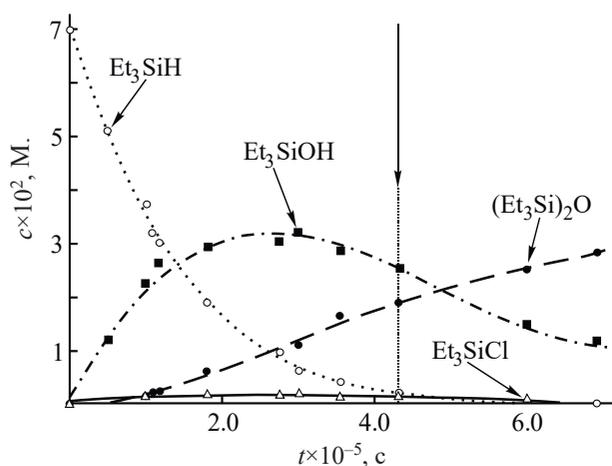
Силан	Окислитель, условия	Время, ч	Конверсия, %	Выход, % <sup>a</sup>		
				$\equiv\text{SiOH}$	$\equiv\text{SiOSi}\equiv$	$\equiv\text{SiCl}$
$\text{Et}_3\text{SiH}$	$\text{ClO}_2$	300	60	19	81	–
$\text{Et}_3\text{SiH}$	$\text{HOCl}^b$	$\sim 0.003$	95	87	3	8
$\text{Me}_2\text{Si}(t\text{-Bu})\text{H}$	$\text{ClO}_2$	12	50	59	–	41
		24	67	50	–	50
		48	80	45	–	50
		200	60	15	75	–
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ph})\text{H}$	$\text{ClO}_2, \text{F}_3\text{CCOOH} (1\%)$	125	92	–	94	–
$\text{Ph}_3\text{SiH}$	$\text{ClO}_2$	200	92	93	–	6
$\text{Ph}_3\text{SiH}$	$\text{HOCl}^b$	$\sim 0.003$	98	91	–	4
$(i\text{-Pr}_2\text{SiH})_2\text{O}$	$\text{ClO}_2^b$	330	43	79 (20) <sup>c</sup>		

<sup>a</sup> Выход приведен в расчете на израсходованный субстрат.<sup>b</sup> Растворитель – ацетонитрил–вода, 10:1 (по объему).<sup>c</sup> 2 экв.<sup>d</sup> Выход силоксанола и силоксандиола (приведен в скобках) соответственно.

мало. Имеются работы по его использованию для окисления сульфидов [23], спиртов, альдегидов и фенолов [24]. Однако, вопрос о механизме окисления органических соединений с его участием остается открытым. Соединения, содержащие атомы кремния, могут служить хорошим объектом

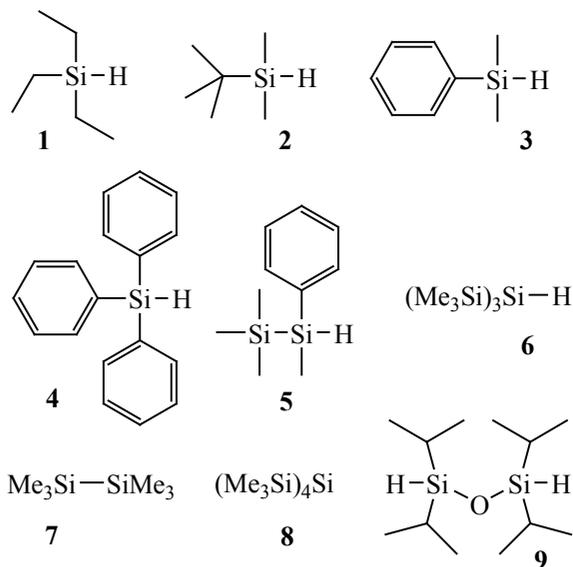
для понимания механизма окисления диоксидом хлора [1, 25, 26]. В данной работе с целью изучения механизма взаимодействия диоксида хлора с кремнийорганическими соединениями проведено окисление ряда силанов, установлено строение продуктов и выполнено квантово-химическое моделирование некоторых стадий процесса.

Изучение окисления силанов 1–9 (схема 1) диоксидом хлора проводили при комнатной температуре в растворе ацетонитрила. Основными продуктами окисления соединений 1–4 являются силанол, силилхлорид и силоксан (табл. 1). Последний может образоваться по реакции силилхлорида с силанолом или при димеризации силанола [1]. Для трифенилсилан 4, имеющего объемные заместители, образование силоксана не наблюдается из-за низкой скорости димеризации. Кинетика накопления продуктов реакции триэтилсилана с  $\text{ClO}_2$  представлена на рис. 1. Вначале наблюдается преимущественное образование силанола, далее его накопление замедляется и начинается расходование. Образование силоксана продолжается до полного расходования силанола. Накопление силилхлорида в концентрациях соизмеримых с силанолом не наблюдается, по-видимому, вследствие его реакции с последним с образованием  $\text{HCl}$ , который катализирует димеризацию силано-



**Рис. 1.** Кинетика расходования триэтилсилана при взаимодействии с диоксидом хлора и накопления продуктов при эквимольном соотношении реагентов при 2°C, стрелкой показан момент расходования диоксида хлора на 95%.

Схема 1.

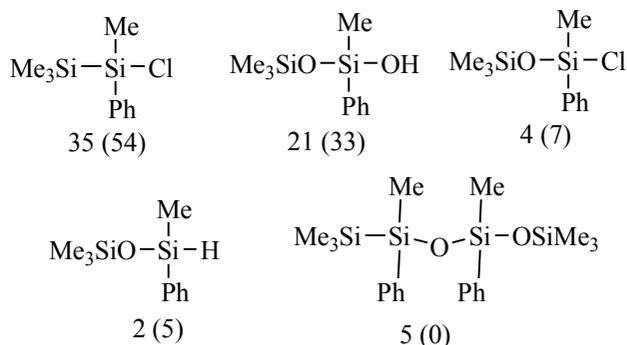


ла после полного расходования  $\text{ClO}_2$  (рис. 1). Также возможен гидролиз силилхлорида водой, образующейся при димеризации силанола. Добавление каталитических количеств сильной кислоты, такой как трифторуксусная, приводит к образованию в случае диметилфенилсилана **3** единственного продукта – 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дифенилсилоксана, что подтверждает предположение об образовании силоксанов из силанолов под действием кислоты в условиях эксперимента.

Окисление 1,1,3,3-тетраизопропилдисулкана **9** протекает по обеим связям  $\text{Si-H}$ , которые последовательно вступают в реакцию. Продуктами в этом случае являются соответствующие силоксанол и силоксан-1,3-диол (табл. 1).

Взаимодействие с 1,1,1,2,2-тетраметил-2-фенилдисулканом **5** и трис(триметилсилил)силаном

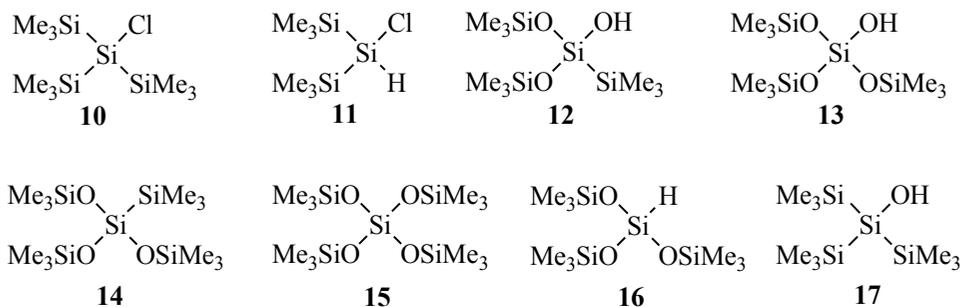
Схема 2.



**6** происходит значительно быстрее; так, для силана **6** при концентрациях  $\text{ClO}_2 > 0.6 \text{ M}$ . окисление протекает со взрывом, но образуются те же продукты и в том же соотношении, что и при более низких концентрациях  $\text{ClO}_2$  (табл. 2). Для силанов **5** и **6**, помимо продуктов, наблюдаемых для триорганосиланов (табл. 1), обнаружены силоксаны и силоксанолы. Продукты окисления 1,1,1,2-тетраметил-2-фенилдисулкана **5** диоксидом хлора в ацетонитриле ( $[\text{ClO}_2]:[\mathbf{5}] = 2:1$ ,  $[\text{ClO}_2]_0 = 0.4 \text{ M}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) представлены на схеме 2. Выход (%) приведен при конверсии силана 90% и в скобках – при 30%. Продукты окисления трис(триметилсилил)силана **6** диоксидом хлора в ацетонитриле при  $25^\circ\text{C}$  приведены на схеме 3.

Состав продуктов свидетельствует о том, что изучаемая реакция имеет радикальный механизм. Это предположение основано на образовании силоксанов (схемы 2, 3) в результате типичной изомеризации силилоксильных радикалов [26–28]. Инициирование можно представить, как отрыв  $\text{H}$ -атома от силана диоксидом хлора [схема 4, реак-

Схема 3.



**Таблица 2.** Продукты окисления трис(триметилсилил)силана **6** в растворе ацетонитрила при 25°C ([окислитель]<sub>0</sub>/[**6**]<sub>0</sub> = 1.3/1; [окислитель]<sub>0</sub> = 0.4 М.)

Окислитель	Время, ч	Конверсия, %	Выход, %							
			10	11	12	13	14	15	16	17
ClO <sub>2</sub>	0.5	99	55	6	8	18	5	5	2	–
ClO <sub>2</sub> (NaHCO <sub>3</sub> )	0.5	90	2	–	29	35	–	–	–	33
HOCl <sup>a</sup>	0.002	80	63	–	14	9	11	3	–	–

<sup>a</sup> Растворитель – ацетонитрил–вода, 10:1 (по объему).

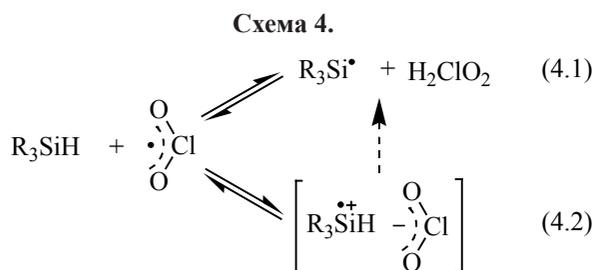
**Таблица 3.** Энтальпии реакций в системе ClO<sub>2</sub>–силан, рассчитанные методами G4, G3, M05/MG3S в газовой фазе и с учетом неспецифической сольватации методом SMD(MeCN)-M05/MG3S

Реакция	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	$\Delta H_{298}$ , ккал/моль						
				G4	G3	M05/MG3S	SMD(MeCN)-M05/MG3S			
4.1	Me	Me	Me	22.1	22.0	25.7	21.4			
	Me <sub>3</sub> C	Me	Me					21.9	25.6	21.5
	Me <sub>3</sub> Si	Me	Me					18.0	21.3	17.3
4.2	Me	Me	Me	174.5	175.2	170.5	58.4			
	Me <sub>3</sub> C	Me	Me					142.5	35.4	35.4
	Me <sub>3</sub> Si	Me	Me					131.9	27.6	27.6
5.1	Me	Me	Me	–87.0	–89.5	–77.8	–79.4			
	Me <sub>3</sub> C	Me	Me					–90.1	–77.6	–78.9
	Me <sub>3</sub> Si	Me	Me					–85.5	–72.8	–73.4
5.2	Me	Me	Me	–62.1	–63.0	–54.3	–56.9			
	Me <sub>3</sub> Si	Me	Me					–57.5	–49.0	–50.8
	Me	Me	Me					30.8	32.0	25.6
5.3	Et	Et	Et	30.8	32.8	25.4	24.7			
	Me <sub>3</sub> C	Me	Me					32.5	24.5	17.8
	Me <sub>3</sub> Si	Me	Me					27.3	19.8	9.5
	Me	Me	Me					2.6	3.9	0.9
5.4	Me <sub>3</sub> Si	Me	Me	–1.9	–0.8	0.7	–2.7			
	Me	Me	Me					–0.9	0.5	–2.6
	Me <sub>3</sub> Si	Me	Me					–4.8	–3.8	–6.8

ция (4.1)]. Также следует принимать во внимание реакцию переноса электрона от силана к молекуле диоксида хлора с образованием нестабильного ион-радикального комплекса, который быстро распадается на силильный радикал и HClO<sub>2</sub> [схема 4, реакция (4.2)] [24].

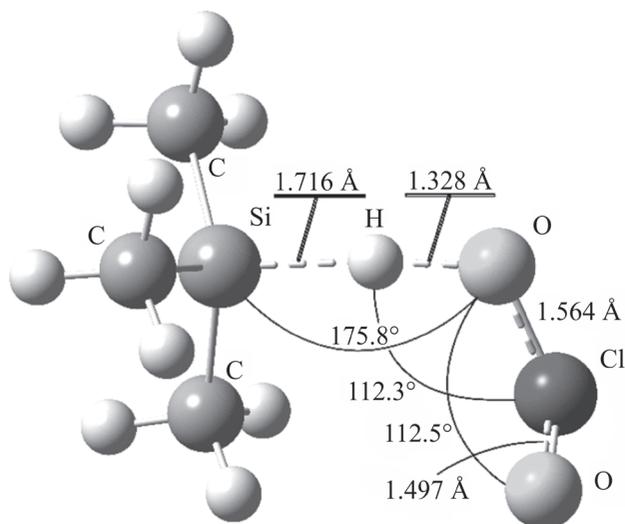
Энтальпия реакции отрыва атома водорода диоксидом хлора от Me<sub>3</sub>SiH в MeCN равна 21.4 ккал/моль [табл. 3; реакция (4.1)], растворитель слабо влияет на энергетику этого процесса. При образовании ионной пары [реакция (4.2)] среда может оказывать существенное влияние (табл. 3).

В газовой фазе энтальпия реакции (4.2) для Me<sub>3</sub>SiH равна 170.5 ккал/моль, а в MeCN и воде 58.4 и 45.8 ккал/моль соответственно, что должно приводить к увеличению вклада реакции (4.2) с повышением полярности растворителя. Кроме того, на направление процесса может влиять строение субстрата [реакции (4, 4.2)]. Так, электронодонорные группы (*t*-Bu, Me<sub>3</sub>Si и др.) стабилизируют положительный заряд на реакционном центре, при этом энтальпия образования ионной пары становится близкой к таковой у реакции (4.1), предполагающей отрыв атома водорода (табл. 3). В свя-



зи с этим, для соединений, содержащих группы, способствующие стабилизации катион-радикала, нельзя исключать протекание процесса через образование ионных интермедиатов.

Для получения дополнительной информации о взаимодействии диоксида хлора с триорганосиланами было проведено квантово-химическое моделирование с использованием метода M05/MG3S, позволяющего с достаточной точностью рассчитывать системы со значительной делокализацией неспаренного электрона [29]. Расчеты проводились с учетом неспецифического влияния растворителя [30]. Полученная геометрия переходного состояния и энергетический профиль поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции [31] диоксида хлора с триметилсиланом приведены на рис. 2 и 3 соответственно. Переход-

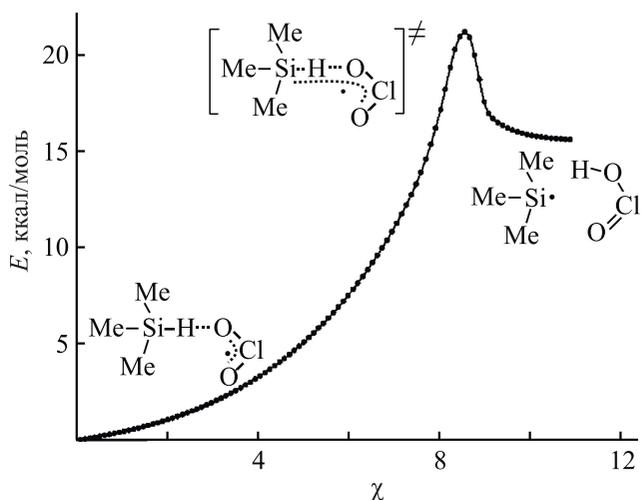


**Рис. 2.** Геометрия переходного состояния реакции диоксида хлора с триметилсиланом рассчитанная методом SMD(MeCN)-M05/MG3S.

ное состояние (ПС) имеет геометрию, типичную для отрыва атома водорода, а энергетический профиль и его геометрические параметры (длины связей и углы ближе к величинам, характерным для продуктов, чем для реагентов) свидетельствуют о позднем переходном состоянии реакции. При этом энтальпия активации для прямой реакции составляет 20.8 ккал/моль, а обратной реакции всего 2.9 ккал/моль. Можно говорить о том, что равновесие в данной реакции смещено в сторону образования исходных реагентов. По-видимому, это один из факторов, определяющих низкую скорость реакции окисления триорганосиланов.

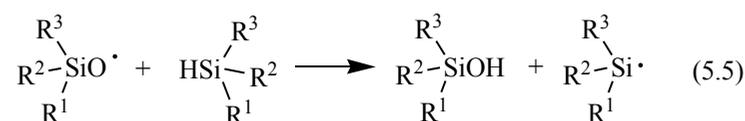
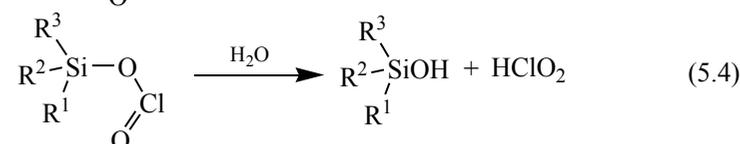
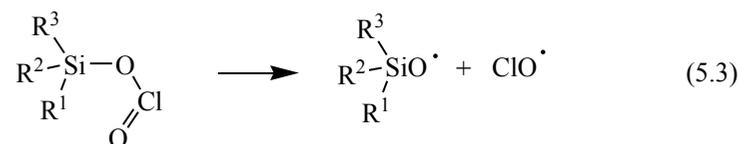
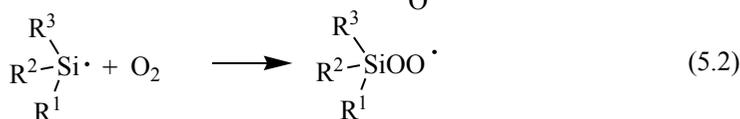
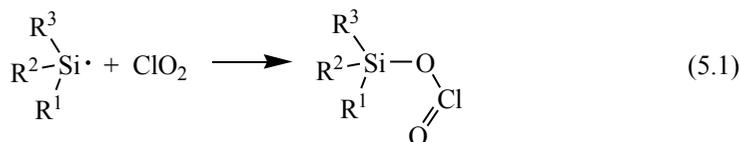
Дальнейшие возможные превращения силильного радикала приведены на схеме 5. Для анализа вероятности протекания отдельных реакций в рамках радикального механизма мы оценили энтальпии наиболее интересных реакций (5.1), (5.3) и (5.4) методами G4, G3 и M05. Результаты, полученные различными методами, хорошо согласуются между собой (табл. 3).

Реакция диоксида хлора с силильным радикалом энтальпийно более выгодна, чем реакция с молекулярным кислородом [табл. 3, реакции (5.1) и (5.2)]. При проведении окисления соотношение концентраций  $[\text{ClO}_2]_0/[\text{O}_2]_0$  составляло  $\sim 100/1$ . Экспериментально установлено, что присутствие



**Рис. 3.** Энергетический профиль поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции диоксида хлора с триметилсиланом, рассчитанный методом SMD(MeCN)-M05/MG3S.

Схема 5.



кислорода не влияет на распределение продуктов и время реакции. Поэтому реакцией радикалов с кислородом можно пренебречь и принять константу скорости кросс-рекомбинации радикалов  $\text{R}_3\text{Si}\cdot$  с  $\text{ClO}_2$  приблизительно равной константе скорости реакции силильного радикала с кислородом [26] т. е.  $>10^8$  л/(моль·с).

Продуктом реакции диоксида хлора с  $\text{R}_3\text{Si}\cdot$  радикалом является силиловый эфир хлористой кислоты. В литературе нет данных по устойчивости подобных эфиров. Одним из направлений их распада может быть гомолиз по слабой связи  $\text{SiO}-\text{ClO}$ . Энтальпия диссоциации этой связи невелика [табл. 3, реакция (5.3)], она меньше, чем у связи  $\text{O}-\text{O}$  в пероксидах. Так, например, в ди-*трет*-бутилпероксиде она составляет 38.2 ккал/моль [32]. Кроме того, энтропия реакции распада эфиров хлористой кислоты на два радикала должна иметь положительное значение. Для

распада  $\text{Me}_3\text{SiO}-\text{ClO}$ , по данным расчетов G4, она составляет 37.9 э. е.

В газовой фазе прочность связи  $\text{SiO}-\text{ClO}$  [табл. 3, реакция (5.3)] при переходе от пентаметилдисилилового к триметилсилилового эфиру увеличивается на 4.7 ккал/моль (G3), а с учетом неспецифической сольватации возрастает до 15.2 ккал/моль. В растворе наблюдается уменьшение прочности связи в случае диметил-*трет*-бутилсилилового эфира на 8.7 ккал/моль относительно  $\text{Me}_3\text{SiO}-\text{ClO}$ . Растворитель не оказывает существенного влияния на энтальпию диссоциации связи в  $\text{Me}_3\text{SiO}-\text{ClO}$  и  $\text{Et}_3\text{SiO}-\text{ClO}$ . Эти данные позволяют объяснить различие в скорости окисления триэтилсилана и диметил-*трет*-бутилсилана (табл. 1), несмотря на близкую прочность связи  $\text{Si}-\text{H}$  в этих силанах ( $94.6 \pm 1.0$  [1] и 93.4 ккал/моль, по данным метода G3, соответственно). Самыми медленными стадиями, лимити-

рующими общую скорость процесса, являются реакция диоксида хлора с силаном, скорость которой зависит от прочности связи Si–H и распад эфира хлористой кислоты, который зависит от прочности связи SiO–ClO [табл. 3, реакция (5.3)].

Таким образом, увеличение скорости окисления *трет*-бутилдиметилсилана **2** по сравнению с триэтилсиланом **1** связано с уменьшением стабильности соответствующего силилового эфира хлористой кислоты. Увеличение скорости окисления при переходе к соединениям **5** и **6**, содержащим одну или несколько триметилсилильных групп, может быть обусловлено снижением стабильности соответствующих хлоритов. В случае соединения **9**, содержащего три триметилсилильные группы, прочность связи Si–H связи меньше, чем для остальных изученных нами силанов и составляет  $83.7 \pm 1.0$  ккал/моль [1]; кроме того, силильные группы стабилизируют положительный заряд, увеличивая вероятность протекания процесса через ионные интермедиаты (табл. 3). Оба фактора должны приводить к увеличению скорости инициирования в реакции силана с диоксидом хлора и, как следствие, сокращению общего времени процесса.

Другим направлением расходования силилового эфира хлористой кислоты может быть его гидролиз. С точки зрения термодинамики [табл. 3, реакция (5.4)], такой процесс вполне вероятен, однако добавление воды в количестве до 5% (в случае окисления  $\text{Et}_3\text{SiH}$ ) не оказывает существенно влияния на скорость и состав продуктов. Вероятно, скорость данной реакции существенно меньше, чем реакции (5.3).

Реакция силилоксильного радикала с силаном протекает в растворе с высокой скоростью [26] с образованием силильного радикала, который реагирует с диоксидом хлора, продолжая цепь, или гибнет в реакциях рекомбинации.

Образующиеся при распаде эфира хлористой кислоты радикалы  $\text{ClO}^\bullet$  участвуют в реакциях рекомбинации, либо отрывают атом водорода от силана, приводя к силильным радикалам и  $\text{HOCl}$ . Отрыв атома водорода радикалом  $\text{ClO}^\bullet$  должен протекать очень быстро. Геометрия переходного состояния для реакции  $\text{Me}_3\text{SiH}$  с  $\text{ClO}^\bullet$  (рис. 4) свидетельствует о раннем переходном состоянии. Для

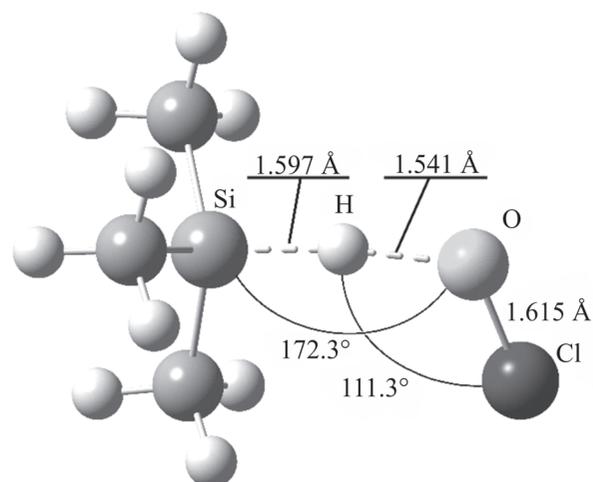
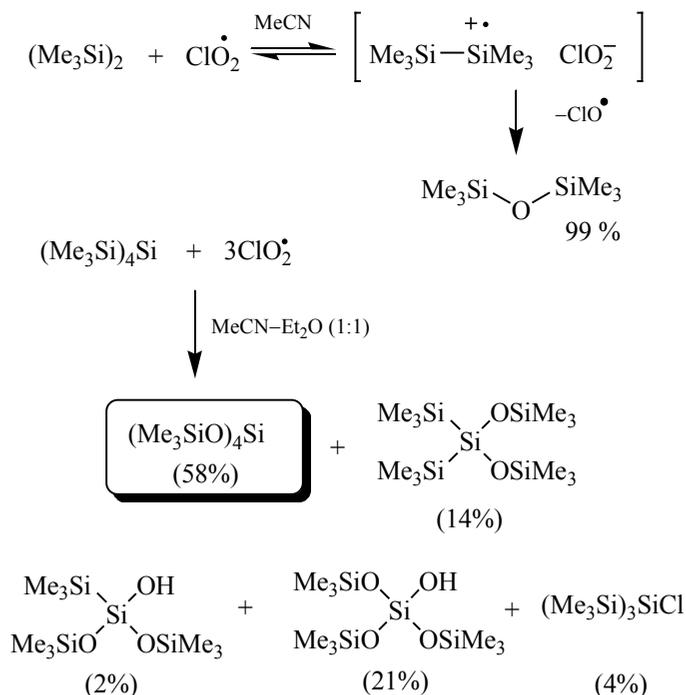


Рис. 4. Геометрия переходного состояния реакции отрыва H-атома от триметилсилана монооксидом хлора полученная методом SMD(MeCN)-M05/MG3S.

более детальной оценки мы рассчитали энергетические параметры реакций отрыва атома водорода от триметилсилана радикалами  $\text{ClO}^\bullet$  и  $\text{MeO}^\bullet$  методом SMD(MeCN)-M05/MG3S. Полученные значения для реакции  $\text{Me}_3\text{SiH}$  с  $\text{ClO}^\bullet$  составили:  $\Delta H_{298}^\ddagger = 1.2$  ккал/моль,  $\Delta G_{298}^\ddagger = 10.8$  ккал/моль,  $\Delta H_{298} = -2.7$  ккал/моль, и для реакции с  $\text{MeO}^\bullet$ :  $\Delta H_{298}^\ddagger = 3.2$  ккал/моль,  $\Delta G_{298}^\ddagger = 15.1$  ккал/моль,  $\Delta H_{298} = -10.0$  ккал/моль. Экспериментальные значения для последней реакции составляют:  $\Delta H_{298}^\ddagger = 2.0$  ккал/моль,  $\Delta G_{298}^\ddagger = 8.2$  ккал/моль,  $k_{298}$   $6.2 \times 10^6$  л/(моль·с) [33]. Энергетический барьер обеих реакций невелик, он ниже энергии, присущей молекулам при комнатной температуре. Реакция с  $\text{MeO}^\bullet$  более экзотермична, чем с  $\text{ClO}^\bullet$ , т. е. монооксид хлора и силильный радикал будут находиться в равновесии, а константы скорости прямой и обратной реакции будут иметь значения того же порядка, что и реакция  $\text{MeO}^\bullet$  с  $\text{Me}_3\text{SiH}$ . Принимая во внимание высокие концентрации силанов в экспериментах и константы скорости силильного радикала с диоксидом хлора, равновесие будет сдвинуто в сторону образования продуктов и отрыв атома водорода, по-видимому, является главным каналом расходования  $\text{ClO}^\bullet$ .

Известно, что  $\text{HOCl}$  – это сильный окислитель, способный взаимодействовать с органическими соединениями, поэтому мы провели окис-

Схема 6.



ление силанов **1**, **4** и **9** хлорноватистой кислотой в смеси ацетонитрил–вода (10:1 об.). Основными продуктами окисления для силанов **1** и **4** были соответствующие силанолы, и обнаружены небольшие количества силилхлоридов. В случае силана **9**, главным продуктом реакции с HOCl является силилхлорид. Если окисление диоксидом хлора соединения **6** проводить в присутствии NaHCO<sub>3</sub> (табл. 2), наблюдается снижение выхода продуктов оксихлорирования, так как образующийся гипохлорит натрия менее активен, чем кислота.

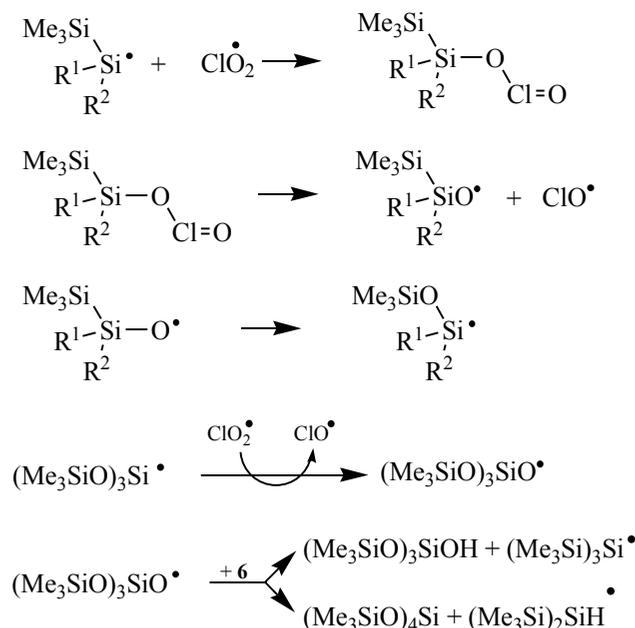
Образование R<sub>3</sub>SiCl в реакции силанов с диоксидом хлора можно объяснить взаимодействием с хлорноватистой кислотой. Низкий выход силилхлоридов в экспериментах по окислению силанов **1** и **4** HOCl может быть, связан с их быстрым гидролизом в водном ацетонитриле, но не исключено, что направление реакции с HOCl зависит от строения силана, и в случае триорганосиланов образуются преимущественно силанолы. Этот вопрос требует проведения отдельного исследования.

Взаимодействие ClO<sub>2</sub> с гексаметилдисиланом **7** и тетра(триметилсिलил)силаном **8**, не содержащи-

ми связи Si–H, приводит к образованию продуктов внедрения атома кислорода из ClO<sub>2</sub> по связи Si–Si с хорошим выходом за 24 ч (схема 6). Время реакции окисления соединения **8** намного больше, чем силана **6** в аналогичных условиях. В данном случае реакция может протекать по механизму переноса электрона, с дальнейшей трансформацией ионной пары в силоксан и монооксид хлора. Последний, по-видимому, гибнет в реакции гоморекомбинации. Энтальпия образования ионной пары в растворе ацетонитрила из (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub> и диоксида хлора составляет 23.0 ккал/моль (SMD-M05/MG3S), т. е. такой процесс вполне может идти с небольшой скоростью при комнатной температуре.

Образование силоксанов из силанов **5** и **6** (схемы 2, 3; табл. 2) по реакции внедрения атома кислорода из ClO<sub>2</sub>, как это происходит при окислении соединений **7** и **8**, маловероятно, так как окисление силанов **5** и **6** протекает значительно быстрее. Для этих соединений образование силоксанов может быть объяснено в рамках известного радикального механизма (схема 7) с миграцией триметилсильных групп от атома кремния к атому кислорода [28, 34]. Образование тетра(триме-

Схема 7.



тилсилил)ортосиликата, по-видимому, происходит в результате межмолекулярной миграции триметилсилильной группы при взаимодействии радикала  $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiO}^\bullet$  с силианом **6** [26].

Таким образом, окисление ряда триорганосиланов диоксидом хлора приводит к образованию силанолов, силилхлоридов и силоксанов, соотношение которых зависит от строения окисляемого субстрата, при этом силоксан является продуктом димеризации силанола, либо конденсации силанола с силилхлоридом. В случае дисиланов образуются силоксаны по реакции внедрения кислорода в связь Si–Si, или в результате изомеризации их силоксильных радикалов при наличии связи Si–H в субстрате. Основываясь на данных по термохимии возможных путей и продуктов реакции можно утверждать, что окисление протекает по радикальному механизму. Для силанов с электронодонорными заместителями, особенно  $\text{Me}_3\text{Si}$ , возможно включение в радикальный процесс стадий с ион-радикальными интермедиатами. Среди продуктов окисления 1,1,1,2,2-тетраметил-2-фенилдисилана диоксидом хлора в растворе ацетонитрила впервые идентифицированы 1,1,1,2-тетраметил-2-фенилдисиланол, 1,1,1,3-

тетраметил-3-фенилдисилоксанол и 1,3-диметил-1-триметилсилил-3-триметилсилокси-1,3-дифенилдисилоксан.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители сушили молекулярными ситами Å4 и перегоняли непосредственно перед использованием. Коммерчески доступные силаны (96–98%), хлорат калия ( $\geq 99\%$ ), щавелевую ( $\geq 99\%$ ) и серную (95–97%) кислоты (Aldrich, Fluka или Carlo Erba) использовали без дополнительной очистки. Хлорноватистую кислоту получали непосредственно перед экспериментом из 15% водного раствора гипохлорита натрия и соляной кислоты (Aldrich).

ГЖХ-Анализ выполнен на хроматографе HP 5890 Series II с использованием капиллярной колонки HP5 (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) и декана в качестве внутреннего стандарта. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  записывали на приборе Varian Mercury 400 МГц в растворах  $\text{CDCl}_3$ , ацетона- $d_6$  и бензола- $d_6$ . Масс- и хромато-масс-спектры записывали на приборе Finnigan MAT GCQ, оборудованном датчиком прямого ввода DIP<sup>TM</sup>, или на приборе HP 5890 Series II с масс-селективным де-

тектором HP5972, колонка HP5 (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). ИК спектры записаны на приборе PerkinElmer Spectrum BX FT-IR. УФ видимые спектры записывали на спектрометре PerkinElmer UV/vis Spectrometr lambda 20 с термостатируемым блоком PerkinElmer PTP-6 Peltier System. Элементный анализ выполнен на приборе CHNS Euro EA3000 (Hekatech). Показатель преломления измеряли на рефрактометре ИРФ-22. Выделение веществ методом препаративной газовой хроматографии проводили на приборе Fractovap P (Carlo Erba), колонка 18 мм × 6 м заполненная хроматомом N-AW с 5% SE-30.

Диоксид хлора получали реакцией  $\text{KClO}_3$  (8.4 г) со щавелевой кислотой (8 г) в 22 мл 4.5 М. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 35–45°C [35]. Полученную газовую смесь  $\text{Ag-ClO}_2$  пропускали над  $\text{P}_2\text{O}_5$  и далее через охлажденную до 0°C колонку, заполненную силикагелем L40/100, где  $\text{ClO}_2$  абсорбировался. В адсорбированном состоянии  $\text{ClO}_2$  стабилен и может долгое время храниться при ~0°C. Для десорбции колонку нагревали до 30–35°C и  $\text{ClO}_2$  удаляли потоком аргона в ловушку, заполненную растворителем [36]. Концентрацию  $\text{ClO}_2$  в растворе определяли иодометрически по методу Брея [37] и спектрофотометрически [38].

#### Окисление силанов 1–9 диоксидом хлора.

Раствор  $\text{ClO}_2$  в атмосфере аргона выдерживали при 25°C в течение 5 мин до добавления силана. К раствору диоксида хлора (0.01–0.6 М.) в ацетонитриле при комнатной температуре добавляли необходимое количество силана. За ходом реакции следили с помощью ГЖХ или хромато-масс-спектрометрии. После завершения реакции растворитель удаляли, продукты разделяли методом препаративной газовой хроматографии или на колонке, элюент – гексан–диэтиловый эфир. Известные соединения ( $\text{Me}_3\text{Si}$ )<sub>3</sub>SiCl, ( $\text{Me}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>SiH(Cl), ( $\text{Me}_3\text{Si}$ )<sub>3</sub>SiOH, ( $\text{Me}_3\text{Si}$ )<sub>2</sub>O, ( $\text{Me}_3\text{SiO}$ )<sub>4</sub>Si, ( $\text{Me}_3\text{SiO}$ )<sub>2</sub>Si(OH)SiMe<sub>3</sub>, ( $\text{Me}_3\text{SiO}$ )<sub>3</sub>SiH, ( $\text{Me}_3\text{SiO}$ )<sub>3</sub>SiOH, ( $\text{Me}_3\text{SiO}$ )<sub>3</sub>SiSiMe<sub>3</sub>, 1,1,3,3-тетраизопропилдисилоксан-1,3-диол, 1,1,3,3-тетраизопропил-1,3-дихлордисилоксан, 1,1,3,3-тетраизопропил-1-хлордисилоксан, 1,1,3,3-тетраизопропил-1-хлордисилоксан, диметилфенилсиланол, диметилфенилсиланолхлорид, 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дифенилдисилоксан, *трет*-бутилдиметилсиланол, *трет*-бутилдиметилсиланолхлорид, триэтилсиланол, триэтил-

силанолхлорид, гексаэтилдисилоксан, 1,1,1,3-тетраметил-3-фенилдисилоксан, 1,1,1,3-тетраметил-3-фенилдисилоксанхлорид, 1,1,1,2-тетраметил-2-фенилдисилоксанхлорид, 1,3-диметил-1,3-бис-(триметилсилиокси)-1,3-дифенилдисилоксан были идентифицированы спектрально, их характеристики совпали с описанными ранее в литературе.

**1,1,1,2-Тетраметил-2-фенилдисилоксанол.** Бесцветное масло,  $n_D^{20}$  1.5237. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3606 (SiOH), 3085, 3069, 3052, 3020, 3010, 2998, 2953, 2894, 1428, 1400, 1247, 1110, 836. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ацетон-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 0.082 с (9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.432 с (3H, OSiMe), 4.723 с (1H, OH), 7.30–7.42 м (3H, аром.), 7.52–7.62 м (2H, ArH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ацетон-*d*<sub>6</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: –2.309 (SiMe<sub>3</sub>), 0.109 (OSiMe), 128.26 (Ph), 129.30 (Ph), 129.67 (Ph), 133.59 (Ph), 141.73 (Ph). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 210 (5) [M]<sup>+</sup>, 209 (10), 195 (21), 179 (5), 137 (100), 135 (45), 132 (17), 119 (18), 117 (36), 105 (16), 91 (11), 78 (26), 75 (31), 61 (6), 59 (10), 51 (13). Найдено, %: C 56.99; H 8.64. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 57.08; H 8.62; O 7.60; Si 26.69.

**1,1,1,3-Тетраметил-3-фенилдисилоксанол.** Бесцветное масло,  $n_D^{20}$  1.4804. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3401 (SiOH), 3071, 2958, 2925, 2835, 1637, 1258, 1123, 1065, 887, 842, 787. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ацетон-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 0.109 с (9H, OSiMe<sub>3</sub>), 0.263 с (3H, CH<sub>3</sub>), 5.544 с (1H, OH), 7.34–7.38 м (3H, аром.), 7.61–7.64 м (2H, ArH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ацетон-*d*<sub>6</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: –0.48 (CH<sub>3</sub>), 1.80 (OSiMe), 128.24 (Ph), 128.34 (Ph), 129.38 (Ph), 130.07 (Ph), 133.68 (Ph), 134.04 (Ph). Масс-спектр  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 226 (0.05) [M]<sup>+</sup>, 211 (53) [M – Me], 195 (7), 193 (5), 181 (2), 165 (2), 137 (6), 133 (100), 119 (5), 115 (3), 98 (7), 91 (7), 89 (14), 77 (6), 75 (13). Найдено, %: C 53.10; H 8.08. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 53.05; H 8.01; O 14.13; Si 24.81.

**1,3-Диметил-1-триметилсилан-3-триметилсилиокси-1,3-дифенилдисилоксан.** Бесцветное масло,  $n_D^{20}$  1.5174. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3070, 3052, 3023, 3012, 3003, 2957, 2895, 1429, 1409, 1258, 1124, 1110, 1053, 998, 841, 786, 755, 731, 713, 699. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ацетон-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 0.054 с (9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.092 с (9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.333 с (3H, SiMe), 0.489 с (3H, SiMe), 3.35–3.40 м (6H, Ph), 7.54–7.58 м (2H, Ph), 7.59–7.62 м (2H, Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ацетон-*d*<sub>6</sub>),  $\delta_C$ , м. д.: –2.259 (SiSiMe<sub>3</sub>), 0.238 (OSi(CH<sub>3</sub>)SiMe<sub>3</sub>),

0.594 (OSi(Me)O), 1.862 (SiOSiMe), 128.44 (Ph), 128.52 (Ph), 129.77 (Ph), 133.71 (Ph), 133.94 (Ph). Найдено, %: С 57.31; Н 8.20.  $C_{20}H_{34}O_2Si_4$ . Вычислено, %: С 57.35; Н 8.18; О 7.64; Si 26.82.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием пакета программ Gaussian 09 [39] с полной оптимизацией геометрии с использованием композитных методов: G4 [40], позволяющего получать термодинамические величины близкие к экспериментальным, и G3 [41], также показывающего хорошие результаты. Кроме того, использован метод M05/MG3S [42], показывающий хорошее совпадение с экспериментом для расчетов в газовой фазе и с использованием континуальной модели SMD [43] при учете неспецифической сольватации. Природа оптимизированных структур определялась с помощью анализа собственных значений матрицы Гессе – матрицы вторых производных энергии по координатам, которые рассчитывались аналитически. Энергии, полученные методом M05/MG3S, корректировали с учетом энергий нулевых колебаний с поправочным коэффициентом 0.977 [44]. Прочность связи Si–H в *t*-BuSi(H)Me<sub>2</sub> { $d_{Si-H}[t-BuSi(H)Me_2]$ } рассчитывали, используя энтальпию реакции ( $\Delta H_r^\circ$ ) по уравнению (1).

$$d_{Si-H}[t-BuSi(H)Me_2] = \Delta H_r^\circ + d_{Si-H}(Me_3SiH). \quad (1)$$

Здесь прочность Si–H связи в молекуле Me<sub>3</sub>SiH,  $d_{Si-H}(Me_3SiH)$  93.5±1.2 ккал/моль [1]. Для расчета  $\Delta H_r^\circ$  пользовались данными, полученными композитным методом G3.

Спектральные данные, геометрические характеристики молекул и их энергии приведены в Дополнительных материалах.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Грабовский Станислав Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7754-5389>

Кабальнова Наталья Нуруллоевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8566-6404>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность К. Катгилиоглу (Институт органического синтеза и фотоактивности, Болонья, Италия) за предоставленные силаны и обсуждение результатов. Работа

выполнена с привлечением оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (№ государственной регистрации АААА-А20-120012090025-2).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21120064 для авторизованных пользователей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Chemistry of Organic Silicon Compounds / Eds S. Rappoport, Y. Apeloig. New York: Wiley, 1998. Vol. 2. 2758 p. doi 10.1002/0470857250
2. Colvin E.W. Silicon Reagents in Organic Synthesis. London: Academic Press, 1988. 147 p.
3. Lickiss P.D. // Adv. Inorg. Chem. 1995. Vol. 42. P. 147. doi 10.1016/S0898-8838(08)60053-7
4. Fessenden R.J., Fessenden J.S. // Adv. Organomet. Chem. 1980. Vol. 18. P. 275. doi 10.1016/S0065-3055(08)60310-X
5. Tacke R., Linoh H., Ernst L., Moser U., Mutschler E., Sarge S., Cammenga H.K., Lambrecht G. // Chem. Ber. 1987. Vol. 120. N. 7. P. 1229. doi 10.1002/cber.19871200719
6. Spialter L., Pazdernik L., Bernstein S., Swansiger W.A., Buell G.R., Freeburger M.E. // J. Am. Chem. Soc. 1971. Vol. 93. N. 22. P. 5682. doi 10.1021/ja00751a018
7. Duffaut N., Calas R., Macé J.-C. // Bull. Soc. Chim. France. 1959. P. 1971.
8. Lickiss P.D., Lucas R. // J. Organomet. Chem. 1995. Vol. 521. N 1–2. P. 229. doi 10.1016/0022-328X(95)06068-8
9. Sommer L.H., Arie Ulland L., Parker G.A. // J. Am. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. N. 10. P. 3469. doi 10.1021/ja00765a036
10. Grabovskii S.A., Kabal'nova N.N., Shereshovets V.V., Chatgialiloglu C. // Organometallics. 2002. Vol. 21. N. 17. P. 3506. doi 10.1021/om0200095

11. *Cavicchioli M., Montanari V., Resnati G.* // *Tetrahedron Lett.* 1994. Vol. 35. N 34. P. 6329. doi 10.1016/S0040-4039(00)73424-1
12. *Adam W., Mitchell C.M., Saha-Möller C.R., Weichold O.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. N. 10. P. 2097. doi 10.1021/ja9826542
13. *Sommer L.H., Lyons J.E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1969. Vol. 91. N. 25. P. 7061. doi 10.1021/ja01053a028
14. *Matarasso-Tchiroukhine E.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990. P. 681. doi 10.1039/C39900000681
15. *Egger C., Schubert U.* // *Z. Naturforsch. (B).* 1991. Vol. 46. N 6. P. 783. doi 10.1515/znb-1991-0614
16. *Schubert U., Lorenz C.* // *Inorg. Chem.* 1997. Vol. 36. N. 6. P. 1258. doi 10.1021/ic961134+
17. *Li Z., Zhang C., Tian J., Zhang Z., Zhang X., Ding Y.* // *Catal. Commun.* 2014. Vol. 53. P. 53. doi 10.1016/j.catcom.2014.04.009
18. *Riedel E., Janiak C.* *Anorganische Chemie.* Berlin: de Gruyter, 2011. 963 p. doi 10.1515/9783110225679
19. *Harris G.I.* // *J. Chem. Soc.* 1963. P. 5978. doi 10.1039/JR9630005978
20. *Limnios D., Kokotos C.G.* // *ACS Catal.* 2013. Vol. 3. N 10. P. 2239. doi 10.1021/cs400515w
21. *Sales Monteiro M.K., Sales Monteiro M.M., de Melo Henrique A.M., Llano J., Saez C., Dos Santos E.V., Rodrigo M.A.* // *Curr. Opin. Electrochem.* 2021. Vol. 27. 100685. doi 10.1016/j.coelec.2020.100685
22. *Granderson C.W., Pifer A.D., Fairey J.L.* // *J. Am. Water Works Ass.* 2013. Vol. 105. N 3. P. 45. doi 0.5942/jawwa.2013.105.0016
23. *Кучин А.В., Рубцова С.А., Судариков Д.В., Демакова М.Я.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 1. С. 1; *Kutchin A.V., Rubtsova S.A., Sudarikov D.V., Demakova M.Ya.* // *Rus. Chem. Bull.* 2013. Vol. 62. P. 1. doi 10.1007/s11172-013-0001-9
24. *Kabalnova N.N., Grabovskiy S.A.* In: *Chlorine: Properties, Applications and Health Effects* / Eds R. Mangione, D. Carlyle. New York: Nova Science Publishers, 2011. P. 125.
25. *Семёнов В.В.* // *Вестн. РАН.* 2016. Т. 86. № 11. С. 998; *Semenov V.V.* // *Her. Russ. Acad. Sci.* 2016. Vol. 86. N 6. P. 466. doi 10.1134/S1019331616060071
26. *Chatgililoglu C.* *Organosilanes in radical chemistry.* Chichester: John Wiley & Sons, 2004. 227 p. doi 10.1002/0470024755
27. *Chatgililoglu C., Guarini A., Guerrini A., Seconi G.* // *J. Org. Chem.* 1992. Vol. 57. N 8. P. 2207. doi 10.1021/jo00034a001
28. *Zaborovskiy A.B., Lutsyk D.S., Prystansky R.E., Kopylets V.I., Timokhin V.I., Chatgililoglu C.* // *J. Organomet. Chem.* 2004. Vol. 689. N 18. P. 2912. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.06.030
29. *Tishchenko O., Truhlar D.G.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. Vol. 3. N 19. P. 2834. doi 10.1021/jz3011817
30. *Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G.* // *J. Phys. Chem. B.* 2009. Vol. 113. N 18. P. 6378. doi 10.1021/jp810292n
31. *Fukui K.* // *Acc. Chem. Res.* 1981. Vol. 14. N 12. P. 363. doi 10.1021/ar00072a001
32. *Sahetchian K.A., Rigny R., De Maleissye J.T., Batt L., Khan M.A., Mathews S.* // *Symp. Int. Combust. Proc.* 1992. Vol. 24. N 1. P. 637. doi 10.1016/S0082-0784(06)80078-0
33. *Lee Y.E., Choo K.Y.* // *Int. J. Chem. Kinet.* 1986. Vol. 18. N 2. P. 267. doi 10.1002/kin.550180211
34. *Lalevée J., Blanchard N., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P.* // *J. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 693. N 24. P. 3643. doi 10.1016/j.jorganchem.2008.08.039
35. *Jeanes A., Isbell H.S.* // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1941. Vol. 27. N 2. P. 125. doi 10.6028/jres.027.004
36. *Ганиева Е.С., Ганиев И.М., Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2008. № 11. С. 2283; *Ganieva E.S., Ganiev I.M., Grabovskiy S.A., Kabalnova N.N.* // *Russ. Chem. Bull.* 2008. Vol. 57. N 11. P. 2328. doi 10.1007/s11172-008-0330-2
37. *Standard methods for the examination water and wastewater* / Ed. M.A.H. Franson. Washington: American Public Health Association, 1992. P. 4. doi 10.2105/SMWW.2882.080
38. *Masschelein W.J.* In: *Chlorine Dioxide, Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds* / Ed. R.G. Rice. Collingwood: Ann Arbor Science Publishers, 1979. 190 p.
39. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Jr. Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P.,*

- Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
40. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 126. P. 084108. doi 10.1063/1.2436888
41. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Ras-solov V., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 109. P. 7764. doi 10.1063/1.477422
42. *Zhao Y., Schultz N.E., Truhlar D.G.* // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 123. P. 161103. doi 10.1063/1.2126975
43. *Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G.* // *J. Phys. Chem. (B)*. 2009. Vol. 113. N 18. P. 6378. doi 10.1021/jp810292n
44. *Alecu I.M., Zheng J., Zhao Y., Truhlar D.G.* // *J. Chem. Theory Comput.* 2010. Vol. 6. N 9. P. 2872. doi 10.1021/ct100326h

## Oxidation of Triorganosilanes and Related Compounds by Chlorine Dioxide

S. A. Grabovskiy\* and N. N. Kabal'nova

*Ufa Institute of Chemistry Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia*

*\*e-mail: stas\_g@anrb.ru*

Received May 30, 2021; revised June 19, 2021; accepted June 23, 2021

Oxidation of triethylsilane, *tert*-butyldimethylsilane, dimethylphenylsilane, triphenylsilane, 1,1,1,2-tetra-methyl-2-phenyldisilane, tris(trimethylsilyl)silane, hexamethyldisilane, tetrakis(trimethylsilyl)silane, 1,1,3,3-tetraisopropyldisiloxane by chlorine dioxide was carried out. The reaction products of studied trior-ganosilanes with chlorine dioxide in an acetonitrile solution were the corresponding silanols and siloxanes. A mechanism explaining the formation of products and the observed regularities of the oxidation of silanes by chlorine dioxide has been proposed. A thermochemical analysis of some possible pathways in the gas phase using methods G4, G3, M05 and in an acetonitrile solution by the SMD-M05 method was carried out. The oxidation process can occur both with the participation of ionic and radical intermediates, depending on the structure of the oxidized substrate and medium.

**Keywords:** triorganosilanes, disilanes, chlorine dioxide, oxidation, quantum-chemical calculations

# (ХЛОРМЕТИЛ)АЛКОКСИГАЛОГЕНСИЛАНЫ В РЕАКЦИИ С N-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-N-МЕТИЛАЦЕТАМИДОМ

© 2021 г. Н. Ф. Лазарева\*, Н. Н. Чипанина, А. С. Солдатенко, Л. П. Ознобихина

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,  
ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия  
\*e-mail: nataly\_lazareva@irioch.irk.ru

Поступило в Редакцию 31 августа 2021 г.

После доработки 31 августа 2021 г.

Принято к печати 18 сентября 2021 г.

Изучено взаимодействие N-триметилсилил-N-метилацетамида с полифункциональными силанами: метил(хлорметил)алкоксихлорсиланами и (хлорметил)дифтор(изопропокси)силаном. Методами квантовой химии изучено строение синтезированных (O–Si)-хелатов и получены данные об апикофильности атомов фтора и хлора в этих соединениях.

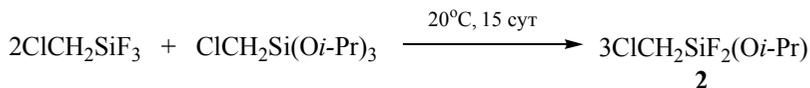
**Ключевые слова:** метил(хлорметил)алкоксихлорсиланы, (хлорметил)дифтор(изопропокси)силан, N-триметилсилил-N-метилацетамид, апикофильность

**DOI:** 10.31857/S0044460X21120076

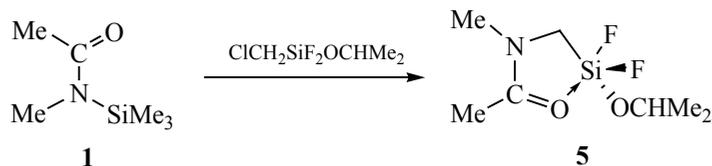
(Хлорметил)силаны  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_n\text{X}_{3-n}$  ( $\text{X} = \text{Hf}, \text{OR}$ ;  $n = 0-3$ ) являются универсальными бифункциональными реагентами [1, 2]. Большинство известных к настоящему времени  $\alpha$ -карбофункциональных силанов  $\text{YCH}_2\text{SiMe}_n\text{X}_{3-n}$  ( $\text{Y} = \text{OR}, \text{SR}, \text{NR}^1\text{R}^2, \text{RCOO}$ ) синтезированы с использованием реакций нуклеофильного замещения атома хлора хлорметильной группы. Поэтому повышенный интерес к развитию методов их синтеза не вызывает особого удивления. В начале 90-х годов был продемонстрирован эффективный лабораторный метод синтеза (хлорметил)силанов, основанный на реакции сочетания между хлорсиланами и (хлорметил)литием, получаемым *in situ* из бромхлорметана и *n*-бутиллития в тетрагидрофуране [3, 4]. Эта методология была успешно использована для получения силанов  $(\text{ClCH}_2)_n\text{SiR}_{4-n}$  ( $n = 2-4$ ), содержащих у атома кремния несколько хлорметильных групп (см., например [5, 6]). Однако (хлорметил)силаны, содержащие в одной молеку-

ле заместители X различной природы, очень мало изучены, мы нашли лишь несколько работ, описывающих их синтез. Диспропорционирование при комнатной температуре в течение 1–2 сут между  $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$  и  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$  (в соотношении 1:2) приводит к образованию  $\text{ClCH}_2\text{SiCl}(\text{OEt})_2$ , а между  $\text{ClCH}_2\text{SiMeCl}_2$  и  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}(\text{OEt})_2$  (в эквимолярном соотношении) приводит к образованию  $\text{ClCH}_2\text{SiCl}(\text{OEt})_2$  [Чернышев Е.А. и др., ЖОХ, 2001, т. 71, вып. 7.]. К сожалению, авторами не указаны физико-химические константы, выходы и степень чистоты полученных соединений. Расщепление связи C–O–C винилбутилового эфира (хлорметил)трихлорсиланом привело к получению дихлор(хлорметил)бутоксисилана [Басенко С.В. и др., ЖОХ, 2003, т. 73, вып. 7.]; метил(хлорметил)-изопропоксихлорсилан был синтезирован взаимодействием  $\text{ClCH}_2\text{SiMeCl}_2$  с изопропанолом в присутствии триэтиламина [7]. Органил(хлорметил)-алкоксихлорсиланы  $\text{ClCH}_2\text{SiR}^1\text{Cl}(\text{OR}^2)$  ( $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,

## Схема 1.



## Схема 2.



Ph, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; R<sup>2</sup> = Me, Et, *i*-Pr) были выделены с хорошими выходами (степень чистоты 86–96%) в результате взаимодействия спиртов с соответствующими органил(хлорметил)дихлорсиланами [8].

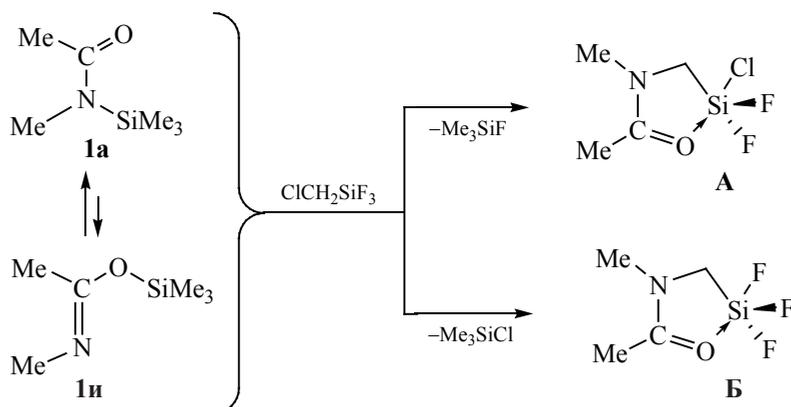
(Хлорметил)силаны, благодаря уникальному сочетанию двух функциональных групп (ClCH<sub>2</sub> и SiX) в молекуле, не только нашли широкое применение как синтоны в химии полимеров и гибридных материалов (см., например, [9–14]), но и обеспечили развитие синтетической и структурной химии (O–Si)-хелатных соединений гипервалентного кремния [см., например, [15–19)]. Проблема взаимодействия бифункциональных силанов XCH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>Y с O- и/или N-триметилсилилированными (TMC) лактамами и амидами карбоновых кислот уже почти полвека привлекает внимание химиков. К настоящему времени наиболее изучены соединения с координационным узлом XC<sub>3</sub>SiO, значительная их часть была синтезирована с использованием реакции пересилилирования O/N-TMC-амидов и родственных соединений хлор(хлорметил)диметилсиланом и последующих обменных реакций по связи Si–Cl. Среди (O–Si)-хелатов, содержащих у пентакоординированного атома кремния два или три атома галогена, наиболее изучены соединения с координационными узлами SiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и SiCOF<sub>3</sub>. N-Силилметилкарбоксамиды и родственные соединения, содержащие у пентакоординированного атома кремния заместители различной природы (например, атом галогена и алкоксигруппу) практически не изучены. Мы нашли единственную работу [7], в которой показано,

что метил(хлорметил)изопропоксихлорсилан реагирует с N-TMC-пергидро-2-азепиноном с образованием 1-[(метилизопропоксихлорсилан)метил]-пергидро-2-азепинона, а при взаимодействии избытка 1-(триметоксисилилметил)-2-пергидро-2-азепинона с ацетилхлоридом получен 1-[(метоксидихлорсилан)метил]пергидро-2-азепинон. Их строение изучено методами ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии, и на основании значений валентных колебаний карбонильной группы авторы делают вывод о пентакоординации атома кремния. Продолжая наши исследования в области (O–Si)-хелатных соединений пентакоординированного кремния мы изучили взаимодействие N-триметилсилил-N-метилацетамида **1** с бифункциональными (хлорметил)(алкокси)галогенсиланами ClCH<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub>(O*i*-Pr) (**2**), ClCH<sub>2</sub>SiMe(O*i*-Pr)Cl (**3**), ClCH<sub>2</sub>SiMe(O*t*-Bu)Cl (**4**).

(Хлорметил)дифтор(изопропокси)силан **2** был получен при диспропорционировании (хлорметил)-трифторсилана и (хлорметил)триизопропоксисилана (схема 1). По данным спектроскопии ЯМР, реакционная смесь содержит соединение **2**, исходные реагенты и ClCH<sub>2</sub>SiF(O*i*-Pr)<sub>2</sub>. Соединение **2** было выделено перегонкой на ректификационной колонке. Следует отметить, что при хранении силан **2** постепенно диспропорционирует с образованием исходных силанов.

**Взаимодействие (хлорметил)дифтор(изопропокси)силана **2** с амидом **1**.** При взаимодействии (хлорметил)дифтор(изопропокси)силана **2** с амидом **1** образуется единственный продукт –

Схема 3.



N-[(изопропоксидифторсилил)метил]-N-метилацетамид **5** (схема 2).

Реакцию проводили в среде гексана или хлороформа при комнатной температуре, через 6 ч после смешивания реагентов выход продукта реакции **5** составляет 60–69%. Изучение реакционной смеси методом спектроскопии ЯМР в среде дейтерохлороформа показало, что увеличение времени реакции или температуры реакционной смеси с целью повышения выхода приводит к уменьшению содержания целевого продукта и образованию неидентифицированных соединений. Следует также отметить, что при комнатной температуре в спектре ЯМР соединения **5** уже через сутки появляются сигналы неидентифицированных соединений, интенсивность которых увеличивается с течением времени. По-видимому, причиной этого являются реакции диспропорционирования у атома кремния. Согласно данным ЯМР, соединение **5**, запаянное в дегазированной ампуле, остается неизменным на протяжении длительного времени при хранении в сосуде Дьюара с жидким азотом.

Недавно мы показали, что при взаимодействии амида **1**, существующего в виде смеси amidного (**1a**) и имидатного (**1ii**) таутомеров, с силанами  $\text{ClCH}_2\text{SiF}_3$  и  $\text{ClCH}_2\text{SiMeF}_2$  протекают два независимых параллельных процесса: процесс пересилилирования и процесс алкилирования с образованием (O–Si)-хелатных N-силилметилированных амидов. Так, в результате взаимодействия соединения **1** с  $\text{ClCH}_2\text{SiF}_3$  образуются два (O–Si)-хелатных соеди-

нения с пентакоординированным атомом кремния: N-[[хлор(дифтор)силил]метил]-N-метилацетамид **A** и N-[[трифторилил]метил]-N-метилацетамид **B** (схема 3) [19]. Причина двух параллельно протекающих реакций между силаном  $\text{ClCH}_2\text{SiF}_3$  и N-триметилсилилацетамидом связана с уникальной природой каждого из реагентов: амбидентной реакционной способностью бифункциональных силанов вследствие наличия двух электрофильных центров в их молекулах и существованием амидо-имидатной таутомерии амида **1**.

Мониторинг реакции методом ИК спектроскопии показал, что в первоначальном спектре реакционной смеси амида **1** с силаном **2** в растворе дейтерохлороформа наблюдается только интенсивная полоса  $\nu(\text{C}=\text{O})$  амида **1a** при  $1626\text{ см}^{-1}$ . Затем появляется и увеличивается полоса поглощения  $\nu(\text{C}=\text{N})$   $1666\text{ см}^{-1}$  промежуточного имидата **5'** (схема 4) при снижении интенсивности полосы исходного амида. В итоге, в спектре непродолжительное время наблюдается только интенсивная полоса  $\nu(\text{C}=\text{N})$  имидата. Появление слабой полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при  $1610\text{ см}^{-1}$  характеризует образование конечного продукта **5** с внутримолекулярной связью  $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$ . С течением времени интенсивность полосы  $\nu(\text{C}=\text{N})$  уменьшается, а интенсивность полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  растет. В результате спектр раствора содержит интенсивную полосу  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при  $1610\text{ см}^{-1}$  и свидетельствует о завершении реакции с образованием ее продукта. Атом фтора занимает в этом соединении аксиальное положение, кото-

Схема 4.

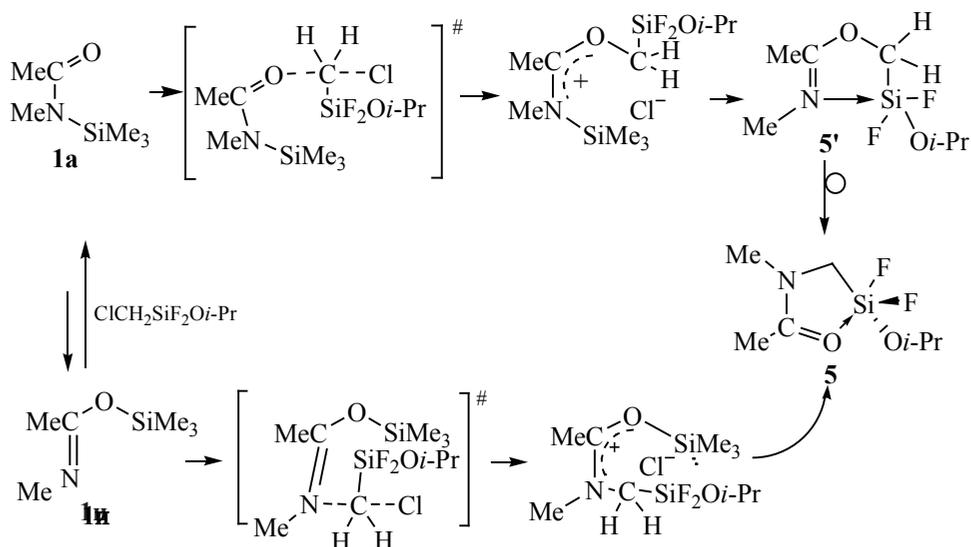
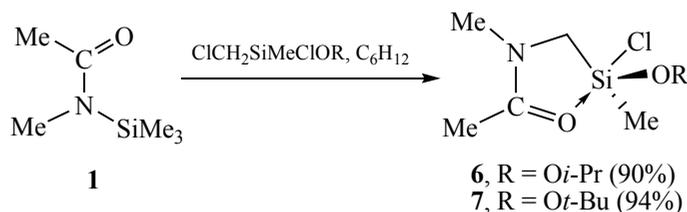


Схема 5.



рому в спектре твердого продукта соответствует интенсивная дублетная полоса  $\nu(\text{Si-F}_{ax})$  с максимумами при  $711, 692 \text{ см}^{-1}$ , смещенная к низким частотам относительно полосы  $\nu(\text{Si-F})$  при  $912 \text{ см}^{-1}$  в спектре силана **2**.

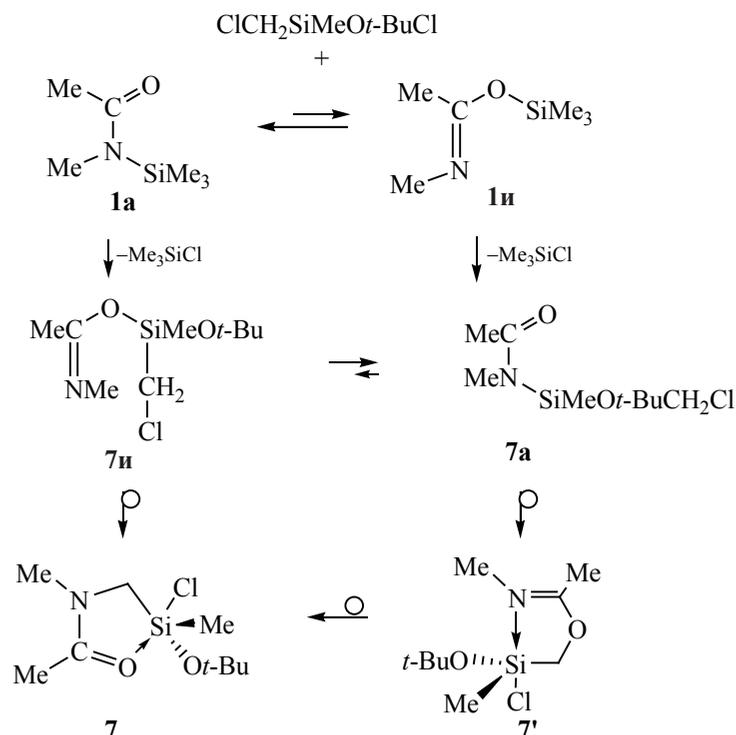
В спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  продукта реакции содержится единственный сигнал в виде триплета ( $-100.26 \text{ м. д.}$ ,  $J 223.9 \text{ Гц}$ ), а в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  присутствует сигнал  $\text{NCH}_2\text{Si}$ -группы также в виде триплета ( $35.03 \text{ м. д.}$ ,  $^2J 37.6 \text{ Гц}$ ), что свидетельствует о наличии  $\text{SiF}_2\text{R}$ -группы в молекуле. Следует также отметить, что уже через 2 ч после смешивания реагентов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной смеси присутствует сигнал силана  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (побочного продукта в реакции алкилирования) и отсутствуют сигналы силана  $\text{Me}_3\text{SiF}$  (побочного продукта в реакции пересилилирования). Эти факты свидетельствуют о том, что при взаимодействии

силана **2** с амидом **1** протекает только реакция О-и/или N-алкилирования. Предполагаемый механизм этой реакции приведен на схеме 4 и подробно обсуждался нами ранее на примере реакции между амидом **1** и  $\text{ClCH}_2\text{SiF}_3$  [19].

По-видимому, причина различия реакционной способности  $\text{ClCH}_2\text{SiF}_3$  и силана **2** связана с тем, что в результате замены атома фтора объемной изопропильной группой атака нуклеофилом протекает предпочтительно по атому углерода хлорметильной группой и приводит к образованию единственного продукта алкилирования **5**. Хорошо известно, что стерические эффекты оказывают существенное влияние на реакционную способность кремнийорганических соединений [20].

**Взаимодействие метил(хлорметил)алкоксилорсиланов **3** и **4** с амидом **1**.** Метил(хлорметил)алкоксилорсиланы **3** и **4** синтезировали по ме-

Схема 6.



тодике, предложенной в работе [7]. Метил(хлорметил)алкоксилорсиланы **3** и **4** реагируют с амидом **1** образуя соответствующие N-метил-N-[(метилалкоксилорсиллил)метил]-N-метилацетамиды **6** и **7** (схема 5).

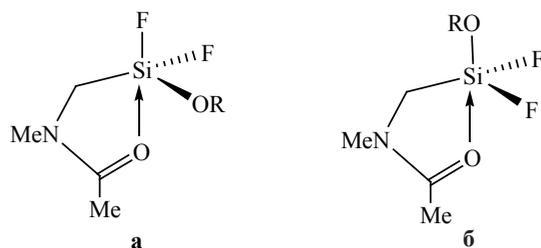
Соединения **6** и **7** выделены в виде светло-желтых масел с высоким выходом, их строение доказано методом спектроскопии ЯМР. Эти соединения легко гидролизуются влагой воздуха, образуя смесь силоксанов, на это указывает появление в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  нескольких сигналов в области между  $-1.00$  и  $10.00$  м. д. Как и в случае соединения **5**, при хранении соединений **6** и **7** при комнатной температуре протекают процессы диспропорционирования и уже через несколько дней изменяются спектральные характеристики. Соединения **6** и **7** стабильны в запаянных дегазированных ампулах при их хранении при температуре жидкого азота.

Изучение реакционной смеси силана **4** с амидом **1** методом спектроскопии ЯМР показал, что уже через 2 ч в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  отсутствуют сиг-

налы исходных соединений, присутствуют интенсивный сигнал  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  и сигналы интермедиатов реакции **7а**, **7и** и **7'**. Через 6 ч в спектрах ЯМР присутствуют только сигналы  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  и соединения **7**. Образование триметилхлорсилана однозначно свидетельствует о том, что протекает реакция пересилилирования, как и в случае других (хлорметил)хлорсиланов (см., например, [20, 21]). Ее возможный механизм представлен на схеме 6 (стадии комплексообразования и переходные состояния опущены), подробно этот механизм обсуждается на примере реакции  $\text{CH}_2\text{ClSiF}_3$  в работе [19].

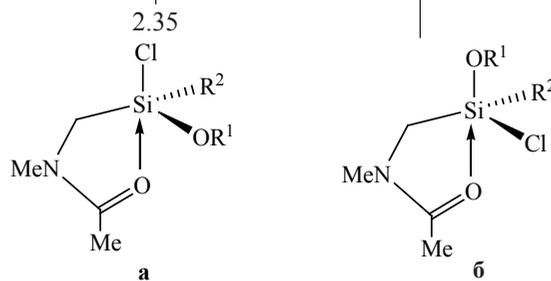
Мониторинг методом ИК спектроскопии реакции силана **4** с амидом **1** в растворе дейтерохлороформа показал, что при смешивании реагентов в спектре наблюдается интенсивная полоса  $\nu(\text{C=O})$  исходного амида **1** при  $1628\text{ см}^{-1}$ , содержащая плечи при  $1669$  и  $1610\text{ см}^{-1}$ . Высокочастотное плечо относится к колебанию  $\nu(\text{C=N})$  промежуточного имидата **7и** (схема 6), а низкочастотное к  $\nu(\text{C=O})$  конечного продукта **7** с внутримолекулярной коор-

**Таблица 1.** Значения полной  $E$  и относительной энергии  $\Delta E^\circ = E^\circ_a - E^\circ_b$ , длины связей аксиального фрагмента  $C=O \rightarrow Si$  и  $Si-X$  ( $X = F, Cl, OR$ ) согласно данным расчетов методом B3LYP/6-311++G(d,p)



**5a, б** ( $R = Oi-Pr$ ); **8a, б** ( $R = Ot-Bu$ )

Параметр	<b>5a</b>	<b>5б</b>	<b>8a</b>	<b>8б</b>
$d(O \rightarrow Si), \text{ \AA}$	2.043	2.155	2.065	2.223
$d(Si-F_{ax}), \text{ \AA}$	1.669		1.671	
$d(Si-OR_{ax}), \text{ \AA}$		1.668		1.660
$-E, \text{ ккал/моль}$	970.598013	970.593719	1009.922702	1009.918709
$\Delta E^\circ, \text{ ккал/моль}^a$		2.35		2.17



**7a, б** ( $R^1 = Ot-Bu, R^2 = Me$ ); **9a, б** ( $R^1 = Oi-Pr, R^2 = Cl$ )

Параметр	<b>9a</b>	<b>9б</b>	<b>7a</b>	<b>7б</b>
$d(O \rightarrow Si), \text{ \AA}$	2.066	2.219	2.383	3.603
$d(Si-Cl_{ax}), \text{ \AA}$	2.196		2.194	
$d(Si-OR_{ax}), \text{ \AA}$		1.668		1.641
$-E, \text{ ккал/моль}$	1691.265285	1691.261972	1310.252591	1310.251766
$\Delta E^\circ, \text{ ккал/моль}$		1.91		0.35

динационной связью  $C=O \rightarrow Si$ . Далее быстро происходит рост относительной интенсивности полосы конечного продукта **7**, при этом уменьшается интенсивность полосы  $\nu(C=O)$  исходного амида **1**. В спектре конечного продукта этой реакции присутствует только низкочастотная полоса  $\nu(C=O)$   $1607 \text{ cm}^{-1}$ .

К сожалению, мы не имели возможности для изучения структуры соединений **5–7** методом РСА, соединения выделены в виде масел. Дативная связь занимает аксиальное положение в координационном узле атома кремния, и в *транс*-положе-

нии к донорному атому расположен электроотрицательный лиганд (F, Cl, O). Апикофильность лиганда зависит от его электроотрицательности лиганда, стереоэлектронных эффектов и поляризуемости и, как правило, следует порядку:  $Cl, OCOR > F \sim SR > OR, NR_2 > Ar > Alk > H$  [22, 23], однако в литературе имеются и примеры нарушения этого порядка. Теоретическая оценка апикофильности как уходящей способности апикального заместителя в тригонально-бипирамидальных структурах фосфора и кремния используется при анализе реакций  $S_N2$  замещения [24–27]. При теоретическом исследовании соединений фосфора и

кремния в ряду заместителей F, Cl и H было показано, что в изомерах с однотипными экваториальными заместителями атомы хлора в аксиальном положении характеризуются более высокой апиикофильностью, чем аксиальные атомы фтора [24]. Изучение апиикофильности заместителей в ряду (O–Si)-хелатных соединений N-(силилметил)карбоксамидов и родственных соединений вызывает интерес и полученные результаты могут быть полезны при изучении их реакционной способности. В этой работе для изомеров N-метил-N-(силил)ацетамидов **5**, **7–9** с заместителями F, Cl, Oi-Pr и Ot-Bu при их различных комбинациях в аксиальном (*ax*) или экваториальном (*eq*) положениях относительно дативной связи C=O→Si нами выполнены квантово-химические расчеты на уровне B3LYP/6-311++G(d,p). Вычисления проводили с использованием программы Gaussian 09 [28] при полной оптимизации геометрии молекул и расчете колебательных частот. Принадлежность стационарных точек к энергетическим минимумам доказана положительными значениями гессиана, результаты приведены в табл. 1). Апиикофильность аксиального заместителя у более стабильных изомеров **5a**, **7a–9a** по отношению к изомерам **5b**, **7b–9b** определялась как разность энергий ( $\Delta E^\circ = E^\circ_a - E^\circ_b$ ) с учетом поправки на энергию нулевых колебаний, когда апиикальные (аксиальные) и экваториальные заместители меняются положениями.

Самое короткое расстояние O→Si 2.043 Å в ряду изомеров, соответствующее наиболее прочной внутримолекулярной дативной связи, образуется в изомере **5a**, где атомы фтора находятся в аксиальном и экваториальном положениях. Обмен атома фтора в апиикальном положении на группу Oi-Pr (изомер **5b**) приводит к удлинению дативной связи на 0.112 Å. Увеличение стерического объема алкоксильного заместителя в результате замены группы Oi-Pr на Ot-Bu, при прочих равных условиях, привело к удлинению дативной связи O→Si как в изомере **8a**, так и в изомере **8b** по сравнению с соответствующими изомерами соединения **5**. Длина дативной связи O→Si в соединении **9** с координационным узлом Cl<sub>2</sub>(*i*-PrO)CSiO увеличивается для каждого изомера по сравнению с подобными изомерами соединения **5** с координационным узлом F<sub>2</sub>(*i*-PrO)CSiO. Однако замена атомов фтора на атомы хлора не влияет на длину свя-

зи Si–Oi–Pr в изомерах **5b** и **9b**. Замещение одного из атомов хлора в экваториальном положении на метильную группу [соединение **7**, координационный узел ClMe(*i*-PrO)CSiO] приводит к значительному увеличению расстояния O→Si до 2.383 Å в изомере **7a**. У изомера **7b** расстояние между карбонильным атомам кислорода и атомом кремния становится близким к сумме их ван-дер-ваальсовых радиусов (3.62 Å [29]) и составляет 3.603 Å, что свидетельствует об отсутствии дативного связывания.

Согласно значениям относительной энергии  $\Delta E^\circ$  наибольшая апиикофильность 2.35 ккал/моль присуща атому фтора в соединении **5**, его апиикофильность в соединении **8** понижается до 2.17 ккал/моль вследствие увеличения стерического объема алкоксильного заместителя (при прочих равных условиях). Апиикофильность атома хлора ниже, чем апиикофильность атома фтора и в соединении **9** составляет 1.91 ккал/моль. Изменение экваториального окружения путем замены атома хлора на метильную группу и увеличение стерического объема алкоксильного заместителя путем замены Oi-Pr на Ot-Bu (соединение **7**) приводит к резкому понижению апиикофильности атома хлора до 0.35 ккал/моль.

Апиикофильность алкоксильных заместителей в соединениях **5**, **7–9** представляет собой значение относительной энергии с обратным знаком ( $-\Delta E^\circ$ ). Отсюда следует, что в этом ряду наибольшей апиикофильностью характеризуется заместитель Ot-Bu в соединении **7**, а наименьшей – Oi-Pr в соединении **5**. Следует отметить, что в изученных соединениях апиикофильность как атомов F и Cl так и алкоксильного заместителя зависит от природы экваториальных заместителей у атома кремния, причем наряду с их электроотрицательностью определенное влияние могут оказывать стерические факторы.

В заключение отметим, что синтезированные нами (O–Si)-хелатные N-(силилметил)ацетамиды, содержащие у атома кремния заместители различной природы потенциально пригодны в качестве полифункциональных синтонов в синтетической органической химии и химии материалов. Полученные результаты показали, что в отличие от известных в литературе данных для межмолекулярных комплексов кремния [26], апиикофильность атома фтора выше апиикофильности атома хлора в

изоструктурных (O–Si)-хелатных N-(силилметил)-ацетамидах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  записаны на спектрометре Bruker DPX 400 (400.13, 100.61 и 79.5 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$  с использованием ГМДС или циклогексана в качестве внутреннего стандарта. ИК спектры записаны на приборе FT-IR Varian 3100.

Все экспериментальные процедуры проводили в атмосфере сухого аргона. Коммерчески доступные (хлорметил)трихлорсилан, метил(хлорметил)дихлорсилан, эфираг трехфтористого бора перед применением очищали перегонкой. *трет*-Бутанол и изопропанол перегоняли и выдерживали 2 сут над молекулярными ситами 4Å. Растворители, подготовленные с применением стандартных методик [30], хранили над молекулярными ситами 4Å.

#### (Хлорметил)дифтор(изопропокси)силан (2).

В тщательно высушенную и продутую сухим аргоном ампулу помещали 12.75 г (50 ммоль) (хлорметил)триизопропоксисилана. Ампулу охлаждали до 0°C и добавляли 14.8 г (~110 ммоль, 10% избыток) (хлорметил)трифторсилана. Ампулу тщательно дегазировали и запаивали. Ампулу выдерживали при комнатной температуре в течение 15 сут, затем охлаждали и вскрывали. Перегонкой на ректификационной колонке выделяли продукт с т. кип. 88–90°C. Выход 14.67 г (56%),  $n_D^{20}$  1.4328. ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 584, 686, 735, 824, 912, 1091, 1142, 1207, 1328, 1391, 1456, 1658, 2940, 2978, 3307. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.11 д (6H,  $\text{Me}_2\text{C}$ ,  $^3J$  6.2 Гц), 2.88 т (2H,  $\text{ClCH}_2\text{Si}$ ,  $^3J$  7.5 Гц), 4.32 квинтет (1H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J$  6.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 20.27 т ( $\text{ClCH}_2\text{Si}$ ,  $^2J$  29.8 Гц), 24.35 ( $\text{Me}_2\text{C}$ ), 64.78 ( $\text{Me}_2\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$ ,  $\delta_{\text{Si}}$ , м. д.: –67.96 т ( $J$  266.9 Гц). Найдено, %: С 27.92; Н 5.58.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ClF}_2\text{OSi}$ . Вычислено, %: С 27.51; Н 5.19.

**Метил(хлорметил)изопропоксихлорсилан (3).** К раствору метил(хлорметил)дихлорсилана (16.4 г, 100 ммоль) и триэтиламина (11.1 г, 100 ммоль) в диэтиловом эфире (200 мл) при 5°C был добавляли по каплям раствор изопропанола (6.00 г, 100 ммоль) в 50 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали при комнатной

температуре в течение 19 ч. Осадок гидрохлорида триэтиламина отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром, который объединяли с фильтратом. Растворитель удаляли в вакууме. Перегонкой в вакууме выделяли продукт с т. кип. 147–151°C. Выход 13.48 г (72%),  $n_D^{20}$  1.4212. ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 630, 700, 740, 800, 890, 1040, 1120, 1160, 1258, 1370, 1450, 2884, 2922, 2965. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.57 с (3H, Me), 1.23 д (6H,  $\text{Me}_2\text{C}$ ,  $^3J$  6.1 Гц), 2.87 д (1H,  $\text{SiCH}_A\text{Cl}$ ,  $^2J_{\text{AB}}$  14.3 Гц), 2.96 д (1H,  $\text{SiCH}_B\text{Cl}$ ,  $^2J_{\text{AB}}$  14.3 Гц), 4.29 квинтет (1H,  $\text{Me}_2\text{CH}$ ,  $^3J$  6.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: –0.87 (MeSi), 25.54 ( $\text{ClCH}_2$ ), 28.19 ( $\text{Me}_2\text{C}$ ), 67.51 ( $\text{Me}_2\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$ :  $\delta_{\text{Si}}$  –0.48 м. д. Найдено, %: С 32.49; Н 6.89.  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{OSi}$ . Вычислено, %: С 32.09; Н 6.46.

**Метил(хлорметил)-трет-бутоксид(хлор)силан (4)** получали аналогично. Выход 15.25 г (75.8 ммоль, 85%), т. кип. 43°C (2 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.4274. ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 474, 495, 614, 637, 658, 686, 733, 797, 812, 842, 910, 1031, 1072, 1190, 1244, 1262, 1368, 1393, 1469, 2876, 2906, 2935, 2979. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.57 с (3H, Me), 1.35 с (9H,  $\text{Me}_3\text{C}$ ), 2.83 д (1H,  $\text{SiCH}_A\text{Cl}$ ,  $^2J_{\text{AB}}$  14.3 Гц), 2.91 д (1H,  $\text{SiCH}_B\text{Cl}$ ,  $^2J_{\text{AB}}$  14.3 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 1.06 (MeSi), 30.73 ( $\text{ClCH}_2$ ), 31.44 и 31.80 ( $\text{Me}_3\text{C}$ ), 76.06 ( $\text{Me}_3\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$ :  $\delta_{\text{Si}}$  –7.58 м. д. Найдено, %: С 36.05; Н 6.93.  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{OSi}$ . Вычислено, %: С 35.82; Н 7.03.

**N-Метил-N-[(изопропоксидифторсилил)метил]ацетамид (5).** К раствору N-метил-N-ТМС-ацетамида (1.45 г, 10 ммоль) в 30 мл гексана при перемешивании прибавляли раствор силана 2 (1.75 г, 10 ммоль) в 30 мл гексана. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре 24 ч. Образуется масляный слой. Растворитель декантировали, остаток промывали смесью этилацетат–диэтиловый эфир (1:1, 2×3 мл) и вакуумировали до постоянной массы. Выход 1.46 г (69%), белый порошок, т. разл. >100°C. ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 476, 496, 610, 645, 676, 704, 762, 787, 858, 892, 919, 994, 1043, 1122, 1151, 1174, 1228, 1255, 1370, 1424, 1527, 1609, 1661, 2852, 2929, 2975, 3465, 3619. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.19 д (6H,  $\text{Me}_2\text{C}$ ,  $^3J$  6.1 Гц), 2.24 с [3H,  $\text{MeC(O)}$ ], 2.48 с (2H,  $\text{NCH}_2\text{Si}$ ), 3.17 с (3H, MeN), 4.35 квинтет (1H,  $\text{CHMe}_2$ ,  $^3J$  6.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 16.55 [ $\text{MeC(O)}$ ], 25.21 ( $\text{Me}_2\text{C}$ ), 35.03 т ( $\text{NCH}_2\text{Si}$ ,  $^2J$

37.6 Гц), 36.82 (MeN), 65.58 (Me<sub>2</sub>C), 173.34 (C=O). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si, δ<sub>Si</sub>, м. д.: -100.26 τ (J223.9). Найдено, %: С 39.55; Н 7.02, N 6.74. C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>F<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>Si. Вычислено, %: С 39.79; Н 7.16; N 6.63.

**N-Метил-N-[(метилизопропоксихлорсил)метил]ацетамид (6)** получали аналогично. Выход 90%, желтоватое масло. ИК спектр (тонкий слой), ν, см<sup>-1</sup>: 433, 468, 531, 608, 636, 647, 710, 780, 790, 857, 912, 1008, 1058, 1148, 1190, 1256, 1366, 1409, 1524, 1573, 1607, 1636, 1682, 2823, 2974. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 0.52 с (3H, Me), 1.16 д (6H, Me<sub>2</sub>C, <sup>3</sup>J 6.1 Гц), 2.27 с [3H, MeC(O)], 2.73 с (2H, NCH<sub>2</sub>Si), 3.22 с (3H, MeN), 4.41 квинтет (1H, Me<sub>2</sub>CH, <sup>3</sup>J 6.1 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 6.34 (MeSi), 16.28 [MeC(O)], 24.61 (Me<sub>2</sub>C), 36.48 (NCH<sub>2</sub>Si), 42.63 (MeN), 65.06 (Me<sub>2</sub>C), 172.96 (C=O). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si: δ<sub>Si</sub> -19.09 м. д. Найдено, %: С 43.15; Н 8.37; N 6.04. C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>2</sub>Si. Вычислено, %: С 42.94; Н 8.11; N 6.26.

**N-Метил-N-[(метил(трет-бутокси)хлорсил)метил]ацетамид (7)** получали аналогично. Выход 94%, желтоватое масло. ИК спектр (тонкий слой), ν, см<sup>-1</sup>: 433, 468, 531, 608, 636, 647, 710, 780, 790, 857, 912, 1008, 1058, 1148, 1190, 1256, 1366, 1409, 1524, 1573, 1607, 1636, 1682, 2823, 2974. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 0.43 с (3H, Me), 1.30 с (9H, Me<sub>3</sub>C), 2.26 с [3H, MeC(O)], 2.82 с (2H, NCH<sub>2</sub>Si), 3.21 с (3H, MeN). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 2.55 (MeSi), 20.30 [MeC(O)], 31.33 (Me<sub>3</sub>C), 36.83 (NCH<sub>2</sub>Si), 42.83 (MeN), 71.29 (Me<sub>3</sub>C), 172.92 (C=O). Спектр ЯМР Si: δ<sub>Si</sub> -16.84 м. д. Найдено, %: С 45.86; Н 8.67; N 6.11. C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>2</sub>Si. Вычислено, %: С 45.46; Н 8.48; N 5.89.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лазарева Наталья Федоровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0877-9656>

Чипанина Нина Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6073-1786>

Ознобихина Лариса Петровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0499-4842>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием аналитического оборудования Байкальского центра коллективного пользования СО РАН.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 12 2021

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. George P.D., Prober M., Elliott J.R. // Chem. Rev. 1956. Vol. 56. N 6. P. 1065. doi 10.1021/cr50012a001
2. Lawrence N.J. In: Science of Synthesis / Ed. I. Fleming. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2002. Vol. 4. P. 579.
3. Kobayashi T., Pannell K.H. // Organometallics. 1990. Vol. 9. N 8. P. 2201. doi 10.1021/om00158a012
4. Kobayashi T., Pannell K.H. // Organometallics. 1991. Vol. 10. N 6. P. 1960. doi 10.1021/om00052a049
5. Daiss J.O., Barth K.A., Burschka C., Hey P., Reiner Ilg., Klemm K., Richter I., Wagner S.A., Tacke R. // Organometallics. 2004. Vol. 23. N 22. P. 5193. doi 10.1021/om040086v
6. Troegel D., Lippert W.P., Möller F., Burschka C., Tacke R. // J. Organomet. Chem. 2010. Vol. 695. N 12–13. P. 1700. doi 10.1016/j.jorganchem.2010.03.024
7. Шипов А.Г., Крамарова Е.П., Артамкина О.Б., Овчинников Ю.Е., Бауков Ю.И. // ЖОХ. 1997. Т. 67. № 10. С. 1680; Shipov A.G., Kramarova E.P., Artamkina O.B., Ovchinnikov Yu.E., Baukov Yu.I. // Russ. J. Gen. Chem. 1997. Vol. 67. N 10. P. 1580.
8. Shen Q.H., Iterrante L.V. // J. Polym. Sci. (A). 1997. Vol. 35. N 15. P. 3193. doi 10.1002/(SICI)1099-0518(19971115)35:15<3193::AID-POLA12>3.0.CO;2-6
9. Jin Y., Pu Q., Fan H. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. Vol. 7. N 14. P. 7552. doi 10.1021/am5088743
10. Li J., Du M., Zhao Z., Liu H. // Macromolecules. 2016. Vol. 49. N 2. P. 445. doi 10.1021/acs.macromol.5b02142
11. Zhiltsov A.S., Boldyrev K.L., Gorbatshevitch O.B., Kazakova V.V., Demchenko N.V., Cherkaev G.V., Muzafarov A.M. // Silicon. 2015. Vol. 7. N 2. P. 165. doi 10.1007/s12633-014-9229-8
12. Kimura T., Shimizu T., Kanamori K., Maeno A., Kaji H., Nakanishi K. // Langmuir. 2017. Vol. 33. N 48. P.13841. doi 10.1021/acs.langmuir.7b03013
13. Lazar M.M., Varganici C.-D., Cazacu M., Dragan E.S. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. Vol. 133. N 37. 43942. doi 10.1002/APP.43942
14. Liu J., Kigure M., Okawa R., Takeda N., Unno M., Ouali A. // Dalton Trans. 2021. Vol. 50. N 10. P. 3473. doi 10.1039/d1dt00042j
15. Воронков М.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 12. С. 2664; Voronkov M.G. // Russ. Chem. Bull. 1991. Vol. 40. N 12. P. 2319. doi 10.1007/BF00959700
16. Chuit C., Corriu R.J.P., Reye C., Young J.C. // Chem. Rev. 1993. Vol. 93. N 4. P. 1371. doi 10.1021/cr00020a003

17. Воронков М.Г., Пестунович В.А., Бауков Ю.И. // *Металлоорг. хим.* 1991. Т. 4. № 6. С. 1210.
18. Негребецкий В.В., Бауков Ю.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1997. № 11. С. 1807; *Negrebetsky V.V., Baukov Yu.I.* // *Russ. Chem. Bull.* 1997. Vol. 46. N. 11. P. 1807. doi 10.1007/BF02503766
19. Lazareva N.F., Chipanina N.N., Oznobikhina L.P., Shainyan B.A. // *J. Organomet. Chem.* 2018. Vol. 876. P. 66. doi 10.1016/j.jorganchem.2018.09.007
20. Kalikhman I.D., Albanov A.I., Bannikova O.B., Belousova L.I., Voronkov M.G., Pestunovich V.A., Shipov A.G., Kramarova E.P., Baukov Yu. I. // *J. Organomet. Chem.* 1989. Vol. 361. N 2. P. 147. doi 10.1016/0022-328X(89)85379-3
21. Lazareva N.F., Chipanina N.N., Oznobikhina L.P., Shainyan B.A. // *J. Organomet. Chem.* 2016. Vol. 824. P. 48. doi 10.1016/j.jorganchem.2016.09.028
22. Corriu R.J.P., Kpton A., Poirier M., Royo G., De Saxce A., Young J.C. // *J. Organomet. Chem.* 1990. Vol. 395. N. 1. P 1. doi 10.1016/0022-328X(90)85258-Z
23. Corriu R.J.P., Poirier M., Royo G. // *J. Organomet. Chem.* 1982. Vol. 233. N 2. P. 165. doi 10.1016/S0022-328X(00)82695-9
24. Deiters J.A., Holmes R.R., Holmes J.N. // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. Vol. 110. N 23. P.7672. doi 10.1021/ja00231a015
25. Wladkowski B.D., Krauss M., Stevens W.J. // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. N 13. P. 4490. doi 10.1021/j100013a019
26. Leiding J., Woon D.E., Dunning T.H. // *Theor. Chem. Acc.* 2014. Vol. 133. N 2. P.1428. doi 10.1007/s00214-013-1428-7
27. Liang J., Wang Y., Liu L. // *J. Chin. Chem. Soc.* 2018. Vol. 65. N 10. P. 1179. doi 10.1002/jccs.201700421
28. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09, Revision E.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
29. Bondi A. // *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68. N 3. P. 441. doi 10.1021/j100785a001
30. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. *Purification of Laboratory Chemicals.* Butterworth-Heinemann: Elsevier, 2009. 752 p.

## (Chloromethyl)alkoxyhalogenosilanes in Reaction with *N*-Trimethylsilyl-*N*-methylacetamide

N. F. Lazareva\*, N. N. Chipanina, A. S. Soldatenko, and L. P. Oznobikhina

*Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*

\*e-mail: nataly\_lazareva@irioch.irk.ru

Received August 31, 2021; revised August 31, 2021; accepted September 18, 2021

The reaction of *N*-trimethylsilyl-*N*-methylacetamide with polyfunctional silanes, namely methyl(chloromethyl)alkoxychlorosilanes and (chloromethyl)difluoro(isopropoxy)silane, was studied. Structure of the synthesized (O–Si)-chelates was studied by the quantum chemistry methods. Data on the apicophilicity of fluorine and chlorine atoms in these compounds were obtained.

**Keywords:** methyl(chloromethyl)alkoxychlorosilanes, (chloromethyl)difluoro(isopropoxy)silane, *N*-trimethylsilyl-*N*-methylacetamide, apicophilicity

## N,N'-БИС(СИЛИЛМЕТИЛ)АЗОДИКАРБОКСАМИДЫ

© 2021 г. Н. Ф. Лазарева\*, И. М. Лазарев

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,  
ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия  
\*e-mail: nataly\_lazareva@irioch.irk.ru

Поступило в Редакцию 20 августа 2021 г.

После доработки 20 августа 2021 г.

Принято к печати 3 сентября 2021 г.

Взаимодействием диизопропилазодикарбоксилата с  $\alpha$ -силиламинами  $\text{MeNHCH}_2\text{SiMe}_n(\text{OMe})_{3-n}$  ( $n = 0-2$ ) синтезированы первые представители кремнийсодержащих азодикарбоксамидов – N,N'-бис(силилметил)-азодикарбоксамиды.

**Ключевые слова:** диизопропилазодикарбоксилат, N,N'-бис(силилметил)азодикарбоксамиды,  $\alpha$ -силиламины

**DOI:** 10.31857/S0044460X21120088

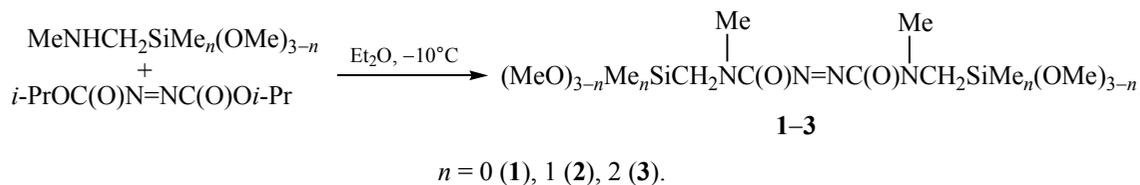
В последние годы отмечается значительный рост числа публикаций, посвященных исследованию реакционной способности азодикарбоксилатов и азодикарбоксамидов (см., например, [1–3]). В карбоксамиде азогруппа  $-\text{N}=\text{N}-$  при облучении светом способна вызывать структурную перестройку молекулы, а наличие амидной группы  $\text{C}(\text{O})\text{N}$  обеспечивает способность к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей [2, 3]. Для азодикарбоксамидов, в отличие от производных азобензола, процесс *цис/транс*-фотоизомеризации не наблюдается. Методами квантовой химии и ИК спектроскопии с разрешением по времени показано, что конформационные изменения в молекулах азодикарбоксамидов происходят по механизму педального типа [4]. Их способность к образованию координационных связей связана с наличием нескольких функциональных групп в молекулах, что используется для синтеза различных комплексов [5–7]. Азодикарбоксамиды нашли широкое применение в органическом синтезе [7–13].

Азодикарбоксамиды являются интересными объектами для исследователей в области медицинской химии, так как проявляют широкий спектр биоло-

гической активности [14–19]. Азодикарбоксамиды, содержащие в составе изотоп  $^{18}\text{F}$ , потенциально пригодны как радиоактивные метки-трассеры в позитронно-эмиссионной томографии [20, 21]. Удивительно, но азодикарбоксамиды были выделены из грибов [22]. Так, из гриба *Lyophyllum shimeji* был выделен лиофиллин, обладающий антибиотической [22] и тератогенной [23] активностью. Из гриба *Lycoperdon pyriforme* были выделены 2-(4-гидроксифенил)- и 2-(4-метоксифенил)диазендикарбоксамиды, проявляющие нематотическую активность в отношении паразитической нематоды *Meloidogyne incognita* [22].

Введение силильной группы в молекулу приводит к изменению стереоэлектронного строения и, как следствие, к изменению физико-химических свойств и реакционной способности соединения. Возможность путем модификации природы заместителей у атома кремния варьировать гидролитическую стабильность кремнийсодержащих соединений открывает широкие перспективы их применения в синтетической химии, химии материалов и фармакологии. Однако кремнийсодержащие азодикарбоксамиды остаются до сих пор

## Схема 1.



почти неизученными. Мы нашли лишь несколько патентов, описывающих получение N,N'-бис[(триэтоксисилил)пропил]азодикарбоксамидов на основе реакций (силилалкил)аминов и азодикарбоксилатов [23–25]. Как правило, авторы использовали коммерчески доступный  $\gamma$ -(амино)пропилтриэтоксисилан, однако в патентах отсутствуют сведения, подтверждающие строение полученных соединений. Цель данной работы состояла в разработке метода синтеза N,N'-бис(силилметил)азодикарбоксамидов и получении данных о их реакционной способности.

Диизопропилазодикарбоксилат реагирует с  $\alpha$ -силиламинами в среде диэтилового эфира при охлаждении, образуя соответствующие N,N'-бис(силилметил)азодикарбоксамиды **1–3** с выходами 54–68% (схема 1). Строение синтезированных соединений доказано методами ИК и мультитядерной спектроскопии ЯМР.

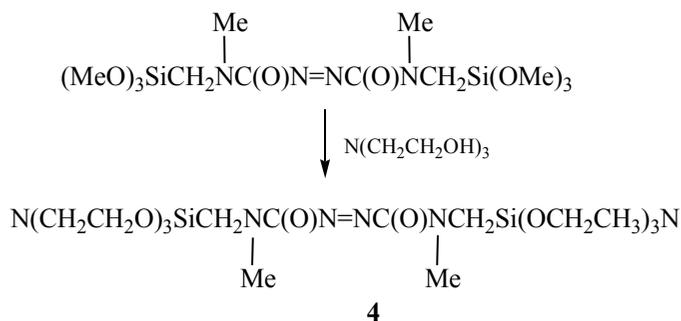
На примере реакции N-метил-N-[(триметоксисилил)метил]амин с диизопропилазодикарбоксилатом получены данные о влиянии соотношения реагентов, растворителя и температуры на выход

соединения **1** (табл. 1). Полученные результаты показали, что повышение полярности растворителя и понижение температуры до  $-10^\circ\text{C}$  привело к повышению выхода целевого продукта. Однако дальнейшее понижение температуры не приводит к увеличению выхода. Применение избытка кремнийорганического амина, при прочих равных условиях, способствует повышению выхода соединения **1** (см. оп. № 10). Следует отметить, что реакция экзотермична, в отсутствие растворителя или в концентрированных растворах выход целевых продуктов понижается. По-видимому, невысокий выход продуктов связан с протеканием побочных реакций и образованием неидентифицированных смолообразных продуктов. Возможно протекание и фотохимического разложение под действием дневного света, так, для органических азодикарбоксамидов методом ЭПР доказано образование радикалов при фотоиницировании [26]. Следует отметить, что при хранении соединений **1–3** разлагаются. К сожалению, нам не удалось идентифицировать образующиеся продукты. Однако спектры соединений **1–3** не изменяются при

**Таблица 1.** Влияние соотношения реагентов, растворителя и температуры на выход соединения **1**

№ опыта	Диизопропилазодикарбоксилат:амин	Растворитель	$T$ , °C	Выход, %
1	1:2	Пентан	5	18
2	1:2	Пентан	-10	32
3	1:2	Пентан	-70	34
4	1:2	ТГФ	5	27
5	1:2	ТГФ	-10	42
6	1:2	ТГФ	-70	43
7	1:2	Et <sub>2</sub> O	5	31
8	1:2	Et <sub>2</sub> O	-10	46
9	1:2	Et <sub>2</sub> O	-70	45
10	1:3	Et <sub>2</sub> O	-10	54

Схема 2.



хранении образцов в течение 2 недель в дегазированных ампулах в темновых условиях при низкой температуре.

Обработка соединения **1** триэтаноломином приводит к образованию соответствующего N,N'-бис-(силатранилметил)азокарбоксамид **4** (схема 2). Его строение подтверждено методами мультителлерной спектроскопии ЯМР, химический сдвиг атома кремния в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $-79.68$  м. д.) находится в интервале значений, типичных для силатранов.

Однако попытка синтезировать (O–Si)-хелатные N,N'-бис(фторсилилметил)азокарбоксамиды с пентакоординированным атомом кремния окончилась неудачей. При взаимодействии соединений **1–3** с эфиром трехфтористого бора были получены смолообразные продукты, выделить из которых индивидуальные соединения не удалось.

Таким образом, разработан удобный метод синтеза ранее неизвестных N,N'-бис-(силилметил)-азодикарбоксамидов на основе реакции диизопропилазодикарбоксилата с  $\alpha$ -силиламинами.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  записаны на спектрометре Bruker DPX 400 (400.13, 100.61 и 79.5 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$  с использованием ГМДС или циклогексана в качестве внутреннего стандарта. ИК спектры записаны на приборе FT-IR Varian 3100 в тонком слое. Все экспериментальные процедуры проводили в атмосфере сухого аргона, следы влаги приводят к резкому понижению выхода целевых продуктов. Растворители,

подготовленные с применением стандартных методик [27] хранили над молекулярными ситами  $4\text{\AA}$ .

#### Общая методика синтеза соединений **1–3**.

Раствор диизопропилазодикарбоксилата 1.01 г (5 ммоль) в 25 мл диэтилового эфира охлаждали до  $-10^\circ\text{C}$  и при интенсивном перемешивании медленно, поддерживая эту температуру в интервале  $\pm 2^\circ\text{C}$ , прибавляли по каплям раствор соответствующего амина (15 ммоль) в 30 мл диэтилового эфира. По окончании добавления амина реакционную смесь выдерживали 5 ч при  $-10^\circ\text{C}$ , затем медленно доводили до комнатной температуры и оставляли на ночь. Растворитель декантировали, остаток промывали диэтиловым эфиром ( $2 \times 10$  мл). Остаток сушили в вакууме до постоянной массы.

**N,N'-Бис[(триметоксисилил)метил]азокарбоксамид (1).** Выход 1.11 г (54%), вязкое масло вишневого цвета. ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1100 (Si–OC), 1715 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 2.15 с (4H, NCH<sub>2</sub>Si), 2.45 с (6H, N-Me), 3.60 с (18H, OMe). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 35.13 (NMe), 40.42 (NCH<sub>2</sub>Si), 50.30 (OMe), 156.58 (C=O). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$ :  $\delta_{\text{Si}}$   $-47.99$  м. д. Найдено, %: C 35.41; H 6.98; N 13.26.  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_8\text{Si}_2$ . Вычислено, %: C 34.94; H 6.84; N 13.58.

**N,N'-Бис[(метилдиметоксисилил)метил]азокарбоксамид (2).** Выход 1.22 г (64%), вязкое масло вишневого цвета. ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1100 (Si–OC), 1720 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.12 с (6H, MeSi) 2.21 с (4H, NCH<sub>2</sub>Si), 2.56 с (6H, N-Me), 3.62 с (12H, OMe). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.:  $-4.42$  (MeSi), 41.18 (NCH<sub>2</sub>Si), 41.69 (NMe), 50.72 (OMe), 156.48 (C=O). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$ :  $\delta_{\text{Si}}$   $-5.92$  м. д. Найдено, %: C 37.62; H 6.98; N

14.83.  $C_{12}H_{28}N_4O_6Si_2$ . Вычислено, %: С 37.87; Н 7.42; N 14.72.

**N,N'-Бис[(диметилметоксисилил)метил]-азокарбоксамид (3).** Выход 1.18 г (68%), вязкое масло вишневого цвета. ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1100 (Si–OС), 1725 (C=O). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.18 с (12H, MeSi) 2.27 с (4H, NCH<sub>2</sub>Si), 2.59 с (6H, NMe), 3.56 с (6H, OMe). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$ , м. д.: –2.18 (MeSi), 41.08 (NCH<sub>2</sub>Si), 42.32 (NMe), 50.48 (OMe), 156.46 (C=O). Спектр ЯМР  $^{29}Si$ :  $\delta_{Si}$  12.73 м. д. Найдено, %: С 41.72; Н 8.54; N 15.89.  $C_{12}H_{28}N_4O_4Si_2$ . Вычислено, %: С 41.35; Н 8.10; N 16.07.

**N,N'-Бис(силатранилметил)азокарбоксамид (4).** К смеси N,N'-бис[(триметоксисилил)метил]-азокарбоксамид (0.22 г, 5 ммоль) и триэтанолamina (0.75 г, 5 ммоль) при энергичном перемешивании добавляли 1 каплю 10%-ного раствора метилата натрия в метаноле. После гомогенизации реакционной смеси метанол удаляли в вакууме, остаток промывали бензолом (2×5 мл) и сушили до постоянной массы в вакууме. Выход 2.25 г (90%), стеклообразное вещество. ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1120 (Si–OС), 1695 (C=O). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 1.84 с (4H, NCH<sub>2</sub>Si), 2.89 с (6H, NMe), 2.87 т (12H, NCH<sub>2</sub>,  $^3J$  5.8 Гц), 3.78 т (12H, OCH<sub>2</sub>,  $^3J$  5.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$ , м. д.: 40.87 (NCH<sub>2</sub>Si), 43.91 (NMe), 49.12 (NCH<sub>2</sub>), 56.58 (OCH<sub>2</sub>), 155.73 (C=O). Спектр ЯМР  $^{29}Si$ :  $\delta_{Si}$  –79.68 м. д. Найдено, %: С 41.90; Н 6.72; N 15.98.  $C_{18}H_{34}N_6O_8Si_2$ . Вычислено, %: С 41.68; Н 6.61; N 16.20.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лазарева Наталья Федоровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0877-9656>

Лазарев Игорь Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8946-6792>

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00143) с использованием аналитического оборудования Байкальского центра коллективного пользования СО РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhu C., Chen P., Zhu R., Lin Z., Wu W., Jiang H. // Chem. Commun. 2017. Vol. 53. N 18. P. 267. doi 10.1039/c6cc10187a
2. Berna J., Alajari M., Orenes R.-A. // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. N 31. P. 10741. doi 10.1021/ja101151t
3. Bern J., Alajarin M., Marin-Rodriguez C., Franco-Pujante C. // Chem. Sci. 2012. Vol. 3. N 7. P. 2314. doi 10.1039/c2sc20488f
4. Amirjalayer S., Martinez-Cuevza A., Bern J., Woutersen S., Buma W.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. Vol. 57. N 7. P. 1792. doi 10.1002/anie.201709666
5. Sommer M.G., Marinova S., Krafft M.J., Urankar D., Schweinfurth D., Bubrin M., Košmrlj J., Sarkarm B. // Organometallics. 2016. Vol. 35. N 17. P. 2840. doi 10.1021/acs.organomet.6b00424
6. Klein J., Beerhues J., Schweinfurth D., van der Meer, M., Gazvoda M., Lahiri G.K., Košmrlj J., Sarkar B. // Chem. Eur. J. 2018. Vol. 24. N 68. P. 18020. doi 10.1002/chem.201803606
7. Urankar D., Pevec A., Košmrlj J. // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. N 12. P. 1921. doi 10.1002/ejic.201001051
8. Ksošmrlj M., Kočevan M., Polanc S. // Synlett. 2009. N 14. P. 2217. doi 10.1055/s-0029-1217553
9. Saunthwal R.K., Cornall M.T., Abrams R., Ward J.W., Clayden J. // Chem. Sci. 2019. Vol. 10. N 11. P. 3408. doi 10.1039/c8sc05263h
10. Lenarsic R., Kočevan M., Polanc S. // J. Org. Chem. 1999. Vol. 64. N 7. P. 2558. doi 10.1021/jo9821170
11. Escobar M.A., Valderrama M., Daniliuc C.D., Rojas R.S. // J. Braz. Chem. Soc. 2016. Vol. 27. N 1. P. 194. doi 10.1039/C5QO00016E
12. Hirose D., Gazvoda M., Košmrlj J., Taniguchi T. // J. Org. Chem. 2018. Vol. 83. N 8. P. 4712. doi 10.1021/acs.joc.8b00486
13. Polanc S.J. // Heterocycl. Chem. 2005. Vol. 42. N 3. P. 401. doi 10.1002/jhet.5570420307
14. Kovac A., Majce V., Lenarsic R., Bombek S., Bostock J.M., Chopra I., Polanc S., Gobec S. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2007. Vol. 17. N 7. P. 2047. doi 10.1016/j.bmcl.2007.01.015
15. Hron R.J., Jursic B.S., Neumann D.M. // Bioorg. Med. Chem. 2016. Vol. 24. N 23. P. 6183. doi 10.1016/j.bmc.2016.09.074
16. Urankar D., Košmrlj J. // Inorg. Chim. Acta. 2010. Vol. 363. N 14. P. 3817. doi 10.1016/j.ica.2010.07.031

17. Vajs J., Pevec A., Gazvoda M., Urankar D., Goreshnik E., Polanc S., Košmrlj J. // Acta Chim. Slov. 2017. Vol. 64. N 4. P. 763. doi 10.17344/acsi.2017.3844
18. Hill R.D., Vederas J.C. // J. Org. Chem. 1999. Vol. 64. N 26. P. 9538. doi 10.1021/jo9915123
19. Nebel N., Strauch B., Maschauer S., Lasch R., Rapp H., Fehler S.K., Bock L.R., Hübner H., Gmeiner P., Heinrich M.R., Prante O. // ACS Omega. 2017. Vol. 2. N 12. P. 8649. doi 10.1021/acsomega.7b01374
20. Nebel N., Maschauer S., Kuwert T., Hocke C., Prante O. // Molecules. 2016. Vol. 21. N 9. P. 1144 doi 10.3390/molecules21091144
21. Dembitsky V.M., Glorizova T.A., Poroikov V.V. // Nat. Prod. Bioprospect. 2017. Vol. 7. N 1. P. 151. doi 10.1007/s13659-016-0117-3
22. Chan W.Y., Ng T.B., Lam J.S. Y., Wong J.H., Chu K.T., Ngai P.H.K., Lam, S.K., Wang H.X. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2010. Vol. 85. N 4. P. 985. doi 10.1007/s00253-009-2048-y
23. Mougin C., Veyland A. Pat. France 3020066 (2015).
24. Darnaud C., Araujo S.J.C., Longchambon K., Veyland A. Pat. WO 2012130884 (2012).
25. Korth C., Keck J., Erhardt S., Monkiewicz J., Springer C., Bauer E. Pat. US 2017174712 (2017).
26. Lagercrantz C., Deinum J. // Acta Chem. Scand. 1994. Vol 48. P. 670. doi 10.3891/acta.chem.scand.48-0670
27. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of Laboratory Chemicals. Butterworth-Heinemann: Elsevier, 2009. 752 p.

## ***N,N'*-Bis(silylmethyl)azodicarboxamides**

**N. F. Lazareva\* and I. M. Lazarev**

*A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*  
\*e-mail: nataly\_lazareva@irioch.irk.ru

Received August 20, 2021; revised August 20, 2021; accepted September 3, 2021

The first representatives of silicon-containing azocarboxamides, *N,N'*-bis(silylmethyl)azodicarboxamides, were synthesized by the reaction of diisopropyl azodicarboxylate with  $\alpha$ -silylamines  $\text{MeNHCH}_2\text{SiMe}_n(\text{OMe})_{3-n}$  ( $n = 0-2$ ).

**Keywords:** diisopropylazodicarboxylate, *N,N'*-bis(silylmethyl)azodicarboxamides,  $\alpha$ -silylamines



Схема 1.

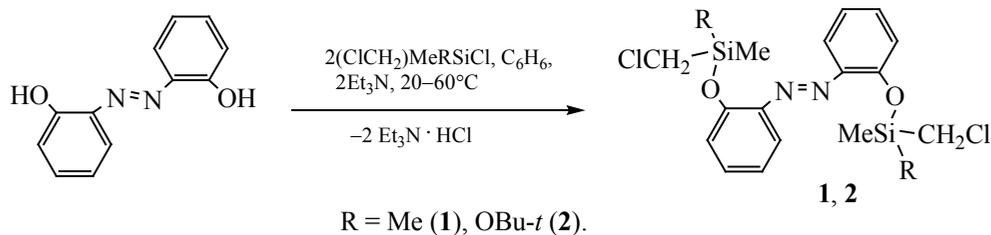
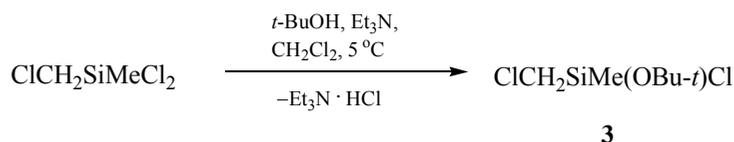


Схема 2.



Особый интерес вызывают производные азобензола, содержащие в молекуле кремнийорганический заместитель. Легкость процессов гидролиза, конденсации и соконденсации соединений кремния обеспечивает их успешное использование в химии материалов при получении новых фоточувствительных азобензол-силоксановых гибридных материалов (см., например, [1, 18–23]). Среди Si-содержащих азобензолов широко исследованы производные 4-гидрокси- и 4,4'-дигидроксиазобензолов [18–23], кремнийсодержащие производные 2,2'-дигидроксиазобензола почти не изучены. Недавно нами был синтезирован ряд циклических гибридных соединений взаимодействием 2,2'-дигидроксиазобензола с дихлорсиланами, 1,3- и 1,5-дихлорсилоксанами [24, 25]. 2,2'-Бис[хлор(метил)органилсилилокси]азобензолы образуются при взаимодействии метилорганилдихлорсиланов с 2,2'-дигидроксиазобензолом [25], однако эти соединения не были охарактеризованы в индивидуальном виде из-за их высокой склонности к гидролизу. Следует отметить, что в литературе приведен лишь один пример аналогичных соединений. 2,2'-Бис(триметилсилилокси)азобензол использовали в качестве реагента для синтеза (2,2'-азофенокси)трифторфосфата(V)  $\{OC_6H_4N=NC_6H_4O\}PF_3$  и (2,2'-азофенокси)(трифторметил)дифторфосфата(V)  $\{OC_6H_4N=NC_6H_4O\}P(CF_3)F_2$  [26]. Однако методика его синтеза и экспериментальные характеристики авторами не приводятся.

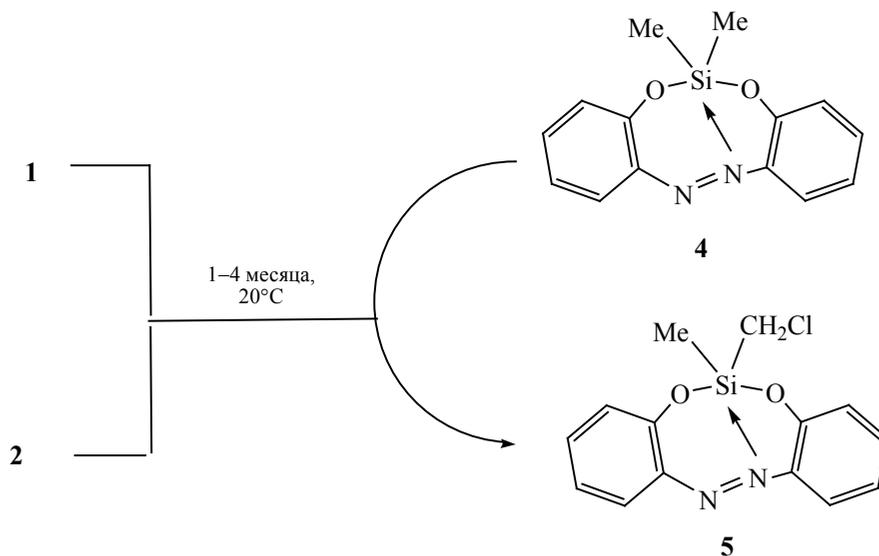
Цель данной работы заключалась в разработке методов синтеза 2,2'-бис(силилокси)азобензолов, содержащих функциональные группы у атома кремния и изучении их свойств.

Взаимодействием 2,2'-дигидроксиазобензола с метил(хлорметил)хлорсиланами  $Me(ClCH_2)RSiCl$  (R = Me, OMe<sub>3</sub>) в соотношении 1:2 получены линейные 2,2'-бис[(хлорметил)диметилсилилокси]азобензол **1** и 2,2'-бис[метил(хлорметил)-*tert*-бутоксисилилокси]азобензол **2** (схема 1). Реакция протекает в среде бензола в присутствии триэтиламина как акцептора хлороводорода. Соединения **1** и **2** получены с высокими выходами и представляют собой вязкие красные масла.

Для синтеза 2,2'-бис[*tert*-бутоксисилилокси]азобензола разработан метод получения (*tert*-бутоксисилилокси)хлор(хлорметил)метилсилана **3** (схема 2), основанный на взаимодействии метил(хлорметил)дихлорсилана с *tert*-бутанолом. Реакция протекает в присутствии триэтиламина при температуре  $5 \pm 2^\circ C$ . Соединение **3** выделено вакуумной перегонкой с выходом 85%.

При длительном хранении соединений **1** и **2** при комнатной температуре протекает внутримолекулярная циклизация с образованием более стабильных циклических Si-содержащих диазенов с внутримолекулярной дативной связью  $N=N \rightarrow Si$ . Соединение **1** образует 6-диметилдобензо[*d,h*]-

Схема 3.



[1,3,6,7,2]диоксидазасилонин **4**, а соединение **2** образует 6-(хлорметил)-6-метилдibenzo[*d,h*]-[1,3,6,7,2]диоксидазасилонин **5** (схема 3), эти соединения были описаны нами ранее [24].

По-видимому, циклизация соединений **1** и **2** вызвана присутствием следовых количеств воды, катализирующих этот процесс. Возможный ее механизм для соединения **1** представлен на схеме 4. Высокая оксофильность атома кремния обеспечивает легкость гидролиза Si-содержащих соединений. Атака молекулой воды атома кремния приводит к формированию четырехчленного переходного состояния (**A**). В результате расщепления связи Si–OAr выделяется силанол  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}$  и образуется интермедиат **B**, внутримолекулярная циклизация которого приводит к соединению с пентакоординированным атомом кремния **4** и выделению  $\text{MeCl}$ . Примеры элиминирования хлорметильной группы от атома кремния в реакциях с участием нуклеофилов в литературе известны (см., например, [27–29]). Так, при взаимодействии метил(хлорметил)диэтоксисилана с триэтаноломином протекает отщепление группы  $\text{ClCH}_2\text{Si}$  и образуется 1-метилсилатран, соединение с дативной связью  $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ , а не  $(\text{ClCH}_2)\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  [27]. По-видимому, при взаимодействии молекулы воды с соединением **1** возможно и нуклеофильное замещение хлорметильной группы на гидроксильную, через образование восьмичленного переходного состояния **B**. Возможность образования водородной связи в азобензолах между молеку-

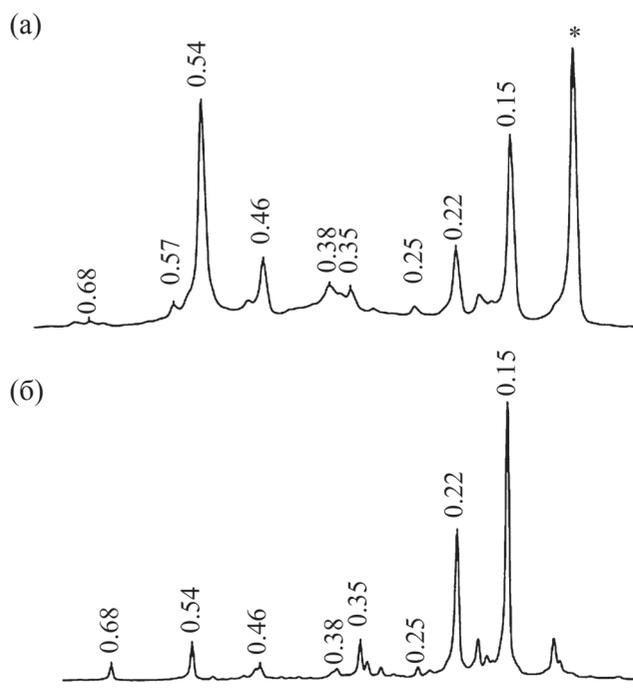
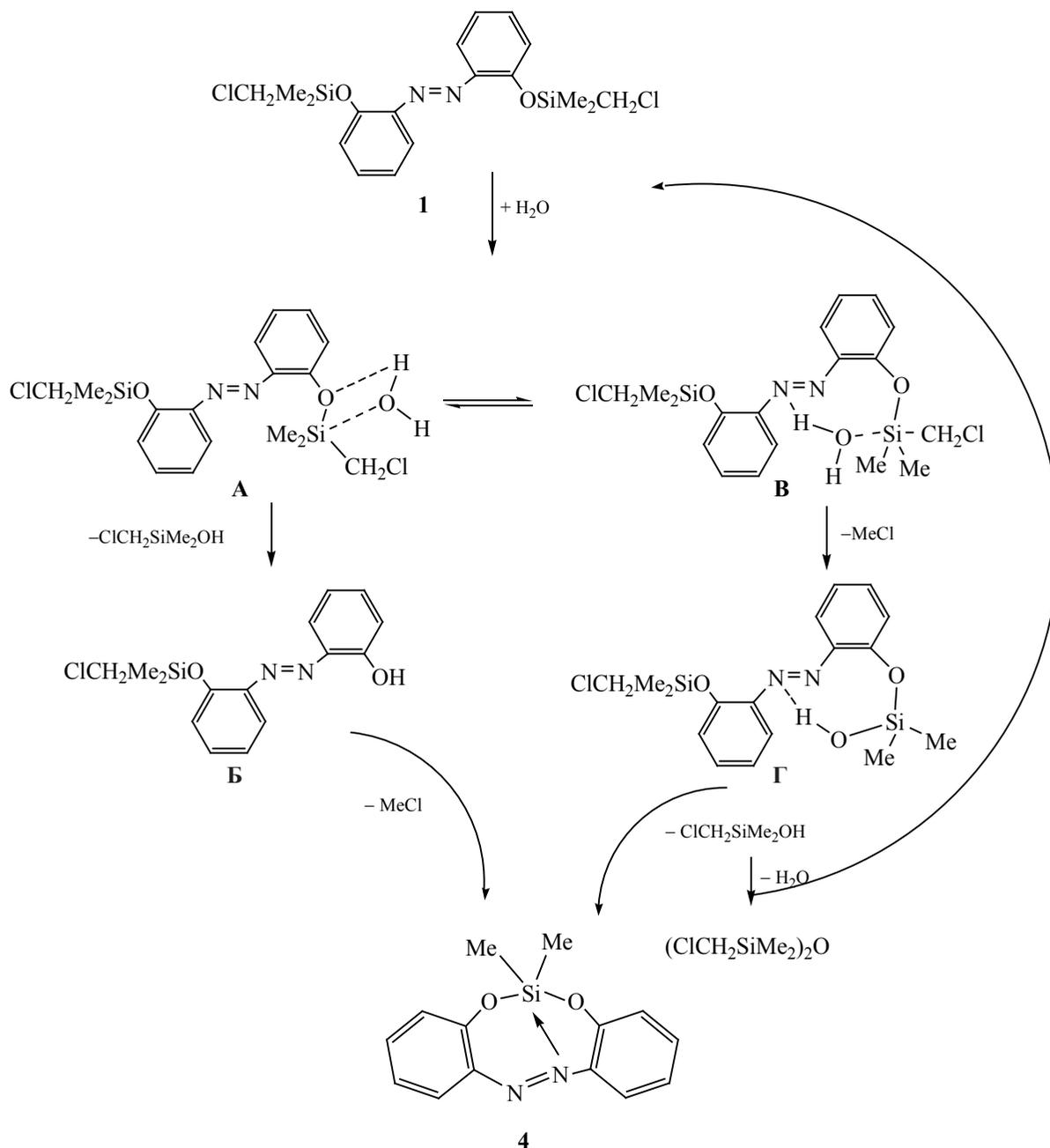


Рис. 1. Фрагмент спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **1** в интервале  $-0.5$ – $0.75$  м. д. ( $\text{CDCl}_3$ ) через 20 (а) и 70 сут (б) после синтеза (\* – ГМДС).

Схема 4.

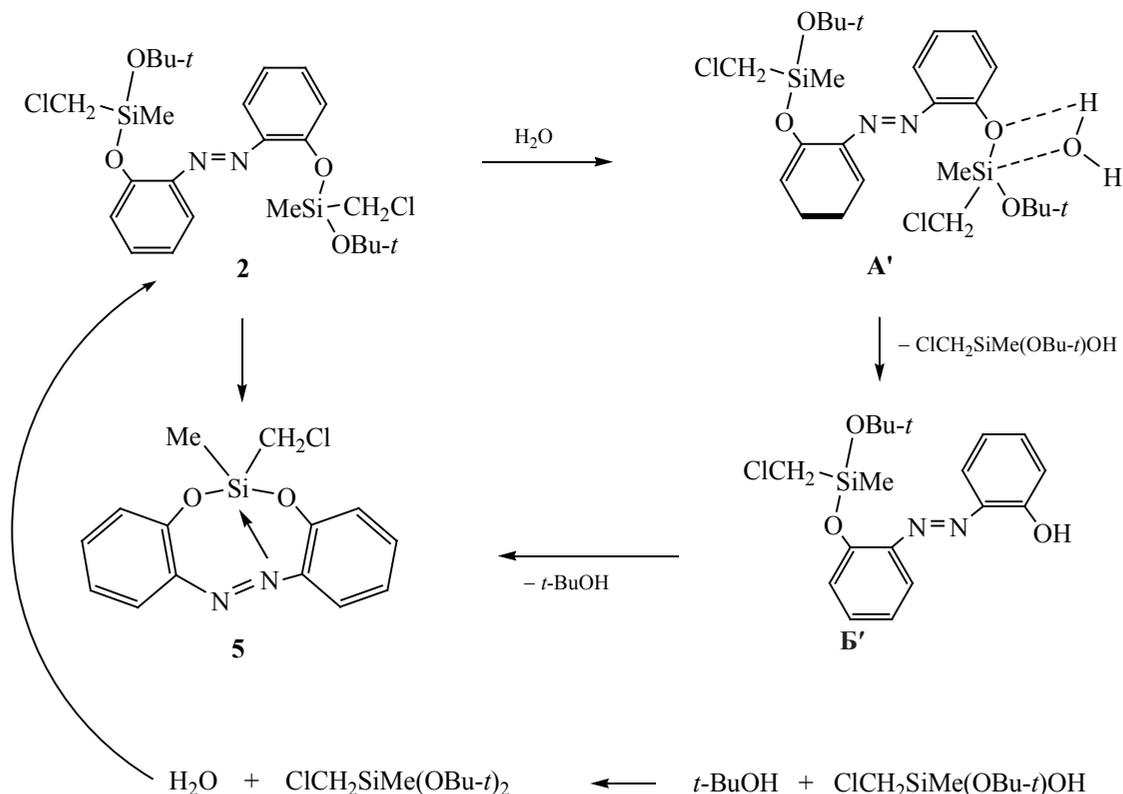


лами воды и группой  $-\text{N}=\text{N}-$  показана в работах [30, 31]. Н-Связь между молекулой воды и диазеновой группой может способствовать формированию интермедиата – силанола **Г**. Возможно, фотохимические свойства азобензолов – один из важнейших факторов, способствующих реакциям расщепления связи  $\text{Si}-\text{C}$  и  $\text{Si}-\text{OC}$ . Недавно опу-

бликован ряд работ по изучению Si-содержащих порфиринов и фталоцианинов, в которых обсуждается фотоиндуцированное расщепление связей  $\text{Si}-\text{C}$  и  $\text{Si}-\text{OC}$  [32–35].

Изучение соединения **1** в растворе  $\text{CDCl}_3$  методом спектроскопии ЯМР показало, что уже

Схема 5.



после 20 сут хранения при комнатной температуре образуется смесь нескольких соединений (рис. 1а). Согласно полученным данным, соединение **1** ( $\delta_{\text{MeSi}}$  0.38 м. д.) присутствует в следовых количествах. К сожалению, адекватное определение содержания по соотношению интегральных интенсивностей невозможно из-за перекрытия сигналов. Соединение **4** является одним из основных продуктов, его спектральные характеристики ( $\delta_{\text{MeSi}}$  0.15 м. д.) идентичны описанным в работе [36]. Судя по спектрам ЯМР, реакционная смесь содержит силанол  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}$  и продукт его конденсации – силоксан  $(\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{O}$ . На это указывает присутствие в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  сигналов групп  $\text{MeSi}$  и  $\text{ClCH}_2$ . Значения химических сдвигов сигналов  $\text{SiMe}$ -групп составляют 0.25 и 0.20 м. д. (силанол и силоксан соответственно), а сигналы при 2.79 и 2.74 м. д. принадлежат хлорметильным группам (силанол и силоксан соответственно), эти значения идентичны описанным в литературе [37, 38]. Интенсивный сигнал группы  $\text{SiMe}$

(0.52 м. д.) принадлежит интермедиату – силанолу **Г**. Это соединение стабильно и очень медленно образует соединение **4** и  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}$ , о чем свидетельствует изменение интенсивностей соответствующих сигналов (0.54 и 0.15 м. д., рис. 1б). По-видимому, относительно высокая устойчивость силанола связана с образованием внутримолекулярной Н-связи  $\text{OH}\cdots\text{N}=\text{N}$ .

В спектрах ЯМР соединения **2**, записанных после хранения в течение нескольких месяцев, наблюдаются только сигналы 6-(хлорметил)-6-метилдибензо[*d,h*][1,3,6,7,2]диоксидазасилона **5** и (хлорметил)метилдибутоксисилана, их химические сдвиги идентичны приведенным в литературе [24, 39]. На схеме 5 приведен предполагаемый механизм этой реакции. В отличие от соединения **1** в интермедиате **Б'** наблюдается расщепление связи  $\text{Si}-\text{OBu-}t$ . Этот факт несколько неожиданный. Учитывая энергию связей  $\text{Si}-\text{C}$  и  $\text{Si}-\text{O}$  (74 и 122 ккал/моль соответственно [40]), следовало ожидать расщепления связи  $\text{Si}-\text{CH}_2\text{Cl}$ .

В заключение отметим, что синтезированы первые представители 2,2'-бис(силилокси)азобензолов, содержащие у атома кремния функциональные группы: 2,2'-бис[(хлорметил)диметилсилилокси]-азобензол **1** и 2,2'-бис[метил(хлорметил)-*трет*-бутоксисилилокси]азобензол **2**. Эти уникальные гибридные соединения на основе фотоактивного азобензольного фрагмента и полифункциональной кремниевой групп интересны как объекты для физической органической химии, так и прекурсоры в фотофармакологии и химии материалов для получения фоточувствительных пленок, покрытий, гибридных материалов. Мы надеемся, что развитие синтетических подходов позволит синтезировать подобные соединения с широким набором заместителей у атома кремния. Несмотря на лабильность этих соединений при длительном хранении при комнатной температуре, эти соединения достаточно устойчивы и в течение нескольких дней могут быть использованы в синтезе. Полученные результаты обозначили ряд интересных вопросов. В частности, остается открытым вопрос – почему в 2,2'-бис[метил(хлорметил)-*трет*-бутоксисилилокси]азобензоле расщепляется связь Si–O, а не SiCH<sub>2</sub>–Si? Какова роль стереоэлектронных факторов и нековалентных взаимодействий в трансформации 2,2'-бис[(хлорметил)диметилсилилокси]-азобензола и 2,2'-бис[метил(хлорметил)-*трет*-бутоксисилилокси]азобензола? Какова стабильность интермедиатов в этих реакциях и возможно ли их выделение в индивидуальном состоянии? Для их решения мы планируем продолжить исследования 2,2'-бис(силилокси)азобензолов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>29</sup>Si записаны на спектрометре Bruker DPX 400 (400.13, 100.61 и 79.5 МГц соответственно) в CDCl<sub>3</sub> с использованием ГМДС или циклогексана в качестве внутреннего стандарта. ИК спектры записаны на приборе FT-IR Varian 3100 в тонком слое.

Все экспериментальные процедуры проводили в атмосфере сухого аргона. Коммерчески доступные метил(хлорметил)дихлорсилан и (хлорметил)(диметил)хлорсилан перед применением очищали перегонкой. *трет*-Бутанол перегоняли и выдерживали 2 сут над молекулярными ситами 4Å. Растворители, подготовленные с применением

стандартных методик [41], хранили над молекулярными ситами 4Å.

**2,2'-Бис{[(хлорметил)диметилсилл]окси}-азобензол (1).** К смеси 2.01 г (9.39 ммоль) 2,2'-дигидроксиазобензола и 1.90 г (18.77 ммоль) триэтиламина в 60 мл бензола при интенсивном перемешивании прибавляли по каплям 2.69 г (18.77 ммоль) (хлорметил)(диметил)хлорсилана. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 18 ч, затем при 55–60°C в течение 17 ч. Из реакционной смеси при пониженном давлении удаляли бензол, остаток растворяли в диэтиловом эфире (50 мл), отфильтровывали гидрохлорид триэтиламина. После удаления растворителя остаток сушили в вакууме. Выход 3.61 г (8.44 ммоль, 90%), красное масло. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 570, 606, 675, 761, 833, 929, 1071, 1109, 1150, 1180, 1258, 1358, 1399, 1454, 1481, 1594, 1678, 2855, 2926, 2962, 3038, 3067. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 0.38 с (12H, 4Me), 2.94 с (4H, SiCH<sub>2</sub>), 7.04–7.37 м (2H, *m*-CH), 7.58–7.60 м (1H, *n*-CH), 7.78–7.80 м (1H, *o*-CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_C$ , м. д.: -2.64 (MeSi), 29.87 (SiCH<sub>2</sub>), 117.14–122.85 м (*m*-CH), 128.43 (*o*-CH), 132.71 (*n*-CH), 144.50 (C–N), 153.57 (C=O). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si:  $\delta_{Si}$  14.54 м. д. Найдено, %: C 50.55; H 5.61; N 6.08. C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 50.57; H 5.66; N 6.55.

**2,2'-Бис{[метил(хлорметил)-*трет*-бутоксисилл]окси}азобензол (2)** получали аналогично из 2,2'-дигидроксиазобензола и (*трет*-бутоксисилл)(хлор)(хлорметил)метилсилана **3**. Выход 4.2 г (7.73 ммоль, 84%), красное масло. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 472, 571, 606, 655, 762, 809, 824, 933, 1029, 1064, 1112, 1149, 1190, 1240, 1261, 1277, 1308, 1367, 1392, 1452, 1482, 1580, 1593, 2873, 2907, 2932, 2976, 3035, 3069. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 0.38 с (6H, Me), 1.32 с (18H, CMe<sub>3</sub>), 2.86 д (2H, SiCH<sub>A</sub>Cl, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> 13.4 Гц), 2.92 д (2H, SiCH<sub>B</sub>Cl, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> 13.4 Гц), 7.04–7.15 м (1H, *m*-CH), 7.33 (1H, *n*-CH), 7.75 (2H, *o*-CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_C$ , м. д.: -3.08 (MeSi), 29.18 (SiCH<sub>2</sub>), 31.68 (CMe<sub>3</sub>), 74.45 (CMe<sub>3</sub>), 117.38–122.19 м (*m*-CH), 128.27 (*o*-CH), 132.35 (*n*-CH), 144.86 (C–N), 153.09 (C–O). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si:  $\delta_{Si}$  -23.59 м. д. Найдено, %: C 53.57; H 7.00; N 4.89. C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 53.02; H 6.67; N 5.15.

***трет*-Бутоксисилл(хлор)(хлорметил)метилсилан (3).** К раствору метил(хлорметил)дихлорсилана (14.58 г, 89 ммоль) и триэтиламина (9.02 г,

89 ммоль) в диэтиловом эфире (70 мл) при 5°C добавляли по каплям раствор *трет*-бутанола (6.61 г, 89 ммоль) в диэтиловом эфире. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 19 ч. Осадок гидрохлорида триэтиламина отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром, который объединяли с фильтратом. Растворитель удаляли в вакууме. Вакуумной перегонкой остатка выделен продукт с т. кип. 43°C (2 мм рт. ст.). Выход 15.25 г (75.8 ммоль, 85%),  $n_D^{20}$  1.4274. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 474, 495, 614, 637, 658, 686, 733, 797, 812, 842, 910, 1031, 1072, 1190, 1244, 1262, 1368, 1393, 1469, 2876, 2906, 2935, 2979. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 0.57 с (3H, Me), 1.35 с (9H, Me<sub>3</sub>C), 2.83 д (1H, SiCH<sub>A</sub>Cl, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> 14.3 Гц), 2.91 д (1H, SiCH<sub>B</sub>Cl, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> 14.3 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_C$ , м. д.: 1.06 (MeSi), 30.73 (CICH<sub>2</sub>), 31.44 и 31.80 (Me<sub>3</sub>C), 76.06 (Me<sub>3</sub>C). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si:  $\delta_{Si}$  -7.58 м. д. Найдено, %: C 36.05; H 6.93. C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>OSi. Вычислено, %: C 35.82; H 7.03.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лазарева Наталья Федоровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0877-9656>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00143) с использованием аналитического оборудования Байкальского центра коллективного пользования СО РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kipkea W., Schultzkea S., Ghosha S., Staubitz A. // *Synthesis*. 2021. Vol. 53. N 7. P. 1213. doi 10.1055/s-0040-1705999
2. Xu G., Li S., Liu C., Wu S. // *Chem. Asian J.* 2020. Vol. 15. N 5. P. 547. doi 10.1002/asia.201901655
3. Babalhavaeji A., Samanta S., Beharry A.A., Woolley G.A. // *Acc. Chem. Res.* 2015. Vol. 48. N 10. P. 2662. doi 10.1021/acs.accounts.5b00270
4. Cheng H.-B., Zhang S., Qi J., Liang X.-J., Yoon J. // *Adv. Mater.* 2021. Vol. 33. N 26. 2007290. doi 10.1002/adma.202007290
5. Mart R.J., Allemann R.K. // *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52. N 83. P. 12262. doi 10.1039/c6cc04004g
6. Fuchter, M.J. // *J. Med. Chem.* 2020. Vol. 63. N 20. P. 11436. doi 10.1021/acs.jmedchem.0c00629
7. Merino E., Ribagorda M. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2012. Vol. 8. P. 1071. doi 10.3762/bjoc.8.119
8. Bleger D., Schwarz J., Brouwer A.M., Hecht S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. N 51. P. 20597. doi 10.1021/ja310323y
9. Samanta S., Beharry A.A., Sadovski O., McCormick T.M., Babalhavaeji A., Tropepe V., Woolley G.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. N 26. P. 9777. doi 10.1021/ja402220t
10. Knie C., Utecht M., Zhao F., Kulla H., Kovalenko S. // *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20. N 50. P. 16492. doi 10.1002/chem.201404649
11. Bushuyev O.S., Tomberg A., Friscic T., Barrett C.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. N 34. P. 12556. doi 10.1021/ja4063019
12. Leistner A.-L., Kirchner S., Karcher J., Bantle T., Schulte M.L., Godtel P., Fengler C., Pianowski Z.L. // *Chem. Eur. J.* 2021. Vol. 27. N 31. P. 8094. doi 10.1002/chem.202005486
13. Hermann D., Schwartz H.A., Werker M., Schaniel D., Ruschewitz U. // *Chem. Eur. J.* 2019. Vol. 25. N 14. P. 3606. doi 10.1002/chem.201805391
14. Rodl M., Kerschbaumer S., Kopacka H., Blaser L., Purtscher F.R.S., Huppertz H., Hofer T.S., Schwartz H.A. // *RSC Adv.* 2021. Vol. 11. P. 3917. doi 10.1039/d0ra10500g.
15. Lameijer L.N., Budzak S., Simeth N.A., Hansen M.J., Feringa B.L., Jacquemin D., Szymanski W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. Vol. 59. N 48. P. 21663. doi 10.1002/anie.202008700
16. Ahmed Z., Siiskonen A., Virkki M., Priimagi A. // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53. N 93. P. 12520. doi 10.1039/c7cc07308a
17. Samanta S., McCormick T.M., Schmidt S.K., Seferos D.S., Woolley G.A. // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49. N 87. P. 10314. doi 10.1039/c3cc46045b
18. Liu N., Brinker C.J. In: *Smart Light-Responsive Materials* / Eds Y. Zhao, T. Ikeda. New Jersey: John Wiley&Sons, Inc., 2009. P. 457. doi 10.1002/9780470439098.ch13
19. Meenu K., Bag D.S., Lagarkha R., Tomar, R., Gupta A. K. // *Curr. Organocatal.* 2019. Vol. 6. N 3. P. 193. doi 10.2174/2213337206666190415124549
20. Innocenzia P., Lebeau B. // *J. Mater. Chem.* 2005. Vol. 15. N 35–36. P. 3821. doi 10.1039/b506028a
21. Guo S., Shimojima A. In: *Organic–Inorganic Hybrid Materials with Photomechanical Functions in Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics* / Ed. H. Koshima. Weinheim: Wiley-

- VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2020. P. 257. doi 10.1002/9783527822201.ch10
22. Cui Y., Wang M., Chen L., Qian G. // *Dyes and Pigments*. 2005. Vol. 65. N 1. P. 61. doi 10.1016/j.dyepig.2004.07.002
  23. Moller S., Pliquet U., Hoffmann C. // *RSC Adv*. 2012. Vol. 2. N 11. P. 4792. doi 10.1039/c2ra20151h
  24. Soldatenko A.S., Sterkhova I.V., Lazareva N.F. // *J. Organometal. Chem*. 2019. Vol. 903. 120997. doi 10.1016/j.jorganchem.2019.120997
  25. Солдатенко А.С., Лазарева Н.Ф. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 1. С. 158; Soldatenko A.S., Lazareva N.F. // *Russ. Chem*. 2021. Vol. 70. N 1. P. 158. doi 10.1007/s11172-021-3071-0
  26. Wong C.Y., McDonald R., Cavell R.G. // *Inorg. Chem*. 1996. Vol. 35. N 2. P. 325. doi 10.1021/ic9507530
  27. Дьяков В.М., Макаров А.Ф., Курьянова А.Н., Чернышев А.Е., Бочкарев В.Н. // *ЖОХ*. 1988. Т. 58. № 3. С. 548; D'yakov V.M., Makarov A.F., Kir'yanova A.N., Chernyshev A.E., Bochkarev V.N. // *J. Gen. Chem. USSR*. 1988. Vol. 58. N 3. P. 480.
  28. Corey J.Y., Corey E.R., Chang V.H.T., Hauser M.A., Leiber M.A., Rebel T.E., Rlva M.E. // *Organometallics*. 1984. Vol. 3. N 7. P. 1051. doi 10.1021/om00085a015
  29. Allen J.M., Aprahamian S.L., Sans E.A., Shechter H. // *J. Org. Chem*. 2002. Vol. 67. N 11. P. 3561. doi 10.1021/jo010471j
  30. Ide T., Ozama Y., Matsui K. // *J. Non-Crystall. Solids*. 2011. Vol. 357. N 1. P. 100. doi 10.1016/j.jnoncrsol.2010.09.009
  31. Hua D.-q., Wang W.-j., Wang R.-r., Yanga B., Yu B. // *Chin. J. Chem. Phys*. 2015. Vol. 28. N. 5. P. 645. doi 10.1063/1674-0068/28/cjcp1502073
  32. Yu M., Fu X. // *J. Am. Chem. Soc*. 2011. Vol. 133. N 40. P. 15926. doi 10.1021/ja207468n
  33. Doane T., Cheng Y., Sodhi N., Burda C. // *J. Phys. Chem. (A)*. 2014. Vol. 118. N 45. P. 10587. doi 10.1021/jp505656e
  34. Maiti B., Manna A.K., McCleese C., Doane T.L., Chakrapani S., Burda C., Dunietz B.D. // *J. Phys. Chem. (A)*. 2016. Vol. 120. N 39. P. 7634. doi 10.1021/acs.jpca.6b05610
  35. Kobayashi M., Harada M., Takakura H., Ando K., Goto Y., Tsuneda T., Ogawa M., Taketsugu T. // *Chem. Plus. Chem*. 2020. Vol. 85. N 9. P. 1959. doi 10.1002/cplu.202000338
  36. Bohme U., Jahnigen S. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2008. Vol. 64. N 7. P. o364. doi 10.1107/S0108270108016193
  37. Lazareva N.F., Nikonov A.Yu. // *Monatsh. Chem*. 2015. Vol. 146. N 6. P. 983. doi 10.1007/s00706-014-1366-7
  38. Spectral Database for Organic Compounds SDBS. [https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)
  39. Monin E.A., Bykova I.A., Nosova V.M., Kisin A.V., Philippov A.M., Storozhenko P.A. // *Inorg. Chim. Acta*. 2020. Vol. 507. 119555. doi 10.1016/j.ica.2020.119555
  40. Luo Y.-R. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. Boca Raton: CRC Press, 2007. 1688 p. doi 10.1201/9781420007282
  41. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. *Purification of Laboratory Chemicals*. Butterworth-Heinemann: Elsevier, 2009. 752 p.

## 2,2'-Bis[(chloromethyl)diorganylsilyloxy]azobenzenes

A. S. Soldatenko and N. F. Lazareva\*

*Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*

\*e-mail: nataly\_lazareva@irioch.irk.ru

Received August 5, 2021; revised August 5, 2021; accepted August 15, 2021

The first representatives of 2,2'-bis(silyloxy)azobenzenes containing a carbofunctional group at the silicon atom were synthesized. The reaction of 2,2'-dihydroxyazobenzene with chlorosilanes  $R^1R^2(\text{ClCH}_2)\text{SiCl}$  ( $R^1 = R^2 = \text{Me}$ ;  $R^1 = \text{OCMe}_3$ ,  $R^2 = \text{Me}$ ) in the presence of  $\text{Et}_3\text{N}$  base led to the formation of the corresponding 2,2'-bis[(chloromethyl)diorganylsilyloxy]azobenzenes. The prolonged storage at room temperature of these compounds led to their intramolecular cyclization with the formation of more stable cyclic azobenzenes containing the intramolecular dative  $\text{N}=\text{N} \rightarrow \text{Si}$  bond, namely 6-dimethyldibenzo- and 6-(chloromethyl)-6-methyldibenzo[*d,h*][1,3,6,7,2]dioxadiazasilonines. The proposed mechanism of this process is discussed.

**Keywords:** 2,2'-dihydroxyazobenzene, 2,2'-bis[(chloromethyl)dimethylsilyloxy]azobenzene, 2,2'-bis[methyl(chloromethyl)-*tert*-butoxysilyloxy]azobenzene, (*tert*-butoxy)(chloro)(chloromethyl)methylsilane

# НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 3-АМИНОПРОПИЛСИЛАТРАНА И СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО ИМИ СИЛИКАГЕЛЯ

© 2021 г. Е. Н. Оборина\*, С. Н. Адамович

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,  
ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия  
\*e-mail: oborina@irioch.irk.ru

Поступило в Редакцию 12 апреля 2021 г.  
После доработки 12 апреля 2021 г.  
Принято к печати 25 апреля 2021 г.

Взаимодействием 3-аминопропилсилатрана с мочевиной, тиомочевиной, гуанидином, ацетамидом, ацетилгуанидином и аминогуанидином синтезированы новые функционализированные силатраны. Полученные силатраны были использованы для модификации силикагеля. Исследована сорбционная активность модифицированного силикагеля к ионам редкоземельных элементов  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ .

**Ключевые слова:** 3-аминопропилсилатран, мочевины, тиомочевина, гуанидин, силикагель, сорбция

**DOI:** 10.31857/S0044460X21120106

Ранее реакцией органилтриалкоксисиланов с мочевиной, тиомочевиной, гуанидином и аминогуанидином были получены карбофункциональные кремнийорганические мономеры  $R(CH_2)_3Si(OAlk)_3$  и полимеры (силесквioxаны)  $[RSiO_{1.5}]_n$ . Такие соединения или модифицированные ими носители (цеолиты, слюда, бумага и др.) зарекомендовали себя в качестве ионитов, комплексообразующих агентов и эффективных сорбентов тяжелых и благородных металлов [1–4]. Недостатком этих модифицированных сорбентов является высокая неравномерность и неоднородность покрытия.

1-Органилсилатраны  $RSi(OCH_2CH_2)_3N$  ( $R = H, Alk, Ag$  и др.) – это широко известный класс трициклических соединений пентакоординированного кремния (схема 1) [5–11].

В 1963 г. М.Г. Воронковым была открыта высокая физиологическая активность силатранов [5].

Было показано, что она определяется уникальной атрановой структурой и природой заместителя у атома кремния. Некоторые силатраны нашли применение, например, в сельском хозяйстве и медицине [7, 9, 11]. Кроме того, 1-органилсилатраны в последнее время стали успешно использоваться для модификации поверхностей. Так, 3-аминопропилсилатран, 3-меркаптопропилсилатран и их производные, в отличие от исходных 3-аминопропил- и 3-меркаптопропилтриалкоксисиланов, при

Схема 1.

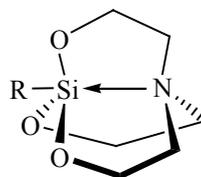
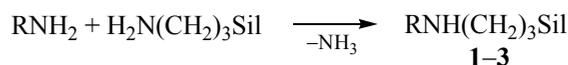


Схема 2.



R = CH<sub>3</sub>CO (**1**), CH<sub>3</sub>CONHC(=NH) (**2**), H<sub>2</sub>NNHC(=NH) (**3**); SiI = Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N.

Схема 3.



R = C(=NH) (**4**), C(=O) (**5**), C(=S) (**6**); SiI = Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N.

мягком гидролизе образуют морфологически ровные, стабильные, функциональные монослои на металлах, стекле, полимерах и хлопке. Такие материалы могут применяться для производства нелиняющих тканей, противообрастающих покрытий, гибких схем и биосенсоров, а их металлокомплексы могут использоваться в гетерогенном катализе [12–16]. По нашему мнению, эти материалы могут быть использованы в качестве эффективных сорбентов (энтеросорбентов, гемосорбентов) тяжелых, токсичных металлов, а также радиоактивных и редкоземельных элементов.

В продолжение исследований [1, 2, 8–10] нами получены новые производные 3-аминопропилсилатрана и изучены сорбционные свойства модифицированного ими силикагеля по отношению к ионам редкоземельных элементов Ce(III) и Tb(III). Реакцией 3-аминопропилсилатрана с ацетамидом, ацетилгуанидином и аминугуанидином (1:1), со-

держащими при атоме углерода одну реакционно-способную аминогруппу, получены силатраны **1–3** (схема 2). При взаимодействии 3-аминопропилсилатрана с гуанидином, мочевиной и тиомочевиной (2:1), имеющими две активные группы NH<sub>2</sub>, синтезированы силатраны **4–6** (схема 3). Условия реакций приведены в табл. 1.

Целевые силатраны выделяли в виде порошкообразных веществ с умеренными и хорошими выходами (35–75%). Из табл. 1 видно, что лучшие выходы силатранов **1–6** были достигнуты в случае нагревания (сплавления) реагентов при 120°C при микроволновом облучении.

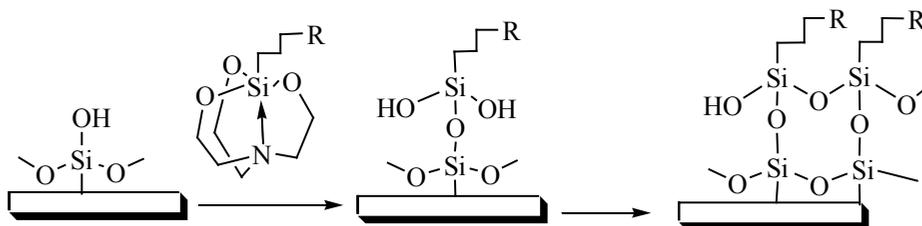
Силатраны **1–6** были иммобилизованы на силикагель Alfa Aesar (215–400 меш) согласно методике [17]. Полученные образцы **1а–6а** были изучены в качестве адсорбентов редкоземельных элементов церия и тербия.

Таблица 1. Условия проведения синтеза силатранов **1–6**

№	T, °C	τ, ч	Растворитель	Выход, %
<b>1</b>	100	5	–	35
<b>2</b>	100	5	–	40
<b>2</b>	65	5	Метанол	40
<b>2<sup>а</sup></b>	80	3	Этанол	45
<b>2<sup>а</sup></b>	120	1	–	75
<b>3<sup>а</sup></b>	120	1	–	70
<b>4<sup>а</sup></b>	120	1	–	75
<b>5</b>	120	1	–	45
<b>5<sup>а</sup></b>	120	1	–	75
<b>6<sup>а</sup></b>	120	1	–	75

<sup>а</sup> Реакцию проводили в условиях микроволнового излучения.

Схема 4.



Модификация поверхности силикагеля, очевидно, является результатом взаимодействия между силатраном и гидроксильными группами силикагеля и, вероятно, включает несколько стадий: (1) реакцию гидролиза силатрана, приводящую к выбросу триэтаноламина и образованию соответствующего силанола  $(\text{HO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{R}$ ; (2) реакцию конденсации силанола с гидроксильной группой силикагеля, приводящую к образованию силанольного интермедиата; (3) реакцию конденсации следующей молекулы силанола как с гидроксильной группой интермедиата, так и с OH-группой силикагеля, ведущую к образованию цепей  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ . В результате, не исключается вероятность образования на поверхности силикагеля самосборных функциональных силоксановых слоев/пленок (схема 4).

Сорбционное концентрирование редкоземельных элементов (РЗЭ) в последние годы приобретает большое значение [18]. Выбор РЗЭ в качестве сорбатов обусловил наличие в карбофункциональных группах полученных силатранов атомов азота, кислорода и серы – наиболее предпочтительных центров координации редкоземельных элементов [19].

Исследование сорбции образцов **1a–6a** проводили в хлоридных растворах статическим методом на примере  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  – представителей цериевой и иттриевой подгрупп РЗЭ соответственно. Содержание элементов в растворе определяли спектрофотометрическим методом с применением 8-оксихинолина [20]. Значения статической сорбционной емкости (ССЕ) образцов **1a–6a** по отношению к ионам тербия и церия представлены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что соединения имеют относительно высокие значения статической сорбционной емкости, 89–201 мг/г. Для сравнения, в

табл. 2 указана статическая сорбционная емкость соответствующих силанов, полученных нами ранее [1]. Очевидно, что образцы силикагеля **1a–6a**, модифицированные силатранами проявляют более высокую сорбционную емкость. Это, вероятно, связано с улучшением качества модификации. Наибольшую эффективность по отношению к исследованным ионам  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  проявил образец **4a**, содержащий гуанидиновый фрагмент.

Также была исследована зависимость статической сорбционной емкости образцов **1a–6a** от времени (рис. 1). Из полученных данных следует, что сорбция достигает равновесия в среднем за 60 мин, далее происходит уменьшение статической сорбционной емкости.

Комплексообразование образцов **1a–6a** с ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  реализуется, вероятно, за счет хелатного взаимодействия с участием групп NH и C=X (схема 5).

Предполагаемую структуру комплексов **1a–6a** с ионами РЗЭ подтверждают данные ИК спектро-

**Таблица 2.** Статическая сорбционная емкость образцов **1a–6a** по отношению к ионам  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  <sup>a</sup>

Сорбент	ССЕ, мг/г <sup>a</sup>	
	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{Tb}^{3+}$
<b>1a</b>	176 (153)	189 (161)
<b>2a</b>	103 (91)	127 (102)
<b>3a</b>	68 (60)	89 (75)
<b>4a</b>	183 (152)	201 (170)
<b>5a</b>	99 (80)	117 (95)
<b>6a</b>	147 (126)	163 (148)

<sup>a</sup> В скобках указаны значения статической сорбционной емкости соответствующих силанов, полученных ранее [1].

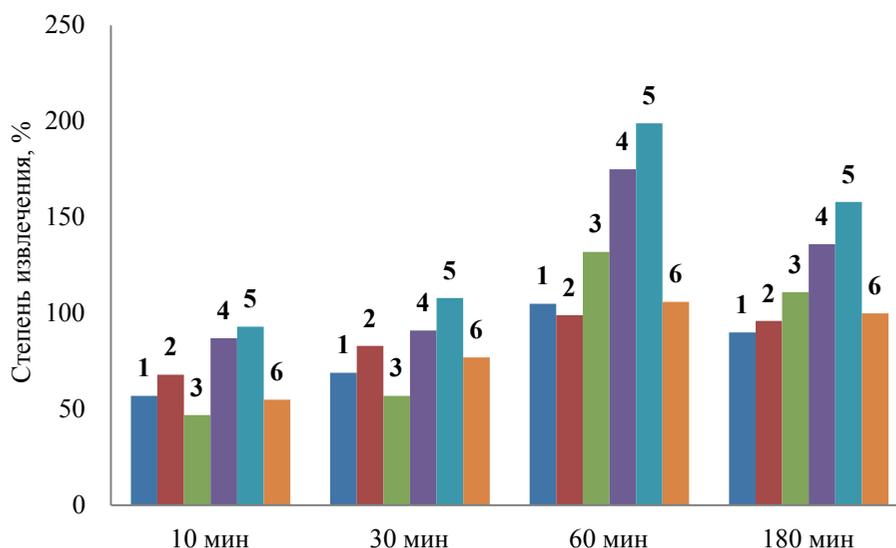
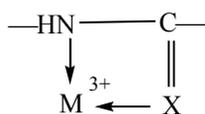


Рис. 1. Зависимости сорбционной емкости соединений 1а–6а от времени.

Схема 5.



X = O, S, NH.

скопии. Так, в спектрах всех образцов после насыщения ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  наблюдается изменение интенсивности и гипсохромный сдвиг (на 20 и  $100 \text{ см}^{-1}$ ) полос поглощения групп  $\text{C}=\text{X}$  и  $\text{NH}$  соответственно.

Таким образом, на основе реакции 3-аминопропилсилатрана с (тио)мочевинной, гуанидином и его производными синтезированы новые функционализированные силатраны. Показано, что образцы силикагеля, модифицированные полученными силатранами, проявляют более высокую сорбционную емкость, чем образцы, модифицированные соответствующими силанами. Этот факт, указывает на перспективность выбранного пути модификации поверхностей и требует дальнейшего развития.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) регистрировали на спектрометре Bruker DPX-400. Внутренний стан-

дарт – ТМС. ИК спектры записывали на ИК спектрометре Bruker IFS-25 в области  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ . Температуры плавления определяли на приборе Micro-Hot-Stage Poly Term A.

#### Общая методика синтеза силатранов 1–6.

Смесь 3-аминопропилсилатрана и ацетамида, ацетилгуанидина или амингуанидина (соотношение 1:1), или смесь 3-аминопропилсилатрана и гуанидина, мочевины или тиомочевины (соотношение 2:1) нагревали в присутствии или в отсутствие растворителя (см. табл. 1) при  $65\text{--}120^\circ\text{C}$  в течение 1–5 ч. Растворитель (если он применялся) отгоняли, твердый остаток перекристаллизовывали из хлороформа.

**N-[3-(2,8,9-Триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]ундец-1-ил)пропил]ацетамид (1).** Выход 35 %, бесцветный порошок, т. пл.  $128^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1658 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 3060 ( $\text{NH}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.42 м (2H,  $\text{SiCH}_2$ ), 1.36 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.50 т (6H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J$  5.6 Гц), 2.93 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.45 т (6H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J$  5.6 Гц). Найдено, %: С 48.15; Н 8.08; N 10.20.  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ . Вычислено, %: С 48.19; Н 8.71; N 10.23.

**N-(Имино{[3-(2,8,9-триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]ундец-1-ил)пропил]амино}метил)ацетамид (2).** Выход 75%, бесцветный порошок,

т. пл. 132°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1555 (C=N), 1657 (C=O), 2944 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.43 м (2H, SiCH<sub>2</sub>), 1.60 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.93 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2.61 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2.82 т (6H, NCH<sub>2</sub>,  $J$  5.6 Гц), 3.77 т (6H, OCH<sub>2</sub>,  $J$  5.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 13.13 (SiCH<sub>2</sub>), 23.32 (CH<sub>2</sub>), 23.97 (CH<sub>3</sub>), 43.32 (CH<sub>2</sub>N), 50.93 (NCH<sub>2</sub>), 57.59 (OCH<sub>2</sub>), 169.70 (C=O). Найдено, %: С 45.84; Н 7.64; N 17.70. C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Si. Вычислено, %: С 45.99; Н 7.31; N 17.76.

**N,2-Бис[3-(2,8,9-триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]ундец-1-ил)пропил]гидразинкарбоксимид (3).** Выход 70%, бесцветный порошок, т. пл. 120°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1640 (C=N), 2934 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.52 м (2H, SiCH<sub>2</sub>), 1.62 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2.62 м (2H, CH<sub>2</sub>), 2.84 т (6H, NCH<sub>2</sub>,  $J$  5.6 Гц), 3.56 т (6H, OCH<sub>2</sub>,  $J$  5.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 9.40 (SiCH<sub>2</sub>), 21.06 (CH<sub>2</sub>), 41.70 (CH<sub>2</sub>N), 55.35 (NCH<sub>2</sub>), 58.51 (OCH<sub>2</sub>), 164.02 (C=O). Найдено, %: С 45.21; Н 7.98; N 16.65. C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 45.56; Н 7.69; N 16.58.

**N,N'-Бис[3-(2,8,9-триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]ундец-1-ил)пропил]гуанидин (4).** Выход 75%, бесцветный порошок, т. пл. 139°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1667 (C=N), 3158 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.39 м (4H, SiCH<sub>2</sub>), 1.49 м (4H, CH<sub>2</sub>), 2.64 т (12H, NCH<sub>2</sub>,  $J$  5.6 Гц), 2.80 м (4H, CH<sub>2</sub>), 3.50 т (12H, OCH<sub>2</sub>,  $J$  5.6 Гц). Найдено, %: С 46.59; Н 8.02; N 14.30. C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 46.79; Н 7.91; N 14.46.

**N,N'-Бис[3-(2,8,9-триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]ундец-1-ил)пропил]мочевина (5).** Выход 75%, бесцветный порошок, т. пл. 131°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1627 (C=O), 3201 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CD<sub>3</sub>OD),  $\delta$ , м. д.: 0.064 м (4H, SiCH<sub>2</sub>), 1.25 м (4H, CH<sub>2</sub>), 2.53 т (12H, NCH<sub>2</sub>,  $J$  5.6 Гц), 2.76 м (4H, CH<sub>2</sub>), 3.56 т (12H, OCH<sub>2</sub>,  $J$  5.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 13.40 (SiCH<sub>2</sub>), 24.59 (CH<sub>2</sub>), 49.37 (CH<sub>2</sub>N), 55.22 (NCH<sub>2</sub>), 5842 (OCH<sub>2</sub>), 161.10 (C=O). Найдено, %: С 46.50; Н 7.80; N 11.41. C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 46.79; Н 7.61; N 11.56.

**N,N'-Бис[3-(2,8,9-триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]ундец-1-ил)пропил]тиомочевина (6).** Выход 75%, бесцветный порошок, т. пл. 118°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1602 (C=S), 3210 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 0.37 м (4H, SiCH<sub>2</sub>), 1.46 м (4H,

CH<sub>2</sub>), 2.50 т (12H, NCH<sub>2</sub>,  $J$  5.6 Гц), 2.65 м (4H, CH<sub>2</sub>), 3.45 т (12H, OCH<sub>2</sub>,  $J$  5.6 Гц). Найдено, %: С 45.03; Н 7.55; N 11.05. C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>SSi<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 45.19; Н 7.31; N 11.26.

**Получение образцов силикагеля, функционализированного силатранами 1–6.** Процедуру проводили способом, погружения силикагеля в раствор подобно методике [17]. Силикагель Alfa Aesar (215–400 меш) активировали при 100°C в течение 8 ч, затем помещали в толуольный раствор силатрана 1–6 (10 мл, 50 ммоль). Смесь кипятили в течение 15 ч, охлаждали и фильтровали. Остаток промывали толуолом, этанолом, и диэтиловым эфиром. Бесцветный порошок сушили при 75°C в течение 3 ч. Получали образцы модифицированного силикагеля 1а–6а.

**Определение сорбционной активности образцов 1а–6а.** Стандартные растворы с концентрацией 1 мг/мл готовили из солей Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Навеску функционализированного силикагеля 1а–6а массой 50 мг помещали в 50 мл раствора соли соответствующего металла в 1 М. соляной кислоте и интенсивно перемешивали. Время сорбции варьировали от 10 мин до 3 ч, содержание иона металла варьировали в интервале 0.05–0.8 мг/мл. По окончании опыта образец 1а–6а отделяли от раствора фильтрованием, промывали на фильтре дистиллированной водой. Раствор объединяли с промывными водами и определяли в нем остаточное содержание извлекаемого элемента спектрофотометрическим методом [21].

Степень сорбции (%) рассчитывали по формуле (1).

$$Q = [(c_0 - c_1)/c_0] \times 100\%. \quad (1)$$

Здесь  $c_0$  и  $c_1$  – содержание сорбируемого элемента в растворе до и после сорбции соответственно, мг/мл.

Измерение оптической плотности растворов осуществляли с помощью фотоколориметра КФК-2. Сорбционную емкость образца (CCE) – максимальное количество элемента, которое может сорбироваться единицей массы образца в условиях насыщения, рассчитывали по формуле (2).

$$\text{CCE} = (c_0 - c_1)V/m. \quad (2)$$

Здесь  $c_0$  – начальная концентрация элемента в растворе, мг/мл;  $c_1$  – конечная концентрация элемента в растворе при условии полного насыщения им взятой навески образца, мг/мл;  $V$  – объем раствора, мл;  $m$  – масса образца, г.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Адамович Сергей Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1276-924X>

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Иркутской области (проект № 20-43-380001) с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Власова Н.Н., Оборина Е.Н., Григорьева О.Ю., Воронков М.Г. // Усп. хим. 2013. Т. 85. № 5. С. 449; Vlasova N.N., Oborina E.N., Grigoryeva O.Yu., Voronkov M.G. // Russ. Chem. Rev. 2013. Vol. 82. N 5. P. 449. doi 10.1070/RC2013v082n05ABEH004301
2. Vlasova N.N., Sorokin M.S., Oborina E.N. // Appl. Organometal. Chem. 2017. Vol. 31. P. e3668. doi 10.1002/aoc.3668
3. Qiao B., Gao H., Wang T., Jin Y. // CIESC Journal. 2014. Vol. 65. N 7. P. 2629. doi 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.07.022
4. Kim W., Casalme L.O., Umezawa T., Matsuda F., Ootomo R., Kamiya Y. // Chem. Lett. 2020. Vol. 49. P. 71. doi 10.1246/cl.190773
5. Воронков М.Г., Дьяков В.М. Силатраны. Новосибирск: Наука, СО РАН, 1978. 204 с.
6. Voronkov M.G., Dyakov V.M., Kirpichenko S.V. // J. Organomet. Chem. 1982. Vol. 233. P. 1. doi 10.1016/S0022-328X(00)86939-9
7. Puri J.K., Singh R., Chahal V.K. // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. P. 1791. doi 10.1039/b925899j
8. Vlasova N.N., Sorokin M.S., Oborina E.N. // Appl. Organomet. Chem. 2017. Vol. 31. P. e3668. doi 10.1002/aoc.3668
9. Adamovich S.N. // Appl. Organomet. Chem. 2019. Vol. 33. P. e4940. doi 10.1002/aoc.4940
10. Adamovich S.N., Kondrashov E.V., Ushakov I.A., Shatokhina N.S., Oborina E.N., Vashchenko A.V., Belovezhets L.A., Rozentsveig I.B., Verpoort F. // Appl. Organomet. Chem. 2020. Vol. 34. P. e5976. doi 10.1002/aoc.5976
11. Воронков М.Г., Барышюк В.П. Силатраны в медицине и сельском хозяйстве. Новосибирск: СО РАН, 2005. 255 с.
12. Chen W.-H., Tseng Y.-T., Hsieh S., Liu W.-C., Hsieh C.-W., Wu C.-W., Huang C.-H., Lin H.-Y., Chen C.-W., Linb P.-Y., Chau L.-K. // RSC Adv. 2014. Vol. 4. P. 46527. doi 10.1039/C4RA05583G
13. Materna K.L., Brennan B.J., Brudvig G.W. // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. P. 20312. doi 10.1039/c5dt03463a
14. Tseng Y.-T., Lu H.-Y., Li J.-R., Tung W.-J., Chen W.-H., Chau L.-K. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 49. P. 34159. doi 10.1021/acsami.6b13926
15. Singh H., Singh R., Kaur V. // Cellulose. 2019. Vol. 26. P. 2885. doi 10.1007/s10570-019-02293-4
16. Huang C.-J., Zheng Y.-Y. // Langmuir. 2019. Vol. 35. P. 1662. doi 10.1021/acs.langmuir.8b01981
17. Spennato R., Menu M.-J., Dartiguenave M., Dartiguenave Y. // Trans. Met. Chem. 2004. Vol. 29. P. 830. doi 10.1007/s11243-004-1564-y
18. Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // ЖАХ. 2002. Т. 57. С. 678; Tsizin G.I., Zolotov Y.A. // J. Anal. Chem. 2002. Vol. 57. P. 562. doi 10.1023/A:1016265631350
19. Киселёв Ю.М. Химия координационных соединений. М.: Юрайт, 2014. 657 с.
20. Сафиулина А.М., Синегрибова О.А., Баулин В.Е., Тананаев И.Г., Цивадзе А.Ю. // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 43.
21. Луцкий Д.С., Олейник А.О. // Современные инновации. 2016. № 4. С. 8.

# New 3-Aminopropylsilatrane Derivatives and Sorption Activity of the Silica Gel Modified by Them

E. N. Oborina\* and S. N. Adamovich

*Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*  
*\*e-mail: oborina@irioch.irk.ru*

Received April 12, 2021; revised April 12, 2021; accepted April 25, 2021

New functionalized silatranes were synthesized by the reaction of 3-aminopropylsilatrane with urea, thiourea, guanidine, acetamide, acetylguanidine, and aminoguanidine. The obtained silatranes were used to modify silica gel. The sorption activity of the modified silica gel towards the ions of the rare-earth elements  $Ce^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  was studied.

**Keywords:** 3-aminopropylsilatrane, urea, thiourea, guanidine, silica gel, sorption

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-ГЕРМАТРАНОЛГИДРАТА С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2021 г. В. П. Барышок<sup>а,\*</sup>, Н. Т. З. Ле<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова 83, Иркутск, 664074 Россия

<sup>б</sup> Институт химии Вьетнамской академии наук и технологий, Ханой, 10000 Вьетнам

\*e-mail: baryshok@istu.edu

Поступило в Редакцию 1 сентября 2021 г.

После доработки 1 ноября 2021 г.

Принято к печати 3 ноября 2021 г.

Исследовано взаимодействие 1-герматранолгидрата с малоновой, янтарной, малеиновой, пробковой и себаценовой кислотами и бистриметилсилиловым эфиром янтарной кислоты, а также бис(герматран-1-ил)оксана с янтарной кислотой в среде ацетонитрила, воды, метанола, диметилсульфоксида и *o*-ксилола. В органических растворителях образуются моно- и дикарбоксизамещенные 1-герматрана, которые, как и 1-герматранол, обратимо гидролизуются водой в кислотной среде. Удаление воды из реакционных смесей ее испарением и в топочимической реакции повышает выход этерифицированного 1-герматранола.

**Ключевые слова:** 1-герматранолгидрат, дикарбоновые кислоты, бис(герматран-1-ил)оксид, этерификация, гидролиз, топочимическая реакция

**DOI:** 10.31857/S00444460X21120118

Герматраны обладают широким спектром биологического действия [1–14]. Они проявляют противоопухолевый, иммуностимулирующий и ранозаживляющий эффекты, полезны при нарушениях обмена веществ, хронических респираторных и сердечно-сосудистых заболеваниях, болезнях органов пищеварения, печени, почек, некоторых формах аллергии, гипертонии и катаракте. 1-Герматранолгидрат стимулирует иммунную систему [6, 7], может быть использован для профилактики пародонтита, гингивита и кариеса [8], обладает гемоглобинопротекторным и аниоксидантным действием, активизирует триптофанил- $\tau$ РНК-синтазу [9], интенсифицирует рост растений [10, 11]. Композиции герматранов с лекарственными препаратами и биологически активными веществами, в том числе с карбоновыми кислотами, представлены как комплексные соединения, снижают токсический эффект и увеличивают лечебный эффект фармакологических препаратов [12–14].

Первый 1-ацилосигерматран  $RC(O)OGe(OCH_2CH_2)_3N$ ,  $R = Me$ , синтезирован реакцией 98%-ной уксусной кислоты и ее ангидрида с 1-метоксигерматраном при 100С в среде *o*-дихлорбензола [Гар Т.К. и др., ЖОХ, 1979, Т. 49, вып. 7]. 1-Дихлор- и дифенилацетоксигерматран ( $R = Cl_2CH$  и  $Ph_2CH$ ) получены реакцией 1-метоксигерматрана с дихлор- и дифенилуксусной кислотами в среде кипящего *o*-ксилола [15]. Из 1-хлоргерматрана и соответствующих калиевых солей карбоновых кислот в этом же растворителе синтезированы 1-ароилокси-, 1-арилоксиацетокси-, 1- $\alpha$ -карбоксифурил- и 1- $\alpha$ -карбокситиенилгерматраны [16]. 1-Ацилосигерматраны удалось получить также последовательной реакцией диоксида германия с триэтаноломином и карбоновыми кислотами в среде *o*-ксилола или изоамилового спирта [17].

Сообщалось о синтезе 1-карбоксизамещенных герматрана, в том числе производных дикарбоно-

Схема 1.

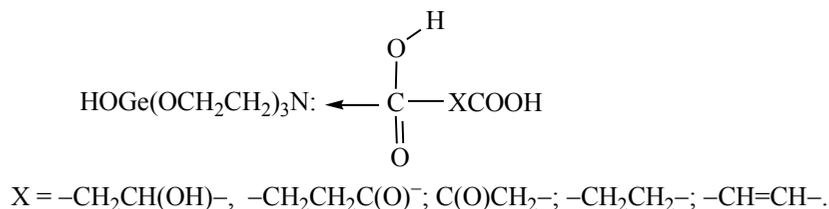
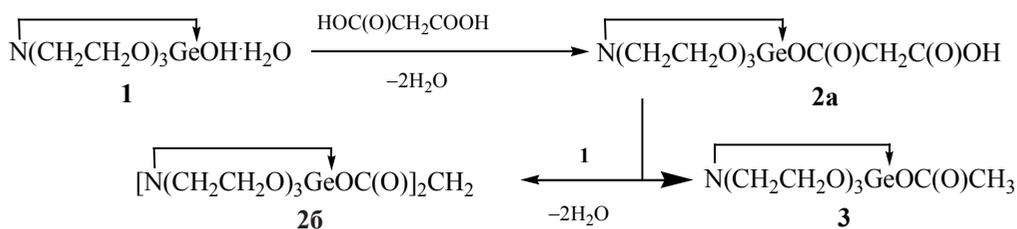


Схема 2.



вых кислот реакцией замещения гидроксильной группы в 1-герматранолгидрате карбоксильным анионом аммониевой соли соответствующей карбоновой кислоты без приведения характеристик индивидуальных соединений [18].

Взаимодействие 1-герматранолгидрата **1** со щавелевой кислотой в среде диметилсульфоксида и ацетонитрила наряду с 1-герматранил-оксалатами приводит к образованию продукта гидролитического расщепления герматранового остова – бис(оксалато-О,О'-)дигидроксигерманата триэтаноламмония, а кипячение в изоамиловом спирте ведет преимущественно к реакции этерификации им, с выходом 1-изоамилоксигерманатана более 90%. Реакция герматранола **1** с этой кислотой в водной среде при 20–25°C быстро приводит к расщеплению герматранового остова с образованием бис(оксалато-О,О'-)дигидроксигерманата триэтаноламмония  $[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Ge}(\text{OH})_2]^- \cdot \text{H}^+ \cdot [(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]^+$  [19]. При взаимодействии гидрата 1-герматранола, с D-винной кислотой в водной среде герматрановый цикл разрушается и образуется бис(μ-тарtrato)ди(гидроксо)германат(IV) триэтаноламмония [20]. Этот комплекс рекомендован в качестве средства, повышающего статическую и динамическую работоспособность [21].

Продукты взаимодействия 1-герматранолгидрата с органическими кислотами как в воде, так и в этаноле, представлены как аммониевые соли 1-герматранола  $[\text{HN}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{GeOH}]\text{RCOO}^-$ , водородные комплексы по атому кислорода или карбоксилатные по атому Ge:  $\text{HOGe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} \cdot \text{HO}(\text{C}(\text{O})\text{X})\text{C}(\text{O})\text{OH}$  [ $\text{X} = -\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}-, -\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{O})\text{C}-, -\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-, -\text{CH}_2\text{CH}_2-, -\text{CH}=\text{CH}-$ ] [12–14]. Для таких комплексов предполагалось также координационное взаимодействие атома азота герматрана с карбонильным атомом углерода органической кислоты (схема 1) [14].

Методом РФА установлена топохимическая реакция между смесями 1-герматранолгидрата с лимонной кислотой в диапазоне соотношений от 80:20 до 20:80, по предположению авторов, приводящая к образованию аморфной фазы комплекса 1-герматранола и лимонной кислоты [22].

Таким образом, строение аддуктов реакции 1-герматранов с полидентатными карбоновыми кислотами, обладающих высокой биологической активностью, до сих пор надежно не установлено. Ряд таких кислот, будучи постоянными компонентами крови и митохондрий всех клеток, могут выполнять функцию транспорта германия в ткани живых организмов. Поскольку соединения кремния и германия образуют, как правило, комплек-

**Таблица 1.** Выходы (мол%) продуктов реакции гидрата 1-герматранола с малоновой кислотой по данным ЯМР  $^1\text{H}$ 

№	Растворитель	T, °C	Время, ч	5	3	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> GeOC(O)CH <sub>2</sub> COOX		4
						2a (X = H)	2б [X = Ge(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N]	
1	CH <sub>3</sub> CN	80	2 <sup>a</sup>	–	7.6	46.6	30.7	–
2	H <sub>2</sub> O	50	2 <sup>a</sup>	3.2	–	24.2	5.9	7.9
3	H <sub>2</sub> O	80	1 <sup>a</sup>	3.4	–	23.1	10.1	14.1
4	H <sub>2</sub> O	80	1 <sup>б</sup>	–	–	–	–	65.0 <sup>б</sup>
5	H <sub>2</sub> O	80	2 <sup>a,в</sup>	0.4	–	19.3	6.4	30.9

<sup>a</sup> После выдерживания сухой реакционной смеси в вакууме 2 мм рт. ст. при 50°C до постоянной массы.

<sup>б</sup> Реакционная масса.

<sup>в</sup> Мольное отношение герматранолгидрата и малоновой кислоты 1:4.

сы аналогичной структуры, можно предположить, что присутствующая в крови монокремниевая кислота связана с полидентатными карбоновыми кислотами и в этой форме доставляется в клетки тканей и органов. Однако в отличие от германиевой кислоты кремниевая кислота в мономерном виде устойчива в растворах лишь в ультранизкой концентрации и исследование ее комплексообразования весьма затруднительно.

В настоящей работе исследовано взаимодействие гидрата 1-герматранола с малоновой, янтарной, малеиновой, пробковой и себаценовой кислотами, бис-триметилсилиловым эфиром янтарной кислоты, а также бис(герматран-1-ил)оксана с янтарной кислотой в среде ацетонитрила, диметилсульфоксида, метанола и воды.

**Взаимодействие 1-герматранола и бис(герматран-1-ил)оксана с малоновой кислотой.** Основными продуктами реакции герматранола **1** и малоновой кислоты при двухчасовом кипячении в ацетонитриле являются соединения **2a** и **2б** (схема 2).

Несмотря на относительно низкую температуру процесса в ацетонитриле образуется также продукт декарбоксилирования – 1-ацетоксигерматран **3** с выходом 7.6% (табл. 1).

Также как при взаимодействии герматранола **1** со щавелевой и винной кислотами [21, 22], реакция с малоновой кислотой в водной среде приводит к разрушению герматранового остова. Однако в этом случае образуется малонат триэтаноламмония **4** (30.9 мол%), а не комплекс триэтаноламмо-

ния с соответствующей германиевой кислотой. В то же время последующее высушивание реакционного остатка при 50°C в вакууме также приводит к продуктам Ge-карбоксилирования **2a** и **2б**, хотя и с гораздо меньшими выходами, чем в ацетонитриле. При этом выход симметричного продукта **2б** совсем низок. Реакционная масса, полученная из водных растворов после выдерживания в вакууме содержит также бис(герматран-1-ил)оксан **5**.

**Взаимодействие 1-герматранола с янтарной кислотой и ее триметилсилиловым эфиром.** Подобно малоновой, янтарная кислота более энергично этерифицирует герматранол в среде ацетонитрила. Проведение реакции в среде кипящего CD<sub>3</sub>CN за 2 ч приводит к образованию в растворе 39.0 и 6.5 мол% соединения **6a** и 1,2-бис(1-герматраноксикарбонил)этана **6б** соответственно (табл. 2). После упаривания досуха реакционной смеси, полученной в CH<sub>3</sub>CN в этих условиях, превращение герматранола в 1-карбоксизамещенные герматраны **6a** и **6б** составляет уже 75.9%.

Янтарная кислота в водной среде приводит к гидролизу герматранола до сукцината триэтаноламмония **7** и германиевой кислоты. Степень гидролиза зависит от его продолжительности, температуры и соотношения герматранола с янтарной кислотой. При последующем выдерживании сухих смесей герматранола и сукцината триэтаноламмония при 50–60°C и пониженном давлении образуются продукты карбоксилирования **6a** и **6б**, хотя и с меньшими выходами, чем в среде CH<sub>3</sub>CN. Повышение содержания исходного герматрано-

**Таблица 2.** Выходы (мол%) продуктов реакции гидрата 1-герматранола с янтарной кислотой по данным ЯМР  $^1\text{H}$ 

№	Растворитель	T, °C	Время, ч	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> GeOC(O)(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOX		5	7
				6a (X = H)	6b [X = Ge(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N]		
1	CD <sub>3</sub> CN	80	2 <sup>a</sup>	39.0	6.5	–	–
2	CH <sub>3</sub> CN	80	2	65.3	10.6	–	–
3	CH <sub>3</sub> CN	80	2 <sup>b</sup>	45.7	9.4	1.8	–
4	CH <sub>3</sub> CN	50	2 <sup>b,в</sup>	47.5	9.0	1.6	–
5	H <sub>2</sub> O	80	2 <sup>г</sup>	27.1	4.1	4.1	–
6	H <sub>2</sub> O	80	2 <sup>д</sup>	38.7	6.6	2.5	–
7	D <sub>2</sub> O	80	1 <sup>д,е</sup>	–	–	–	79.5
8	H <sub>2</sub> O	80	1 <sup>г</sup>	22.1	–	2.5	–
9	H <sub>2</sub> O	25	3 <sup>г</sup>	7.8	–	–	–
10	H <sub>2</sub> O	25	240 <sup>г</sup>	23.2	–	2.0	–

<sup>a</sup> Реакционная масса.

<sup>b</sup> После выдерживания сухой реакционной смеси в вакууме 2 мм рт. ст. при 50°C до постоянной массы.

<sup>в</sup> Мольное отношение герматранолгидрат:янтарная кислота 2:1.

<sup>г</sup> После выдерживания сухой реакционной смеси в вакууме 2 мм рт. ст. при 25°C в течение 2 ч.

<sup>д</sup> Мольное отношение герматранолгидрат:янтарная кислота 1:4.

<sup>е</sup> Выдержанная в вакууме реакционная смесь, растворенная в D<sub>2</sub>O.

ла относительно янтарной кислоты способствует образованию бис(герматран-1-ил)оксана **5**. Повторное растворение реакционных смесей в воде приводит к полному гидролизу карбоксилатов **6a** и **6b**, а также бис(герматран-1-ил)оксана **5** и частичному гидролизу исходного герматранола **1** до сукцината триэтаноламмония и ортогерманиевой кислоты. При мольном соотношении герматранола и янтарной кислоты, равном 1:4, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  раствора реакционной смеси в D<sub>2</sub>O кроме избытка янтарной кислоты наблюдаются лишь 1-герматранол **1** и сукцинат триэтаноламмония **7** в мольном соотношении 1:3.9.

Взаимодействие 1-герматранола с бис(триметилсилил)сукцинатом в мольном соотношении 2:1 в *o*-ксилоле приводит к моно- и дигерматранилзамещенному сукцинатам **6a**, **6b** (схема 3).

Выходы соединения **6a** (16.5 и 29.0 мол% за 10 и 21 ч соответственно) близки к полученным из 1-герматранола и янтарной кислоты в водной среде с последующей топочимической реакцией. Однако реакция между 1-герматранолом и силиловым эфиром янтарной кислоты в кипящем *o*-ксилоле длительностью 21 ч отличается существенно более высоким выходом симметричного продукта **6b** (37.8 мол%), более чем в полтора раз превышая выход монозамещенного продукта **6a** (29.0 мол%).

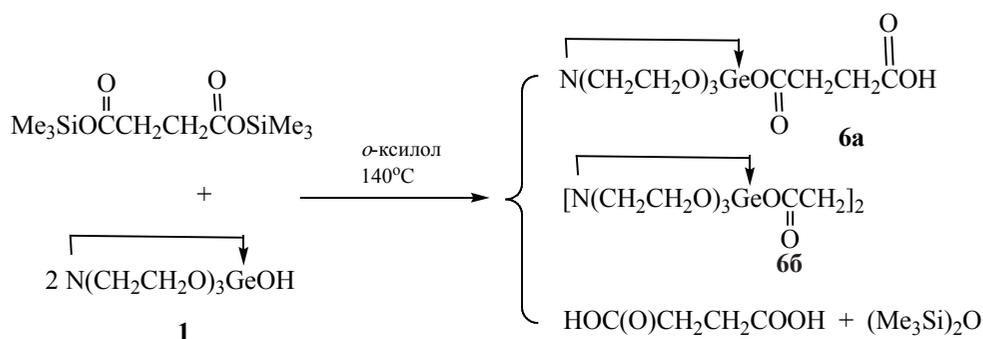
**Схема 3.**

Схема 4.

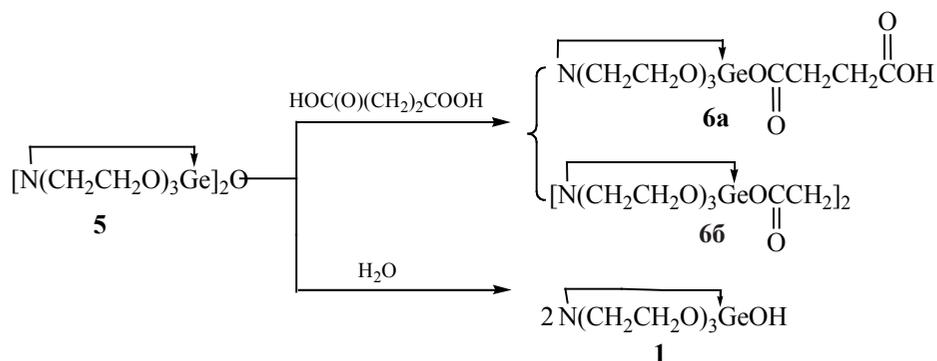
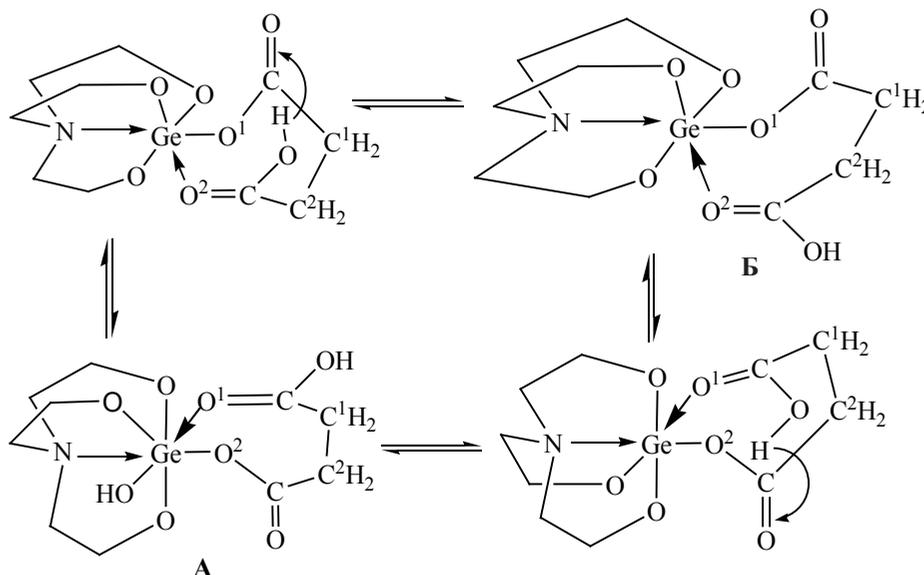


Схема 5.



Янтарная кислота расщепляет гермоксановую связь в бис(герматран-1-ил)оксane **5** с образованием продуктов карбоксилирования **6a**, **6b** и герматранола **1** (схема 4).

На соотношение продуктов этой реакции влияет относительное содержание реагентов и природа растворителя. После кипячения в *o*-ксилоле смеси бис(герматран-1-ил)оксана и янтарной кислоты в течение 5 ч в мольном соотношении 2:1 содержание соединения **6a** составляет менее 2.0%, а соединения **6b** – достигает 24.0 мол%. При соотношении 1:1 выходы соединений **6a** и **6b** составляют 13.4 и 78.1 мол% соответственно. В реакции бис(герматран-1-ил)оксана с янтарной кислотой в сре-

де ДМСО при нагревании до  $100^\circ\text{C}$  в течение 6 ч преимущественно образуется герматранол, а соотношение продуктов карбоксилирования **6a**, **6b** становится обратным – 29.4 и 10.0% соответственно.

Совпадение в спектрах ЯМР химических сдвигов  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  групп  $\text{C}^1\text{H}_2$  и  $\text{C}^2\text{H}_2$  для 1-заместителя в несимметричном Ge-замещенном сукциате **6a** (табл. 3) может быть обусловлено быстрым (в шкале времени ЯМР) динамическим равновесием между структурами **A** и **B** в растворе с попеременным отщеплением-присоединением карбоксильных групп, усредняющим электронное окружение вокруг атомов  $\text{C}^1$  и  $\text{C}^2$  (схема 5).

**Таблица 3.** Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в спектрах ЯМР герматраниловых эфиров дикарбоновых кислот  
 $\text{XOC(O)YCOOGe(OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$

№	X	Y	Растворитель	$\delta_{\text{H}}$ , м. д. ( $J$ , Гц)	$\delta_{\text{C}}$ , м. д.
2a	H	CH <sub>2</sub>	DMCO- <i>d</i> <sub>6</sub>	2.96 т (6H, NCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.6), 3.70 т (6H, OCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.6), 3.13 с (2H, CH <sub>2</sub> )	–
2б	Ge(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	CH <sub>2</sub>	DMCO- <i>d</i> <sub>6</sub>	2.79 т (12H, NCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.7), 3.65 т (12H, OCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.6)	52.36 (NCH <sub>2</sub> ), 57.59 (OCH <sub>2</sub> )
6a	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	CD <sub>3</sub> CN	2.96 т (6H, NCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.7), 3.79 т (6H, OCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.7), 2.44 с (4H, CH <sub>2</sub> )	29.21, 31.04 (CH <sub>2</sub> ), 52.53 (NCH <sub>2</sub> ), 58.03 (OCH <sub>2</sub> )
6б	Ge(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	CD <sub>3</sub> CN	2.96 т (12H, NCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.7), 3.79 т (12H, OCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.7), 2.35 с (4H, CH <sub>2</sub> )	29.90 (CH <sub>2</sub> ), 50.84 (NCH <sub>2</sub> ), 56.01 (OCH <sub>2</sub> )
			DMCO- <i>d</i> <sub>6</sub>	2.94 т (6H, NCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.4), 3.70 т (6H, OCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.6), 2.34 с (4H, CH <sub>2</sub> )	28.81, 30.60 (CH <sub>2</sub> ), 51.07 (NCH <sub>2</sub> ), 56.59 (OCH <sub>2</sub> ), 173.57 (C=O)
8a	H	CH=CH	DMCO- <i>d</i> <sub>6</sub>	2.97 т (6H, NCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.6), 3.73 т (6H, OCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.6), 6.08 д (1H, HC=CHCO, $^3J_{\text{HH}}$ 11.9), 6.45 д (1H, HC=CHCO, $^3J_{\text{HH}}$ 11.9)	
8б	Ge(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	CH=CH	DMCO- <i>d</i> <sub>6</sub>	2.91 т (12H, NCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.6), 3.69 т (12H, OCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.4), 6.17 с (2H, CH=CH)	
11	Ge(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	DMCO- <i>d</i> <sub>6</sub>	1.24 м (4H, CH <sub>2</sub> <sup>4,5</sup> ), 1.41 т (4H, CH <sub>2</sub> <sup>3,6</sup> , $^3J_{\text{HH}}$ 7.3), 2.08 т (4H, CH <sub>2</sub> <sup>2,7</sup> , $^3J_{\text{HH}}$ 7.3), 2.94 т (6H, NCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.6), 3.70 т (6H, OCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.6)	
12	Ge(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	DMCO- <i>d</i> <sub>6</sub>	1.24 с (8H, CH <sub>2</sub> <sup>4,7</sup> ), 1.42 м (4H, CH <sub>2</sub> <sup>3,8</sup> ) 2.08 т (4H, CH <sub>2</sub> <sup>2,9</sup> , $^3J_{\text{HH}}$ 7.3), 2.94 т (6H, NCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.4), 3.70 т (6H, OCH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HH}}$ 5.4)	

**Взаимодействие 1-герматранола с малеиновой кислотой.** При взаимодействии гидрата 1-герматранола **1** с малеиновой кислотой в среде ацетонитрила с последующим выдерживанием твердого реакционного остатка при 50°C в вакууме образуется до 41 мол% продукта монокарбокислирования

**8a.** Выход бис(герматран-1-ил)малеината **8б** втрое ниже (12.5 мол%). Подобно реакции герматранола со щавелевой кислотой образуются также промежуточные продукты с ониевым атомом азота (8.6 мол%), проявляющиеся в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (в DMCO-*d*<sub>6</sub>) в виде широких синглетных сигналов

**Таблица 4.** Химические сдвиги  $^1\text{H}$  в спектрах ЯМР триэтаноламмониевых солей с дикарбоновыми кислотами  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}\cdot\text{HOC}(\text{O})\text{YCOOH}$

№	Y	Растворитель	$\delta_{\text{H}}$ , м. д. (J, Гц)
4	$\text{CH}_2$	$\text{D}_2\text{O}$	3.48 т (6H, $\text{NCH}_2$ , $^3J_{\text{HH}}$ 5.1), 3.95 т (6H, $\text{OCH}_2$ , $^3J_{\text{HH}}$ 5.2)
7	$(\text{CH}_2)_2$	$\text{DMCO}-d_6$	2.91 т (6H, $\text{NCH}_2$ , $^3J_{\text{HH}}$ 5.6), 3.58 т (6H, $\text{OCH}_2$ , $^3J_{\text{HH}}$ 5.6), 2.33 с (4H, $\text{CH}_2$ ), 5.93 уш. с ( $\text{NH}^+$ )
9	$\text{CH}=\text{CH}$	$\text{DMCO}-d_6$	2.97 т (6H, $\text{NCH}_2$ , $^3J_{\text{HH}}$ 5.6), 3.73 т (6H, $\text{OCH}_2$ , $^3J_{\text{HH}}$ 5.6), 6.08 д (1H, $\text{HC}=\text{CHCO}$ , $^3J_{\text{HH}}$ 11.9), 6.45 д (1H, $\text{HC}=\text{CHCO}$ , 11.9)
		$\text{D}_2\text{O}$	3.47 т (6H, $\text{NCH}_2$ , $^3J_{\text{HH}}$ 5.1), 3.95 т (6H, $\text{OCH}_2$ , $^3J_{\text{HH}}$ 5.1), 6.34 с (2H, CH)

**Таблица 5.** Выходы (мол%) продуктов реакции гидрата 1-герматранола с пробковой ( $n = 6$ ) и себаценовой ( $n = 8$ ) кислотами  $\text{HOC}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  по данным ЯМР  $^1\text{H}$

№ опыта	$n$	Растворитель	$T$ , °C	Время, ч	11	12	10	5
1	6	$\text{CH}_3\text{OH}$	63	3	9.1	–	30.1	6.1
2	6	$\text{CH}_3\text{OH}$	63	3 <sup>a</sup>	10.7	–	40.5	2.0
3	6	$\text{CH}_3\text{OH}$	63	3 <sup>b</sup>	2.4	–	2.9	4.9
4	6	$\text{CH}_3\text{OH}$	63	3 <sup>a,b</sup>	17.7	–	6.7	6.2
5	8	$\text{CH}_3\text{OH}$	63	3	–	5.7	26.7	5.2

<sup>a</sup> После выдерживания сухой реакционной смеси в вакууме 2 мм рт. ст. при 50°C в течение 1 ч.

<sup>b</sup> Реакция в водном метаноле.

при 3.30 и 3.74 м. д. соответственно для групп  $\text{N}^+\text{CH}_2$  и  $\text{OCH}_2$ . Эти значения практически соответствуют центрам триплетных сигналов соответствующих групп в спектре малеината триэтаноламмония **9** (табл. 4).

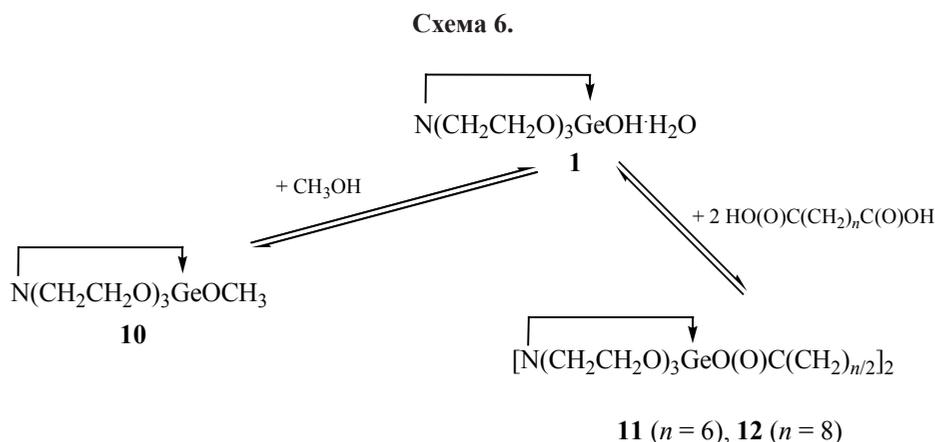
Реакция между гидратом герматранола **1** и малеиновой кислотой в водной среде с последующим выдерживанием при 50°C в вакууме приводит к продукту **8a** с меньшим в 4 раза выходом, чем в ацетонитриле. При этом почти вдвое возрастает доля триэтаноламмониевой соли кислоты **9** (16.6%). В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  этой реакционной смеси, вновь растворенной в воде ( $\text{D}_2\text{O}$ ), наблюдаются химические сдвиги, принадлежащие только 1-герматранолу и триэтаноламмониевой соли малеиновой кислоты **9** (19.3 и 80.7 мол% соответственно). Это подтверждает, что гидролитический распад 1-герматранола и его 1-ацилоксизамещенных возрастает с увеличением силы кислоты и ионизирующей способности растворителя. Если щавелевая и малеиновая кислоты [ $\text{p}K_a(\text{I})$  1.27 и 1.92 соответственно] расщепляют экваториальные связи  $\text{Ge}-\text{O}$  в протонных ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и апротонных растворителях ( $\text{DMCO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), малоновая и янтар-

ная кислоты [ $\text{p}K_a(\text{I})$  2.86 и 4.21 соответственно] – лишь в протонных ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

**Взаимодействие 1-герматранола с пробковой и себаценовой кислотами.** Взаимодействие гидрата герматранола с пробковой и себаценовой кислотами в среде метанола с последующим удалением растворителя и выдерживанием реакционного остатка при 50°C в вакууме приводит к образованию, преимущественно, 1-метоксигерматрана **10**, бис(герматран-1-ил)оксикарбонилзамещенным  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{GeOC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{n/2}]_2$  **11** ( $n = 6$ ) и **12** ( $n = 8$ ) и бис(герматран-1-ил)оксану **5** (табл. 5, схема 6).

Хотя химические свойства пробковой и себаценовой кислот различаются незначительно, выход бис(герматран-1-ил)себаценовата **12** в сравнении с бис(герматран-1-ил)субиратом **11** значительно ниже (2.4 и 9.1 мол% соответственно).

При осуществлении реакции с пробковой кислотой ( $n = 6$ ) в водном метаноле (объемное соотношение  $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$  составляет 9:1) выход карбоксизамещенного герматрана **11** снижается почти в 4 раза (2.4 мол%), а 1-метоксигерматрана **10** –



10 раз. При этом в реакционной смеси продукты гидролитического распада герматранового остова отсутствуют. Последующее выдерживание этой реакционной смеси в вакууме при 50°C приводит к увеличению выхода соединений **11** и **12** до 17.7 и 6.7 мол% соответственно.

Таким образом, реакции гидрата 1-герматранола с дикарбоновыми кислотами осуществляются обратимо как в воде, так и в органических растворителях. Равновесие в сторону 1-карбоксамещенных герматранов смещается при условии удаления образующейся воды, в том числе, топочимически. В водных растворах низших органических кислот герматраны гидролизуются до триэтанолламмониевых солей с этими кислотами.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на приборе Bruker DPX-400 (400.13 и 101.62 МГц соответственно) в  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$  или  $\text{D}_2\text{O}$ .

Соединения идентифицированы по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Значения химических сдвигов протонов и ядер  $^{13}\text{C}$  представлены в табл. 3, 4. Выходы продуктов реакций (в мол%) рассчитаны из значений интегральной интенсивности протонов относительно содержания 1-герматранола.

Все растворители (ацетонитрил, *o*-ксилол, диметилсульфоксид, метанол) использовали очищенными и абсолютированными по методикам, описанным в работе [23], а воду – дистиллированной. Диоксид германия, янтарную, малоновую, малеи-

новую, пробковую и себациновую кислоты марки Ч использовали без дополнительной очистки.

Гидрат 1-гидроксигерматрана **1** был синтезирован по методике [24], т. разл. 240–265°C. Бис(герматран-1-ил)оксан получен с чистотой 98.1 мол% (1.9 мол% 1-герматранола) из гидрата 1-герматранола при нагревании до 220°C в вакууме при 2 мм рт. ст. в течение 3 ч [25]. Бис(триметилсилил)-сукцинат получен по методике [26], т. кип. 90°C (2 мм рт. ст.), т. пл. 50–51°C.

**Общая методика проведения реакций.** а. Раствор или смесь гидрата 1-герматранола **1** в воде или органическом растворителе перемешивали при постоянной температуре в течение фиксированного времени. После удаления растворителя анализировали остаток.

б. Полученный по методике а остаток выдерживали в вакууме при 2 мм рт. ст., затем анализировали.

**Взаимодействие 1-герматранол-гидрата с малоновой кислотой.** 1. Реакционный остаток (0.663 г), полученный по методике а из 0.500 г (1.970 ммоль) гидрата 1-герматранола **1** и 0.233 г (1.970 ммоль) малоновой кислоты в 20 мл ацетонитрила (80°C, 2 ч), после упаривания при 80°C и вакуумирования (50°C, 1 ч), имел следующий состав: 39.9 мол% соединения **2а**, 26.3 мол% соединения **2б**, 5.6 мол% 1-ацетоксигерматрана **3**, 13.8 мол% соединения **1** и 14.4 мол% малоновой кислоты.

2. Реакционный остаток (0.644 г), полученный по методике *б* из 0.500 г (1.970 ммоль) гидрата 1-герматранола **1** и 0.233 г (1.970 ммоль) малоновой кислоты в 8 мл воды (50°C, 2 ч), после упаривания при давлении 20 мм рт. ст. и вакуумирования (50°C, 1 ч), имел следующий состав: 14.4 мол% соединения **2а**, 3.5 мол% соединения **2б**, 35.0 мол% соединения **1**, 1.9 мол% бис(герматран-1-ил)оксана **5**, 40.5 мол% малоновой кислоты и 4.7 мол% малоната триэтаноламмония **4**.

3. Реакционная масса (0.640 г), полученная по процедуре *б* из 0.500 г (1.970 ммоль) гидрата 1-герматранола **1** и 0.233 г (1.970 ммоль) малоновой кислоты в 8 мл воды (80°C, 1 ч), после упаривания и вакуумирования, имела следующий состав: 15.7 мол% соединения **2а**, 6.9 мол% соединения **2б**, 33.5 мол% соединения **1**, 2.3 мол% соединения **5**, 32.0 мол% малоновой кислоты и 9.6 мол% малоната триэтаноламмония **4**. После растворения этой массы в D<sub>2</sub>O раствор содержал 65.0 мол% соединения **4** и 35.0 мол% герматранола **1**.

4. Реакционная масса (0.640 г), полученная в условиях оп. № 3 из 0.500 г (1.970 ммоль) гидрата 1-герматранола и 0.824 г (7.880 ммоль) малоновой кислоты, имела следующий состав: 4.8 мол% соединения **2а**, 1.6 мол% соединения **2б**, 10.7 мол% герматранола **1**, 0.1 мол% соединения **5**, 75.1 мол% малоновой кислоты и 7.7 мол% соединения **4**.

**Взаимодействие 1-герматранолгидрата с янтарной кислотой.** 1. Смесь 0.002 г (0.008 ммоль) гидрата 1-герматранола **1** и 0.001 г (0.008 ммоль) янтарной кислоты в 3 мл CD<sub>3</sub>CN нагревали до 80°C в течение 2 ч. По интегральной интенсивности в спектре ЯМР <sup>1</sup>H в CD<sub>3</sub>CN, реакционная смесь состояла из 26.6 мол% соединения **6а**, 4.3 мол% 1,2-бис(герматраноксикарбонил)этана **6б**, 31.4 мол% герматранола **1**, 1.0 мол% соединения **5** и 36.7 мол% янтарной кислоты.

2. Реакционный остаток (0.892 г), полученный по процедуре *б* из 0.500 г (1.970 ммоль) гидрата 1-герматранола **1** и 0.233 г (1.970 ммоль) янтарной кислоты в 20 мл ацетонитрила (80°C, 2 ч) после удаления ацетонитрила, имел следующий состав: 37.6 мол% соединения **6а**, 6.0 мол% соединения **6б**, 13.8 мол% соединения **1** и 42.5 мол% янтарной кислоты. После выдерживания 0.830 г этого остатка в вакууме при 2 мм рт. ст. при 50°C в течение 2 ч получено 0.670 г твердой массы, содержащей

31.1 мол% соединения **6а**, 6.5 мол% соединения **6б**, 29.2 мол% герматранола **1**, 1.2 мол% соединения **5** и 32.0 мол% янтарной кислоты.

3. Реакционная масса (0.740 г), полученная по процедуре *б* из 0.600 г (2.364 ммоль) гидрата 1-герматранола **1** и 0.140 г (1.182 ммоль) янтарной кислоты в 20 мл дистиллированной воды (80°C, 2 ч), после упаривания при давлении 20 мм рт. ст. и вакуумирования (25°C, 2 ч), имела следующий состав: 21.0 мол% соединения **6а**, 3.2 мол% соединения **6б**, 50.1 мол% герматранола **1**, 3.2 мол% соединения **4** и 22.5 мол% янтарной кислоты.

4. Реакционная масса (1.300 г), полученная по процедуре *а* из 0.600 г (2.364 ммоль) гидрата 1-герматранола и 0.279 г (2.364 ммоль) янтарной кислоты (80°C, 2 ч), имела следующий состав: 26.2 мол% соединения **6а**, 4.5 мол% соединения **6б**, 35.3 мол% герматранола **1**, 1.7 мол% соединения **5** и 32.3 мол% янтарной кислоты.

5. Реакционная масса (0.740 г), полученная по процедуре *а* из 0.500 г (1.970 ммоль) гидрата 1-герматранола и 0.930 г (7.880 ммоль) янтарной кислоты в 10 мл воды (80°C, 1 ч), после испарения воды при давлении 2 мм рт. ст., имела следующий состав: 2.6 мол% соединения **6а**, 8.9 мол% герматранола **1**, 0.3 мол% соединения **5** и 88.2 мол% янтарной кислоты. Раствор этой массы в D<sub>2</sub>O содержал 13.9 мол% сукцината триэтаноламмония **7**, 3.6 мол% герматранола **1** и 82.5 мол% янтарной кислоты.

6. Реакционная масса (1.480 г), полученная по процедуре *а* из 1.070 г (4.210 ммоль) гидрата 1-герматранола и 0.500 г (4.210 ммоль) янтарной кислоты в 5 мл дистиллированной воды после выдерживания при 25°C в течение 10 сут (до полного испарения воды) и вакуумирования (25°C, 2 ч), имела следующий состав: 6.8 мол% соединения **6а**, 21.9 мол% соединения **1**, 0.6 мол% соединения **5** и 70.7 мол% янтарной кислоты.

7. Реакционная масса (0.740 г), полученная по процедуре *б* из 1.000 г (3.940 ммоль) гидрата 1-герматранола и 0.465 г (3.940 ммоль) янтарной кислоты в 15 мл дистиллированной воды (25°C, 3 ч), после испарения воды при давлении 20 мм рт. ст. и вакуумирования имела следующий состав: 4.6 мол% соединения **6а**, 54.3 мол% герматранола **1** и 41.1 мол% янтарной кислоты.

**Реакция 1-герматранола с бис(триметилсилил)сукцинатом.** 1. Реакционная масса (2.740 г), полученная по процедуре *a* из 2.200 г (9.360 ммоль) герматранола **1** и 2.457 г (9.360 ммоль) бис(триметилсилил)сукцината в 350 мл *o*-ксилола (140°C, 10 ч) после выдерживания в вакууме при 2 мм рт. ст. при 25°C в течение 1 ч, имела следующий состав: 12.9 мол% соединения **6a**, 1.3 мол% соединения **6b**, 62.2 мол% герматранола **1** и 23.6 мол% янтарной кислоты.

2. Реакционная масса (2.473 г), полученная по процедуре *a* из 2.010 г (8.525 ммоль) герматранола **1** и 2.237 г (8.525 ммоль) бис(триметилсилил)сукцината в 200 мл *o*-ксилола (140°C, 21 ч) после выдерживания в вакууме при 2 мм рт. ст. (25°C, 1 ч), имела следующий состав: 27.0 мол% соединения **6a**, 35.2 мол% соединения **6b**, 30.9 мол% герматранола **1** и 6.9 мол% янтарной кислоты.

**Взаимодействие бис(герматран-1-ил)оксана с янтарной кислотой.** 1. Реакционная масса (1.218 г), полученная по процедуре *a* из 1.000 г (2.205 ммоль) бис(герматран-1-ил)оксана **5** и 0.260 г (2.205 ммоль) янтарной кислоты в 60 мл *o*-ксилола (140°C, 5 ч) после выдерживания в вакууме (50°C, 1 ч), имела следующий состав: 13.4 мол% соединения **6a**, 78.1 мол% соединения **6b** и 8.5 мол% герматранола **1**.

2. Аналогично из 2.000 г (4.410 ммоль) бис(герматран-1-ил)оксана **5** и 0.260 г (2.205 ммоль) янтарной кислоты получено 2.065 г бесцветного порошка, состоящего из 1.7 мол% соединения **6a**, 24.6 мол% соединения **6b**, 7.1 мол% герматранола **1** и 66.5 мол% соединения **5**.

**Взаимодействие 1-герматранола с малеиновой кислотой.** 1. К нагретому до 80°C раствору 0.500 г (1.970 ммоль) гидрата 1-герматранола **1** в 15 мл ацетонитрила прибавляли при перемешивании раствор 0.229 г (1.970 ммоль) малеиновой кислоты в 10 мл ацетонитрила в течение 2 ч. Полученный раствор кипятили еще 3 ч. Ацетонитрил упаривали при 80°C и выдерживали остаток в вакууме при 2 мм рт. ст. при 50°C в течение 1 ч. Полученная реакционная масса (0.628 г) содержала 28.7 мол%  $\beta$ -(герматран-1-оксикарбонил)пропеновой кислоты **8a**, 9.0 мол% бис(герматран-1-ил)малеината **8b**, 26.1 мол% герматранола **1**, 30.2 мол% малеиновой кислоты и 6.0 мол% малеината триэтанолламмония **9**.

2. Реакционная масса (0.697 г), полученная по процедуре *a* из 0.500 г (1.970 ммоль) гидрата 1-герматранола **1** и 0.229 г (1.970 ммоль) малеиновой кислоты в 10 мл воды (80°C, 1 ч) с удалением воды при давлении 20 мм рт. ст. и вакуумированием (50°C 1 ч), содержала 5.8 мол% соединения **8a**, 5.4 мол% соединения **8b**, 8.4 мол% соединения **9**, 29.9 мол% герматранола **1**, 1.0 мол% соединения **5** и 49.5 мол% малеиновой кислоты. В растворе этой массы в D<sub>2</sub>O содержится лишь 80.7 мол% малеината триэтанолламмония **9** и 19.3 мол% герматранола **1**.

**Взаимодействие 1-герматранола с пробковой и себациновой кислотами.** 1. Реакционная масса (1.300 г), полученная по процедуре *a* из 1.000 г (4.240 ммоль) 1-герматранола, 0.370 г (2.120 ммоль) пробковой кислоты в 5 мл метанола (63°C, 3 ч) и высушенная в вакууме при 2 мм рт. ст. (25°C, 1 ч), имела следующий состав: 21.1 мол% 1-метоксигерматрана **10**, 6.4 мол% бис(герматран-1-ил)суберата **11**, 38.3 мол% герматранола **1**, 4.3 мол% соединения **5** и 29.9 мол% пробковой кислоты. После выдерживания этой массы в вакууме при 2 мм рт. ст. (50°C, 1 ч) ее состав изменился: 7.4 мол% соединения **11**, 28.1 мол% соединения **10**, 32.4 мол% герматранола **1**, 1.4 мол% соединения **5** и 30.7 мол% пробковой кислоты.

2. Реакционная масса (1.300 г), полученная по процедуре *a* из 0.370 г (2.120 ммоль) пробковой кислоты и 1.000 г (4.240 ммоль) 1-герматранола **1** в 4.5 мл метанола и 0.5 мл воды (63°C, 3 ч) и выдержанная в вакууме при 2 мм рт. ст. (25°C, 1 ч), имела следующий состав: 1.7 мол% соединения **11**, 3.4 мол% соединения **5**, 63.0 мол% герматранола **1**, 2.0 мол% соединения **10** и 30.0 мол% пробковой кислоты. После выдерживания этой массы в вакууме при 2 мм рт. ст. (50°C, 1 ч), ее состав изменился: 12.1 мол% соединения **11**, 4.6 мол% соединения **10**, 47.3 мол% герматранола **1**, 4.2 мол% соединения **5** и 31.8 мол% пробковой кислоты.

3. Из 1.000 г (4.240 ммоль) 1-герматранола и 0.430 г (2.120 ммоль) себациновой кислоты в 5 мл метанола по процедуре *a* получено 1.440 г вязкой массы, содержащей 4.0 мол% бис(герматран-1-ил)себацината **12**, 18.6 мол% соединения **10**, 43.4 мол% герматранола **1**, 3.6 мол% соединения **5** и 30.4 мол% себациновой кислоты.

**Комплексы триэтанолamina с дикарбоновыми кислотами** (НОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N НОС(О)УСООН **4** (У = СН<sub>2</sub>), **7** (У = СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>) и **9** (У = СН=СН) синтезированы с целью их идентификации в реакционных смесях по следующей методике. Раствор эквимолекулярных количеств триэтанолamina и соответствующей дикарбоновой кислоты в воде, по массе 10-кратно превышающей суммарную массу реагентов, кипятили в течение 2 ч. Воду испаряли при давлении 10 мм рт. ст. и 50°C. Образовавшееся твердое вещество или вязкую массу вакуумировали при 2 мм рт. ст. в течение 1 ч. Выход комплексов триэтанолamina с соответствующими дикарбоновыми кислотами **4**, **7** и **9** составил 96.5–99.4%.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Барышок Виктор Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3805-4157>

Ле Занг Ньят Тхюи, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6437-0698>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность А.И. Албанову (Институт химии СО РАН) за снятие некоторых спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lukevics E., Ignatovich L. in: *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents. The Use of Metals in Medicine* / Eds M. Gielen, E.R.T. Tiekink. Chichester: J. Wiley, 2005. Vol. 15. P. 279.
2. Менчиков Л.Г., Игнатенко М.А. // *Хим.-фарм. ж.* 2012. Т. 46. № 11. С. 3; *Menchikov L.G., Ignatenko M.A.* // *Pharm. Chem. J.* 2013. Vol. 46. P. 635. doi 10.1007/s11094-013-0860-2
3. Ye L., Zhang W. // *Med. Chem.* 2007. Vol. 3. N 5. P. 466. doi 10.2174/157340607781745465
4. Ye L., Luo Y., Peng X., Zhou Y., Ou X. // *Med. Chem.* 2009. Vol. 5. N 4. P. 382. doi 10.2174/157340609788681539
5. Ye L., Ou X., Peng X., Luo Y. // *Med. Chem.* 2012. Vol. 8. N 4. P. 595. doi 10.2174/157340612801216157

6. Миронов В.Ф., Чернышев Е.А., Малочкин В.В., Мартынов А.И., Куликов Г.А. Пат. 2108096 (1998). РФ.
7. Исаев А.Д., Баширова С.А., Павлов К.В. Пат. 2272624 (2006). РФ.
8. Шкуренко С.И., Куленина В.А., Щербинин В.В., Крылов А.Л., Беляков А.В., Галичев К.В., Слюсарь Н.Н. Пат. 2236196 (2004) РФ.
9. Барышок В.П., Абзаева К.А., Расулов М.М., Подгорбунская Т.А. // *Изв. вузов. Сер. прикл. хим. и биотехнол.* 2018. Т. 8. № 1. С. 153. doi 10.21285/2227-2925-2018-8-1-153-158
10. Воронков М.Г., Левит Т.Х., Кириллов А.Ф., Барышок В.П., Козьмик Р.А., Скуртул А.М., Грозова В.М., Овчинникова З.А. // *Докл. АН СССР.* 1988. Т. 299. № 2. С. 509.
11. Shigarova A.M., Grabelnych O.I., Baryshok V.P., Borovskii G.B. // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2016. Vol. 52. N 4. P 410. doi 10.1134/S0003683816040153
12. Щербинин В.В., Чернышев Е.А. Пат. 2104033 (1998). РФ.
13. Соловьев Е.В., Щербинин В.В., Чернышев Е.А., Котрелев М.В. Пат. 2233286 (2003). РФ.
14. Исаев А.Д., Баширова С. А. Пат. РФ 2333912 (2008). РФ.
15. Zaitseva G.S., Livantsova L.I., Nasim M., Karlov S.S., Churakov A.V., Howard J.A.K., Avtomonov E.V., Lorberth J. // *Chem. Ber.* 1997. Vol. 130. N 6. P. 739. doi 10.1002/cber.19971300611
16. Li J., Xie Q., Wang J., Liu H., Hang H., Yao X. // *Guangdong Weiliang Yuansu Kexue.* 1998. Vol. 5. N 2. P. 26; С. А. 1999. Vol. 130. P. 9909.
17. Барышок В.П., Ле Н.Т.З. // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 12. С. 2016; *Baryshok V.P., Le N.T.Z.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 12. P. 2748. doi 10.1134/S1070363215120154
18. Воронков М.Г., Кочина Т.А., Елисеев Г.С. // *Физика и химия стекла.* 2012. Т. 38. № 6. С. 921; *Voronkov M.G., Kochina T.A., Eliseev G.S.* // *Glass Phys. Chem.* 2012. Vol. 38 N 6. P. 921.
19. Барышок В.П., Ле Н.Т.З. // *Изв. вузов. Сер. прикл. хим. биотехнол.* 2019. Т. 9. № 4. С. 590. doi 10.21285/2227-2925-2019-9-4-590-599
20. Барышок В.П., Ле Н.Т.З. // *Булперовск. сообщ.* 2015. Т. 42. Вып. 4. С. 100.
21. Барышок В.П., Расулов М.М., Кудисов В.С., Моторина И.Г., Юшков Г.Г., Расулов Р.М., Деманова И.Ф. Пат. 2661616 (2016). РФ // *БИ.* 2017. № 32.
22. Королев Ю.М., Баширова С.А. // *Докл. АН.* 2010. Т. 435. № 6. С. 764; *Korolev Y.M., Bashkirova S.A.* // *Doklady Phys. Chem.* 2010. Vol. 435. N 2. P. 205. doi 10.1134/S0012501610120043
23. *Лабораторная техника органической химии* / Под ред. Б. Кейла. М.: Мир, 1966. С. 210.
24. Воронков М.Г., Овчинникова З.А., Барышок В.П. // *Изв. АН. СССР. Сер. хим.* 1987. Т. 4. С. 880.
25. Миронов В.Ф. // *Металлоорг. хим.* 1993. Т. 6. Вып. 2. С. 243.
26. Воронков М.Г., Ярош О.Г. // *ЖОХ.* 1972. Т. 42. С. 2030.

# Reactions of 1-Germatranol Hydrate with Dicarboxylic Acids

V. P. Baryshok<sup>a,\*</sup> and G. N. T. Le<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, 664074 Russia

<sup>b</sup> Institute of Chemistry of Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, 10000 Vietnam

\*e-mail: baryshok@istu.edu

Received September 1, 2021; revised November 1, 2021; accepted November 3, 2021

The reactions of 1-germatranol hydrate with malonic, succinic, maleic, cork and sebacic acids and bistrimethylsilyl ester of succinic acid, as well as bis(germatran-1-yl)oxane with succinic acid in acetonitrile, water, methanol, and dimethylsulfoxide were studied. In organic solvents, mono- and dicarboxyl-substituted 1-germatranols were formed, which, like 1-germatranol, were reversibly hydrolyzed with water in an acidic medium. Removing water from reaction mixtures by evaporation and in a topochemical reaction increases the yield of esterified 1-germatranol.

**Keywords:** 1-germatranol hydrate, dicarboxylic acids, bis(germatran-1-yl)oxide, esterification, hydrolysis, topochemical reaction

# ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КРЕМНИЙ- ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 3-АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА, ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И (1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕН)ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. Т. И. Куликова, Н. В. Золотарева, О. В. Новикова, В. В. Семенов\*

*Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева Российской академии наук,  
ул. Тropicина 49, Нижний Новгород, 603950 Россия  
\*e-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru*

Поступило в Редакцию 30 апреля 2021 г.  
После доработки 6 июня 2021 г.  
Принято к печати 13 июня 2021 г.

Взаимодействие 3-аминопропилтриэтоксисилана с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой в среде 96%-ного этилового спирта приводит к образованию 3-окси(этокси)силилпропиламмониевой соли (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты. Соединение растворяется в воде и регенерируется после упаривания и сушки на воздухе и в вакууме. Исходный низкопористый ксерогель и продукты его пиролиза на воздухе и в инертной атмосфере представляют собой аморфные фазы, имеющие примеси кристаллических составляющих. Взаимодействие тетраэтоксисилана с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой приводит к полностью аморфизированному непористому продукту конденсации, теряющему 57% массы после обработки водой.

**Ключевые слова:** 3-аминопропилтриэтоксисилан, тетраэтоксисилан, соли аминов, (1-гидроксиэтилиден)-дифосфоновая кислота, золь-гель процессы

**DOI:** 10.31857/S0044460X2112012X

Аморфные и кристаллические фосфосиликаты применяются в качестве кислотных катализаторов в процессах гидрирования и олигомеризации олефинов [1, 2]. Фосфосиликатные стекла, подвергнутые соответствующей обработке, представляют интерес для получения биологически активных материалов [3, 4] и ионных проводников, используемых при изготовлении топливных элементов и химических сенсоров [5–8]. Фосфосиликатные ксерогели различного состава получали, используя в качестве источника кремния  $\text{Si}(\text{OMe})_4$  или

$\text{Si}(\text{OEt})_4$ , фосфора –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{POCl}_3$  [5, 6, 9–12], а также  $\text{PO}(\text{OMe})_3$  и  $\text{PO}(\text{OEt})_3$  [13–15], предварительно подвергая кремнийсодержащий компонент гидролизу. Эти материалы обладают развитой удельной поверхностью и высокой пористостью.

Мономерные, а также олиго- и полимерные силиловые эфиры фосфорных кислот получают взаимодействием органохлорсиланов с фосфорными кислотами, их эфирами и солями, а также алкокси-, ацилокси- и гидроксисиланов с фосфорными кислотами и их хлорангидридами и пятиокисью

Схема 1.

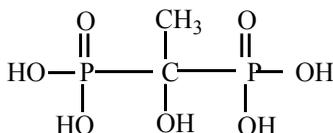
**3** (H<sub>4</sub>L)

Схема 2.

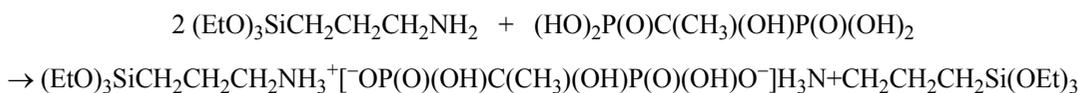
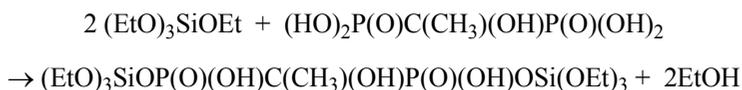


Схема 3.



фосфора. Аминосиланы и гексаалкилдисилазаны также дают силиловые эфиры при взаимодействии с фосфорной кислотой [16, 17]. Во всех перечисленных реакциях фосфорсодержащий компонент несет кислотную функцию, в то время как реагент, содержащий кремний, в целом нейтрален. Реакция 3-аминопропилтриэтоксисилана с триметилфосфатом [18] приводит к образованию полифосфосилоксана, в то время как при взаимодействии с трифенилфосфатом [19] получаются амидофосфатные олигомеры. 3-Аминопропилтриэтоксисилан использовался при создании молекулярно-импринтированных полимеров из тетраэтоксисилана [20], для модификации поверхности фосфатированных магнитомягких композитов [21] на основе железа.

В настоящей работе представлены результаты исследования реакций 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** и тетраэтоксисилана **2** с 1-(гидроксиэтилен)дифосфоновой кислотой **3** (H<sub>4</sub>L, схема 1). Она представляет собой сильную четырехосновную кислоту, хорошо растворимую в воде и этаноле.

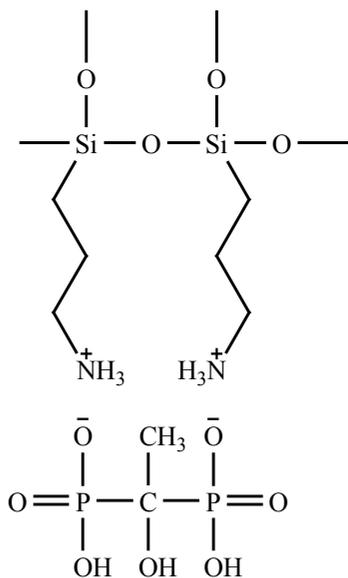
Основной способ получения разнообразных гелей оргоалкоксисиланов заключается во введении в исходный мономер органической группы, в том числе хелатирующей, с последующим прове-

дением полимеризации под действием кислот или оснований. Введенная группировка должна выдерживать условия полимеризации и не отщепляться от атома кремния. Большие возможности для дизайна замещенных органотриалкоксисиланов предоставляет коммерчески доступное соединение – 3-аминопропилтриэтоксисилан **1**. С протонными кислотами он может образовывать аммониевые соли. Введение атомов фосфора в гель можно осуществить посредством реакции 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** с фосфоновыми кислотами (схема 2).

Комплексы органических аминов с полифункциональными фосфоновыми кислотами [17] растворяются в водной среде и выкристаллизовываются из пересыщенных растворов. В реакции с 3-аминопропилтриэтоксисиланом **1** кислота в значительной степени нейтрализуется. При взаимодействии с тетраэтоксисиланом **2** она должна выступать как в качестве реагента, замещающего этоксигруппу, так и в качестве катализатора золь-гель полимеризации (схема 3).

Получающиеся при этом силиловые эфиры фосфоновых кислот гидролитически неустойчивы, поэтому в конечном продукте гидролиза атомы кремния могут быть не связаны посредством фраг-

Схема 4.



ментов Si–O–P. После образования аммониевой соли (быстро протекающей реакции) фрагменты –Si–OEt в кремнийорганической части молекулы могут взаимодействовать с кислотными –P(O)OH и гидроксильными –COH группами кислоты. Полифункциональность реагентов [4 (1), 4 (2), 5 (3)] будет приводить к образованию полимеров уже на стадии их взаимодействия без добавления воды.

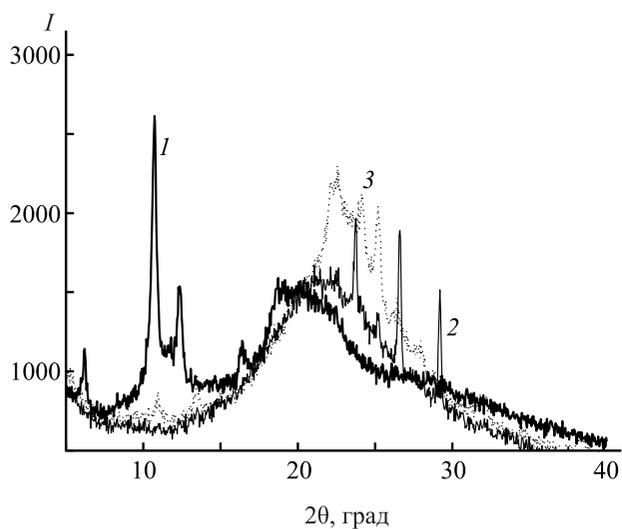
Смешивание растворов 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** и 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты **3** в этиловом спирте вызывает быстрое помутнение, объясняющееся образованием аммониевой соли. Нагревание приводит к накоплению твердой фазы за счет протекающих реакций конденсации. Содержащиеся в 96%-ном спирте молекулы воды обеспечивают гидролитическую конденсацию олигомерных молекул, однако застудневания смеси не наблюдается. Она представляет собой вязкую суспензию, которая может быть отфильтрована от спирта. После нагревания в вакууме продукт реакции 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** с 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой **3** представляет собой легкий белый порошок, растворимый в воде. Упариванием раствора и сушкой на воздухе при 110–120°C ксерогель может быть регенерирован. Свойство растворяться в водной среде характерно для немногих продуктов гидролитической конденсации функционализирован-

ных алкоксисиланов и, в частности, для 3-аминопропилсилсесквиоксана  $O_{1.5}SiCH_2CH_2CH_2NH_2$  – продукта гидролиза чистого 3-аминопропилтриэтоксисилана **1**.

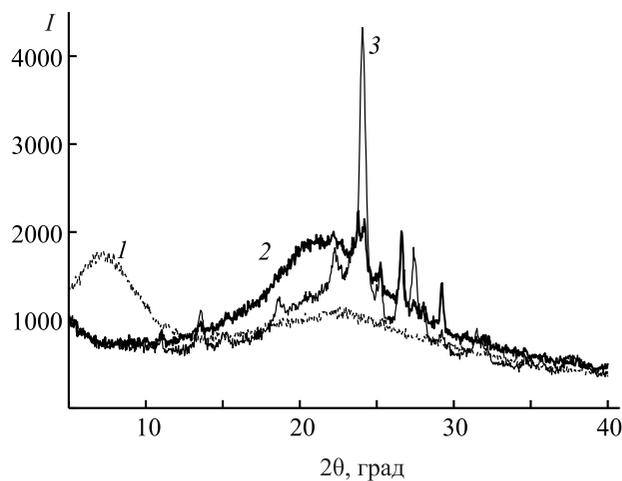
ИК спектр ксерогеля характеризуется, прежде всего, широкой интенсивной плохо структурированной полосой поглощения при 3500–2200  $cm^{-1}$ , в которую входят N–H-колебания фосфоаммониевых групп  $[P(O)(OH)O]^-NH_3^+$ , колебания CO–H и PO–H фрагментов фосфоновой кислоты. Полоса деформационных колебаний N–H (1620  $cm^{-1}$ ) сдвинута в высокочастотную область относительно аналогичной полосы в спектре 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** (1599  $cm^{-1}$ ) или 3-аминопропилсилсесквиоксана (1602  $cm^{-1}$ ). Вторая серия интенсивных полос лежит в области 1200–950  $cm^{-1}$ , характерной для силоксанов и фосфосиликатов. Растворение ксерогеля в воде и последующее регенерирование оставляет спектр неизменным в области 2000–500  $cm^{-1}$ , но приводит к возрастанию поглощения в диапазоне 3500–2200  $cm^{-1}$ , что объясняется абсорбцией молекул воды и образованием водородных связей с группами ROH и COH. Возвращение исходной формы спектра достигается нагреванием гидроксильированного ксерогеля в вакууме до 150°C. Данные ИК спектроскопии и элементного анализа для ксерогеля, полученного из 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** и 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты **3** в молярном соотношении 2:1, хорошо согласуются с приведенной ниже формулой (схема 4).

Ксерогель 3-аминопропилтриэтоксисилан–1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновая кислота представляет собой непористое соединение ( $S_{уд}$  0.4  $m^2/g$ ). при отжиге на воздухе органическая составляющая выгорает, и удельная площадь поверхности возрастает до 9.9  $m^2/g$ . Пиролиз в токе аргона приводит к незначительному (до 0.8  $m^2/g$ ) увеличению площади. На рис. 1 представлены данные рентгеновского фазового анализа исходного ксерогеля и продуктов его пиролиза.

Как видно из рис. 1, исходный ксерогель и продукты его пиролиза представляют собой аморфные фазы с примесями кристаллических составляющих. В исходном соединении рефлексы кристаллических фаз располагаются справа от аморфного гало (в области малых углов отражения), тогда как



**Рис. 1.** Дифрактограммы ксерогеля 3-окси(этокси)-силилпропиламмониевой соли 1-(гидроксиэтилиден)-дифосфоновой кислоты (1) и продуктов его пиролиза в инертной атмосфере (2) и на воздухе (3).



**Рис. 2.** Дифрактограммы соединения, полученного конденсацией тетраэтоксисилана с 1-(гидроксиэтилиден)-дифосфоновой кислотой (1) и продуктов его пиролиза в инертной атмосфере (2) и на воздухе (3).

в продуктах пиролиза они накладываются на него в большей степени слева. Известно, что аммониевые соли 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты легко кристаллизуются как из водных, так и из спиртовых растворов [22]. Серия интенсивных рефлексов в исходном соединении обусловлена аммониевой солью. При этом доля кристаллической составляющей достаточно велика. Нагревание до 700°C как на воздухе, так и в токе аргона вызывает полное разрушение аммониевой соли, увеличение доли аморфной составляющей и появление новых кристаллических фаз (табл. 1). Состав последних слабо зависит от условий отжига. Как и следовало ожидать, силикофосфат  $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$  в наибольшем количестве присутствует в продукте пиролитического разложения при доступе воздуха. Наличие фаз углерода, графита, нитрида углерода при отжиге на воздухе обусловлено малой пористостью соединения, что затрудняет доступ кислорода и протекание реакций окисления. В то же время их присутствие в несколько больших количествах в продуктах пиролиза в токе аргона представляется вполне логичным.

Взаимодействие тетраэтоксисилана 2 с 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой 3 приводит к полностью аморфному практически непори-

стому ( $S_{\text{уд}}$  1.4 м<sup>2</sup>/г) соединению (рис. 2). Продукт конденсации в воде полностью не растворяется. В то же время потеря массы после обработки водой составляет 57%, что обусловлено гидролитической неустойчивостью сложноэфирной связи  $-\text{Si}-\text{O}-\text{P}(\text{O})-$ . Вода вымывает 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновую кислоту и образующийся в результате гидролиза этанол. Рентгенограмма продукта конденсации (до промывания водой) состоит из двух размытых волн гало в области углов отражения  $2\theta$  5–10 и 15–35°. Отсутствие кристаллической составляющей свидетельствует о том, что 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновая кислота 3 (кристаллическое соединение) полностью вовлечена в конденсацию с тетраэтоксисиланом 2 и отсутствует в конечном продукте в свободном состоянии. Нагревание до 700°C в инертной атмосфере приводит к возрастанию удельной площади поверхности до 15.0 м<sup>2</sup>/г, образованию кристаллических фаз и сохранению аморфной составляющей. В отличие от этого, пиролитическое разложение в окислительной атмосфере сдвигает процесс преимущественно в сторону генерирования кристаллических фосфосиликатов, при этом пористость не увеличивается,  $S_{\text{уд}}$  1.5 м<sup>2</sup>/г. Доля аморфной фазы представляется менее значительной. Среди кри-

**Таблица 1.** Относительное содержание кристаллических фаз (%), образующихся при нагревании ксерогеля до 700°C на воздухе и в токе аргона

Кристаллическая фаза <sup>a</sup>	Отжиг на воздухе	Отжиг в потоке аргона
Silicon Phosphate Oxide Si <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O	24	9
Carbon-C-Orthorhombic	15	17
Graphite-3R-C-Rhombo.H.axes	9	11
Carbon Nitride-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Hexagonal	9	11
Moissanite-33R,syn-SiC-Rhombo.H.axes	–	3

<sup>a</sup> Идентифицированы с помощью базы данных PDF-2 Release 2009.

сталлических фаз идентифицируются только графит, моноклинная и кубическая двуокись кремния. Идентифицировать образующиеся фосфосиликаты с помощью базы данных PDF-2 Release 2009 не удалось.

Таким образом, исследование реакций 3-аминопропилтриэтоксисилана и тетраэтоксисилана с 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой свидетельствует о существенной разнице в протекании процессов и в свойствах получающихся продуктов. Наличие в молекуле 3-аминопропилтриэтоксисилана аминогруппы приводит к образованию аммонийной соли. Продукт гидролиза (силсесквиоксан) растворяется в воде и может быть регенерирован после ее удаления. Соединение, получающееся в реакции тетраэтоксисилана с 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой, характеризуется наличием гидролитически нестойких сложноэфирных связей –Si–O–P(O)–, вследствие чего при обработке водой происходит их разрушение и вымывание образующейся 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты и этилового спирта. Термическая обработка продуктов реакций приводит к образованию низкопористых ксерогелей, состоящих из аморфной и кристаллических фаз.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом масле между пластинами KBr регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS анализаторе Vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH) в конфигурации, газ-носитель – гелий марки 6.0. Рентгенографические

исследования выполнены на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Удельные площади поверхности образцов определяли методом тепловой десорбции азота из газовой гелиево-азотной смеси на газометре ГХ-1, оснащенным детектором по теплопроводности.

В работе использовали (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновую кислоту H<sub>4</sub>L·H<sub>2</sub>O марки Ч (Химпром, Новочебоксарск) и 3-аминопропилтриэтоксисилан (Алтайхимпром, Славгород).

**Реакция 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** с 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой **3**.** а. *Соотношение реагентов 4:1.* К раствору 5.00 г (2.23×10<sup>-2</sup> моль) 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты **3** в 40 мл 96%-ного этанола прибавляли по каплям при перемешивании 21 мл (19.77 г, 8.92×10<sup>-2</sup> моль) 3-аминопропилтриэтоксисилана **1**. Реакционная смесь нагревалась до 40°C и мутнела. Через 5 ч осадок отфильтровывали и сушили в вакууме при 160°C. Получали 12.70 г 3-окси(этокси)силпропиламмониевой соли (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты в виде белого, легкого мелкодисперсного порошка. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3357, 3167, 2728, 1626, 1531, 1340, 1305, 1218 пл, 1126, 1048, 962, 935, 798, 747, 691, 628. Найдено, %: С 22.32; Н 6.11; N 5.72. C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>11</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 21.72; Н 5.47; N 6.34.

Часть полученного соединения (8.3 г) растворяли в 30 мл дистиллированной воды, раствор фильтровали и упаривали. Остаток сушили на воздухе при 110°C. Получили 6.5 г ксерогеля в виде белой массы, легко разбивающейся до легкого белого порошка. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3500–3000 ш, 1629, 1542, 1340, 1304, 1224 пл, 1140, 1039, 1003, 961,

896, 795, 750, 723, 690, 640, 538. Отжиг на воздухе при 700°C вызывал потерю массы 46% и образование черного спекшегося остатка, трудно размалывающегося до порошка. Нагревание в токе аргона привело к убыли массы 50% и образование спекшейся светло-серой массы.

*б.* Соотношение реагентов 2:1. К раствору 1.57 г ( $7.11 \times 10^{-3}$  моль) 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** в 10 мл 96%-ного этилового спирта приливали раствор 0.80 г ( $3.55 \times 10^{-3}$  моль) 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты **3** в 10 мл 96%-ного этилового спирта. Содержание воды в 20 мл 96%-ного этанола составило  $3.50 \times 10^{-2}$  моль, соотношение  $H_2O:1 = 5:1$ . Смесь перемешивали 5 ч, затем осадок отфильтровывали и нагревали в вакууме до 120°C. Получали 1.30 г ксерогеля в виде белого мягкого порошка. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3390 пл, 3169, 1620, 1528, 1215 пл, 1128, 1048, 1006, 956, 795, 756, 723, 637, 518. Найдено, %: С 22.19; Н 6.04; N 6.24.  $C_8H_{24}N_2O_{11}P_2Si_2$ . Вычислено, %: С 21.72; Н 5.47; N 6.34.

**Реакция тетраэтоксисилана 2 с 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой.** *а.* К раствору 5.19 г ( $2.32 \times 10^{-2}$  моль) 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты **3** в 20 мл этанола при перемешивании добавляли 15.70 мл (14.66 г,  $7.04 \times 10^{-2}$  моль) тетраэтоксисилана **2**. Реакционная смесь нагревалась до 45°C. Перемешивание при нагревании продолжали 10 ч. Из полученного прозрачного раствора отгоняли этанол, остаток нагревали в вакууме до 170°C. Получили 11.02 г соединения в виде белой массы, легко растирающейся в порошок. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3321, 2740, 2270, 2180, 1879, 1638, 1295, 1194 пл, 1161, 1084, 971, 801. Промывание дистиллированной водой привело к потере массы 57% за счет удаления 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты и этанола, получающегося при гидролизе остаточных этоксисилильных групп. Отжиг на воздухе при 700°C вызвал потерю массы 36% и образование черного легко перетирающегося порошка. Нагревание в токе аргона привело к образованию спекшегося темно-серого остатка. Потери массы составили 46%.

*б.* К 15 мл (14.01 г,  $6.73 \times 10^{-2}$  моль) тетраэтоксисилана **2** при перемешивании прибавляли 4.99 г ( $2.22 \times 10^{-2}$  моль) мелко растертой 1-(гидроксиэти-

лиден)дифосфоновой кислоты **3**. Через 2 ч нагревания при 90–100°C реакционная смесь закипала вследствие накопления этилового спирта. Через 8 ч нагревания и перемешивания реакционная смесь представляла собой белую вязкую массу. Нагреванием в вакууме до 150°C получали 7.59 г продукта конденсации. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3366, 2281, 1617, 1158, 1084, 971, 804. Найдено, %: С 19.26; Н 4.80; Р 13.57; Si 18.45.

Отжиг на воздухе проводили нагреванием в трубчатой электропечи в открытом кварцевом стакане при температуре красного каления. После выгорания органической компоненты остаток нагревали 1 ч в муфельной печи при 700°C. Отжиг в инертной атмосфере осуществляли в кварцевой пробирке, помещенной в кварцевую трубу, обогреваемую электропечью. Через трубу продували медленный поток аргона.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Куликова Татьяна Ивановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8397-0146>

Золотарева Наталья Вадимовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3209-2929>

Новикова Ольга Валерьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8890-5944>

Семенов Владимир Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2352-773X>

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования выполнены в рамках госзадания (тема № 45.8 «Химия функциональных материалов», рег. № 0094-2016-0012) с использованием оборудования Аналитического центра Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62120X0040).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krawietz T.R., Lin P., Lotterhos K.E., Torres P.D., Barich D.H., Clearfield A., Haw J.F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120. P. 8502. doi 10.1021/ja9813461
2. *Fougret C.M., Hölderich W.F.* // *Appl. Catal. (A)*. 2001. Vol. 207. P. 295. doi 10.1016/S0926-860X(00)00666-9
3. *Hench L.L.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. Vol. 74. P. 1487. doi 10.1111/j.1151-2916.tb07132x
4. *Knowles J.C.* // *J. Mater. Chem.* 2003. Vol. 13. P. 2395. doi 10.1039/B307119G
5. *Nogami M., Nagao R., Wong C., Kasuga T., Hayakawa T.* // *J. Phys. Chem. (B)*. 1999. Vol. 103. P. 9468. doi Org/10.1021/jp991277s
6. *Aparicio M., Klein L.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2003. Vol. 28. P. 199. doi 10.1023/A:1026029132719
7. *D'Apuzzo M., Aronne A., Esposito S., Pernice P.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2000. Vol. 17. P. 247. doi 10.1023/A:1008720223563
8. *Nogami M., Daiko Y., Goto Y., Usui Y., Kasuga T.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2003. Vol. 26. P. 1041. doi 10.1023/A:1020738219538
9. *Clayden N.J., Esposito S., Pernice P., Aronne A.* // *J. Mater. Chem.* 2002. Vol. 12. P. 3746. doi 10.1039/b205950a
10. *Clayden N.J., Esposito S., Pernice P., Aronne A.* // *J. Mater. Chem.* 2001. Vol. 11. P. 936. doi 10.1039/b004107f
11. *Massiot Ph., Centeno M. A., Carrizosa I., Odriozola J.A.* // *J. Non-Cryst. Sol.* 2001. Vol. 292. P. 158. doi 10.1016/S0022-3093(01)00854-7
12. *Aronne A., Turco M., Bagnasco G., Pernice P., Di Serio M., Clayden N.J., Marenna E., Fanelli E.* // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 2081. doi 10.1021/cm047768t
13. *Aguiar H., Serra J., González P., León B.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 93. P. 2286. doi 10.1111/j.1551-2916.2010.03733.x
14. *Prabhu M., Kavitha K., Suriyaprabha R., Manivasakan P., Rajendran V., Kulandaivelu P.* //
15. *J. Nanosci. Nanotech.* 2013. Vol. 13. P. 5327. doi 10.1166/jnn.2013.7474
16. *Prabhu M., Kavitha K., Sutha S., Manivasakan P., Rajendran V., Kulandaivelu P.* // *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Nano-Met. Chem.* 2015. Vol. 45. P. 92. doi 10.1080/15533174.2013.819894
17. *Воронков М.Г., Малетина Е.А., Роман В.К.* Кремнекислородные соединения неметаллов. Производные азота и фосфора. Новосибирск: Наука, 1988. 365 с.
18. *Борисов С.Н., Воронков М.Г., Лукевиц Э.Я.* Кремнеорганические производные фосфора и серы. Л.: Химия, 1968. 292 с.
19. *Клементьева С.В., Черепенникова Н.Ф., Семенов В.В., Кириллов А.И., Лопатин М.А., Кузнецова О.В., Курский Ю.А., Зайцев А.А., Клапшина Л.Г., Дуглас В.Е., Домрачев Г.А.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2007. № 11. С. 2138; *Klement'eva S.V., Cherepennikova N.F., Semenov V.V., Kirillov A.I., Lopatin M.A., Kuznetsova O.V., Kurskii Yu.A., Zaitsev A.A., Klapshina L.G., Douglas V.E., Domrachev G.A.* // *Russ. Chem. Bull.* 2007. Vol. 56. N 11. P. 2214. doi 10.1007/s11172-007-0347-y
20. *Semenov V.V.* // *Bull. South Ural State Univ. Ser. Chemistry.* 2015. Vol. 7. N 4. P. 66. doi 10.14529/chem150409
21. *Wang F., Ling B., Li Q., Abouhany R.* // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 20368. doi 10.1039/D0RA01684E
22. *Fan L.-F., Hsiang H.-I., Hung J.-J.* // *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 433. P. 133. doi 10.1016/j.apsusc.2017.10.022
23. *Семенов В.В.* // *Вестн. Южно-Уральск. гос. унив. Сер. «Химия».* 2021. Т. 13. № 1. С. 88. doi 10.14529/chem210109

# Preparation and Some Properties of Organosilicon-Phosphorus Hybrid Compounds Based on 3-Aminopropyltriethoxysilane, Tetraethoxysilane and (1-Hydroxyethylidene)diphosphonic Acid

T. I. Kulikova, N. V. Zolotareva, O. V. Novikova, and V. V. Semenov\*

*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
Nizhny Novgorod, 603950 Russia  
\*e-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru*

Received April 30, 2021; revised June 6, 2021; accepted June 13, 2021

The reaction of 3-aminopropyltriethoxysilane with (1-hydroxyethylidene) diphosphonic acid in 96% ethanol leads to the formation of 3-hydroxy(ethoxy)silylpropylammonium salt of (1-hydroxyethylidene)diphosphonic acid. The compound dissolves in water and is regenerated after evaporation and drying in air and in a vacuum. The initial low-porosity xerogel and the products of its pyrolysis in air and in an inert atmosphere are amorphous phases with impurities of crystalline components. The interaction of tetraethoxysilane with (1-hydroxyethylidene)diphosphonic acid leads to a completely amorphous non-porous condensation product, which loses 57% of its mass after treatment with water.

**Keywords:** 3-aminopropyltriethoxysilane, tetraethoxysilane, amine salts, (1-hydroxyethylidene)diphosphonic acid, sol-gel processes

# СИНТЕЗ СОЛЕЙ И ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ 2-АМИНОТИАЗОЛИЕВЫХ КАТИОНОВ

© 2021 г. И. А. Дорофеев, Л. В. Жилицкая\*, Н. О. Ярош

*Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,  
ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033  
\*e-mail: lara\_zhilitskaya@irioch.irk.ru*

Поступило в Редакцию 4 июня 2021 г.  
После доработки 12 июля 2021 г.  
Принято к печати 13 июля 2021 г.

Изучены реакции 2-аминотиазола с  $\alpha$ -иодкетонами в отсутствие оснований. В зависимости от условий их проведения получены и идентифицированы методами ЯМР, УФ спектроскопии неизвестные ранее линейные и циклические соли 2-аминотиазола.

**Ключевые слова:** 2-амино-1,3-тиазол, 1-иодпропан-2-он, 2-иод-1-(2-тиенил)-1-этанон, 1,3-дииодпропан-2-он, алкилирование, иодиды

**DOI:** 10.31857/S0044460X21120131

В последнее время гетероциклическим структурам уделяется особое внимание, поскольку они принадлежат к классу соединений, доказавших свою полезность в промышленности, сельском хозяйстве и, особенно, в медицинской химии [1]. 2-Аминотиазол и его производные играют ключевую роль в дизайне биологически активных соединений. В настоящий момент из-за угрозы вспышек эпидемий, связанных с появлением и распространением различных вирусов, а также усилий, направленных на лечение злокачественных новообразований, современные исследования и разработки в медицинской химии и фармакологии на основе производных аминотиазола стали особенно актуальными. Об этом свидетельствует возросшее за последнее время количество публикаций, в том числе обзорных статей [1–4].

Молекулы с 2-аминотиазольным фрагментом обладают ярко выраженным противоопухолевым [3–6], противомикробным [6], противовирусным [7], противосудорожным [8], противодиабетическим [9], гипотензивным [10], противовоспалительным [11] и антималярийным [12] действием. Проявляют гербицидную, фунгицидную активно-

сти [6, 13], являются компонентами дисперсных красителей [14], матриц инертных покрытий [15], адсорбентов тяжелых металлов [16], сенсоров для идентификации металлов [17].

Наиболее известные методы получения 2-аминотиазола и их производных основаны на циклизации  $\alpha$ -галогенкарбонильных соединений с тиомочевинами, тиоамидами, с использованием различных гомогенных и гетерогенных катализаторов [3, 7, 18]. Описаны также методы их синтеза из аминов, алкинов, нитрилов, сложных эфиров,  $\alpha$ -нитроэпоксидов, винилазидов [19, 20], но большинство из них требует высоких температур, токсичных реагентов и жестких условий реакции. Описаны одно- и двухстадийные реакции 2-аминотиазола с  $\alpha$ -Cl/Br кетонами [21]. Однако в литературе нет сведений об алкилировании аминотиазолов иодкетонами алифатического и гетероциклического ряда, содержащими лабильные иодметильные группы. Восполнение этого пробела является целью данного исследования. Можно ожидать, что продукты этой реакции, объединяющие в себе биологическую активность иода с органической составляющей, будут проявлять более

Схема 1.

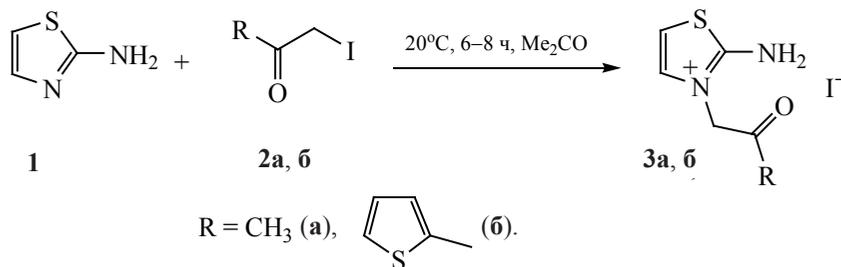
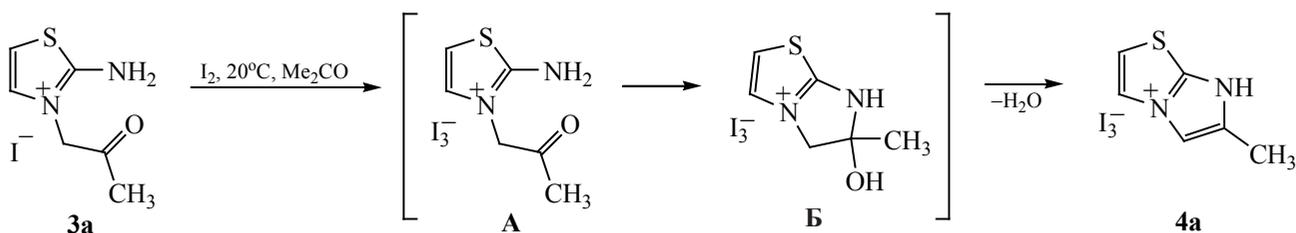


Схема 2.



широкий спектр биологической активности. В литературе имеются сведения о препаратах на основе трийодидов диэтилбензимидазолия [22].

При взаимодействии 2-амино-1,3-тиазола **1** с 1-иодпропан-2-оном **2а** или 2-иод-1-(2-тиенил)-1-этанолом **2б** в ацетоне при комнатной температуре в отсутствие основных сред и катализаторов алкилирование протекает исключительно по эндоциклическому атому азота с образованием иодидов 2-амино-3-(2-оксопропил)-1,3-тиазол-3-ия **3а** и 2-амино-3-[2-оксо-2-(2-тиенил)этил]-1,3-тиазол-3-ия **3б** с выходом 88 и 75% соответственно (схема 1). Иодиды **3а** и **3б** выпадают в осадок из реакционной смеси, поэтому легко выделяются в чистом виде и не требуют дополнительной очистки.

Проведение аналогичной реакции в ДМСО приводит к трудноразделимой смеси N<sup>экзо</sup>-, N<sup>эндо</sup>- и S-алкилированных продуктов, при этом в спектре ЯМР <sup>1</sup>H реакционной смеси наблюдаются сигналы метиленовых фрагментов при 5.52, 5.12 и 4.46 м. д. соответственно.

Для получения новой ионной жидкости на основе 2-аминотиазола была осуществлена трехкомпонентная реакция между тиазолом **1**, иодкетонем **2а** и молекулярным иодом в ацетоне, но

образовалась аналогичная смесь алкилированных продуктов. Чтобы этого избежать, отдельно полученный моноиодид **3а** был обработан эквимольным количеством иода. Оказалось, что в этих условиях соединение **3а** превращается в трийодид 6-метил-7H-имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазол-4-ия **4а** с выходом 85% (схема 2). Формирование аннелированной системы трийодида **4а**, вероятно, происходит за счет дегидратации соли **Б**, образовавшейся в результате внутримолекулярного присоединения аминогруппы к карбонильной группе в интермедиате **А** (схема 2). Образование имидазо[2,1-*b*]тиазолиевого скелета подтверждается отсутствием в спектре ЯМР <sup>1</sup>H сигнала протонов группы CH<sub>2</sub> в области 5.2 м. д., характерного для линейного иодида 2-аминотиазолия **3а**, и появлением сигнала протона группы =CH в области 7.88 м. д. Ранее сообщалось о возможном замыкании в цикл при взаимодействии 2-аминотиазолов с α-бромкетонами [21].

Оказалось, что синтезированный иодид **3а** при хранении в растворе ДМСО (20°C, 30 ч) легко подвергается аналогичной циклизации с образованием иодида 6-метил-7H-имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазол-4-ия **5а** с выходом 72% (схема 3). Его реакция

Схема 3.

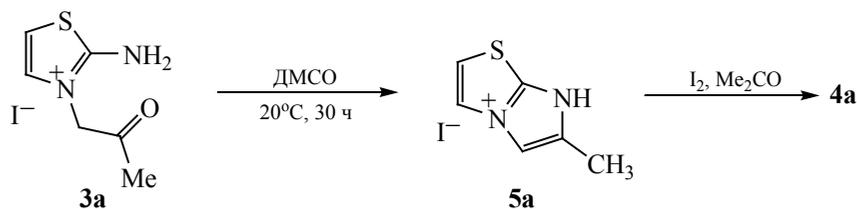
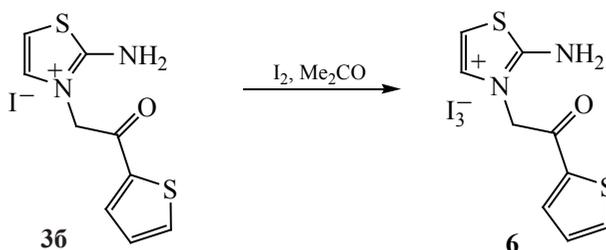


Схема 4.



с элементарным иодом дает трийодид **4a** с выходом 88%. Физико-химические характеристики трийодида, полученного разными подходами, совпали.

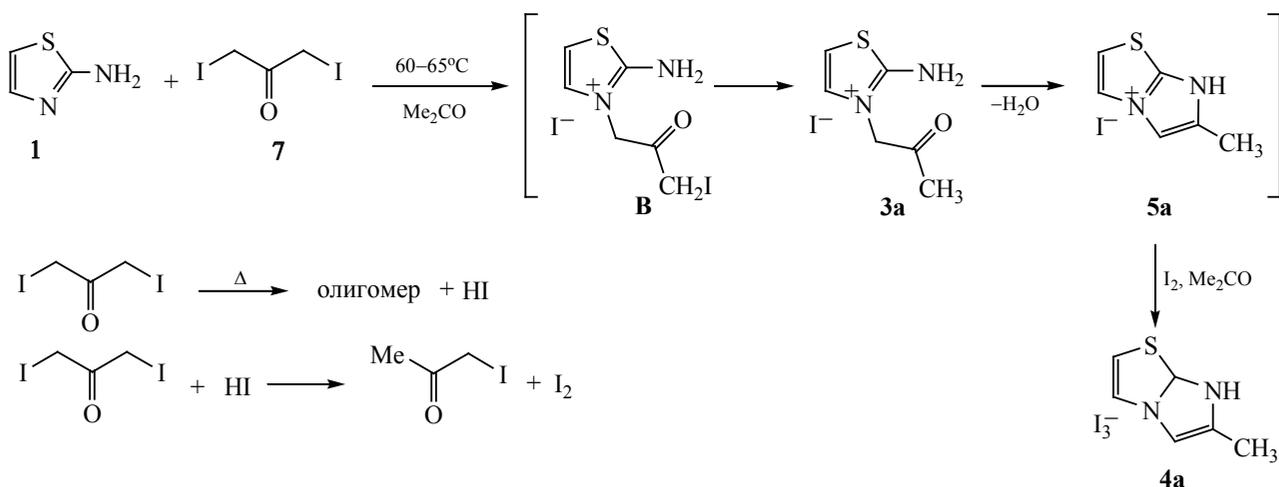
2-Амино-3-[2-оксо-2-(2-тиенил)этил]-1,3-тиазол-3-ий **3b** оказался более стабильным и в аналогичных условиях не дает продукт замыкания в имидазо[2,1- b]тиазолиевый цикл даже при нагревании. Не наблюдалась циклизация и при взаимодействии соединения **3b** с иодом в ацетоне; вместо этого был получен трийодид 2-амино-3-[2-оксо-2-(2-тиенил)этил]-1,3-тиазол-3-ия **6** с выходом 85% (схема 4). Вероятно, это связано со стерическими затруднениями.

Введение второй иодметильной группы в молекулу 1-иодпропан-2-она увеличивает синтетический потенциал алкилирующего агента, что позволяет вовлекать в реакцию вторую молекулу аминотиазола. Были основания предположить, что при взаимодействии 1,3-дииодпропан-2-она **7** с 2-аминотиазолом **1** можно получить иодиды биспроизводных аминотиазола. Однако, по данным ЯМР  $^1H$  реакционной смеси, образуются продукты  $N^3$ -алкилирования, циклизации и олигомеризации, причем химические сдвиги сигналов атомов водорода и углерода для первых двух продуктов идентичны таковым у соединений **3a** и **5a**, полученным по реакции 2-аминотиазола **1** с 1-иодпропан-2-оном **2a**. Образование некоторого количества про-

дуктов олигомеризации, вероятно, связано с нагреванием до  $65^\circ C$  на свету реакционной смеси, приводящим к появлению HI [23]. Иодоводород, в свою очередь, частично восстанавливает иодметильные группы либо в дииодкетоне **7**, либо в интермедиате **B** (схема 5). Об этом свидетельствует появление в спектре ЯМР  $^1H$  сигнала протона в области 2.19 м. д. (группа  $CH_3$ ). Выделившийся при этом элементарный иод инициирует внутримолекулярную циклизацию продукта алкилирования **3a** и образование **5a**. Разделить моноиодиды **3a** и **5a** оказалось невозможно, поэтому смесь была обработана элементарным иодом. В результате был выделен бициклический трийодид, физико-химические характеристики которого совпали с таковыми у продукта **4a** (схема 3).

Моноиодиды **3a**, **3b**, **5a** представляют собой светло-желтые порошки, растворимые в ДМСО и ДМФА. Трийодиды **4a**, **6** – красные маслообразные вещества, растворимые в ацетоне. Состав и строение синтезированных соединений **3–6** подтверждены данными элементного анализа, ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{15}N$  и УФ спектроскопии. В спектрах ЯМР  $^1H$  соединений **3a**, **б** и **6** сигналы протонов группы  $CH_2$  наблюдаются при 5.19, 5.79 и 5.71 м. д. соответственно. Сигналы атомов углерода метиленовой группы этих соединений в спектрах ЯМР  $^{13}C$  находятся при 57.42, 54.69 и

Схема 5.



55.01 м. д. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  бициклических солей **4a** и **5a** сигналы атомов водорода и углерода при двойной связи в циклах наблюдаются при 7.88, 7.93 и 112.77, 112.23 м. д. соответственно. В УФ спектрах иодидов **3a**, **б** и **5a** наблюдаются максимумы поглощения в области 191–192 и 207–211 нм, а для трииодидов **4a** и **б** также характерные полосы поглощения аниона  $\text{I}_3^-$  в областях 291–292 и 361–362 нм [24].

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлены особенности алкилирования 2-аминотиазола иодметилпроизводными кетонов в зависимости от растворителя и синтезированы новые соли 2-аминотиазоля линейного и циклического строения. Трииодиды на основе 2-аминотиазола могут быть рекомендованы в качестве агентов при создании малотоксичных лекарственных препаратов, обладающих противовоспалительной, антивирусной, противоопухолевой активностью, способных с определенной скоростью высвободить молекулярный иод.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  регистрировали на приборе Bruker DPX-400 с рабочими частотами 400.13, 100.61, 40.56 МГц соответственно. В качестве растворителя использовали  $\text{DMSO-}d_6$ . Химические сдвиги приведены относительно остаточных сигналов растворителя. УФ спектры записаны

на спектрометре UV-Vis Lambda 35 в MeCN. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Thermo Scientific Flash 2000. Содержание иода определяли меркурометрическим методом объемного анализа. Температуры плавления определены на приборе Micro-Hot-Stage PolyTherm A. Ход реакций контролировали по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  и методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (элюент ацетон, визуализация хроматограмм парами иода).

**Взаимодействие 2-амино-1,3-тиазола 1 с иодкетонами 2a, б и 7 (общая методика).** Смесь 2.00 ммоль тиазола **1** и 2.00 ммоль иодкетонов **2a**, **б** и 1.00 ммоль дииодкетона **7** в 2 мл безводного ацетона перемешивали при комнатной температуре для алкилирующих агентов **2a**, **б**, и при 65°C для **7**, до полной конверсии алкилирующих агентов (контроль ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ). Выпавший осадок продуктов **3a**, **3б** и **5a** отфильтровывали, промывали ацетоном, диэтиловым эфиром и сушили в вакууме.

**Иодид 2-амино-3-(2-оксопропил)-1,3-тиазол-3-ия (3a).** Выход 0.5 г (88%), светло-желтый порошок, т. пл. 176–177°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.19 с (3H, Me), 5.19 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.03 д (1H,  $\text{H}^{4,5}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  4.3), 7.28 д (1H,  $\text{H}^{4,5}$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  4.3), 9.39 с (2H,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 27.16 ( $\text{CH}_3$ ), 57.42 ( $\text{CH}_2$ ), 107.61 ( $\text{C}^5$ ), 130.26 ( $\text{C}^4$ ), 168.49 ( $\text{C}^2$ ), 199.28 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$ :  $\delta_{\text{N}}$  –227.7 м. д. ( $\text{N}^3$ ). УФ

спектр (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda_{\max}$ , нм: 192, 208. Найдено, %: C 25.39; H 3.29; N 9.83; I 44.48; S 11.02. C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>IN<sub>2</sub>OS. Вычислено, %: C 25.36; H 3.19; I 44.46; N 9.86; S 11.29.

**Иодид 2-амино-3-[2-оксо-2-(2-тиенил)этил]-1,3-тиазол-3-ия (3б).** Выход 0.53 г (75%), светло-желтый порошок, т. пл. 226–227°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 5.79 с (2H, CH<sub>2</sub>), 7.10 д (1H, H<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4.5), 7.36 д. д (1H, H<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 3.9, 4.8) 7.42 д (1H, H<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4.5), 8.12 д. д (1H, H<sup>4</sup>, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.2, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 3.9), 8.17 д. д (1H, H<sup>2</sup>, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.2, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4.8), 9.52 с (2H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_C$ , м. д.: 54.69 (CH<sub>2</sub>), 107.69 (C<sup>5</sup>), 129.15 (C<sup>3</sup>), 130.63 (C<sup>4</sup>), 134.68 (C<sup>4</sup>), 136.20 (C<sup>2</sup>), 139.70 (C<sup>5</sup>), 169.09 (C<sup>2</sup>), 183.65 (C=O). Спектр ЯМР <sup>15</sup>N,  $\delta_N$ , м. д.: –287.3 (NH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>NH</sub> 90.9), –229.8 (N<sup>3</sup>). УФ спектр (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda_{\max}$ , нм: 192, 207. Найдено, %: C 30.62; H 2.62; I 36.09; N 7.95; S 18.18. C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>IN<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 30.69; H 2.58; I 36.03; N 7.95; S 18.21.

**Иодид 6-метил-7H-имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазол-4-ия (5а).** Иодид **3а** 2 ммоль помещали в ампулу с ДМСО, выдерживали при комнатной температуре в течение 1–30 ч. Анализировали методом ЯМР <sup>1</sup>H через 1, 12 и 30 ч. По окончании реакционную смесь при интенсивном перемешивании прибавляли по каплям к 50 мл диэтилового эфира. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали эфиром, сушили в вакууме. Выход 0.13 г (72%), светло-желтый порошок, т. пл. 138–140°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.38 с (3H, Me), 7.66 д (1H, H<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4.3), 7.92 с (1H, CH=), 8.20 д (1H, H<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4.3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_C$ , м. д.: 11.17 (CH<sub>3</sub>), 112.22 (CH=), 118.47 (C<sup>5</sup>), 121.35 (C<sup>4</sup>), 135.41 (CMe), 146.01 (C<sup>2</sup>). Спектр ЯМР <sup>15</sup>N,  $\delta_N$ , м. д.: –219.4 (NH), –174.1 (N<sup>3</sup>). УФ спектр (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda_{\max}$ , нм: 192, 206. Найдено, %: C 27.13; H 2.64; I 47.71; N 10.50; S 12.03. C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>IN<sub>2</sub>S. Вычислено, %: 27.08; H 2.65; I 47.68; N 10.53; S 12.05.

**Взаимодействие иодидов 3а, 3б и 5а с элементарным иодом (общая методика).** Смесь 2.00 ммоль иодидов **3а**, **б**, **5** и 2.00 ммоль иода в 5 мл ацетона перемешивали 2–3 ч при комнатной температуре. По окончании реакции соединения **4а** и **б** осаждали добавлением 35 мл гексана, промывали охлажденным диэтиловым эфиром и сушили в вакууме.

**Триодид 6-метил-7H-имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазол-4-ия (4а).** Выход 0.91 г (88%), красное масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.39 с (3H, Me), 7.62 д (1H, H<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4.3), 7.88 с (1H, CH=), 8.15 д (1H, H<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4.3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_C$ , м. д.: 11.55 (CH<sub>3</sub>), 112.77 (CH=), 118.82 (C<sup>5</sup>), 121.94 (C<sup>4</sup>), 135.62 (CMe), 146.46 (C<sup>2</sup>). УФ спектр (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda_{\max}$ , нм: 292, 362. Найдено, %: C 13.90; H 1.39; I 73.12; N 5.37; S 6.14. C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>I<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S. Вычислено, %: C 13.86; H 1.36; I 73.23; N 5.39; S 6.17.

**Триодид 2-амино-3-[2-оксо-2-(2-тиенил)этил]-1,3-тиазол-3-ия (6).** Выход 1.03 г (85%), красное масло. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 5.71 с (2H, CH<sub>2</sub>), 7.03 д (1H, H<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4.2), 7.34 д. д (1H, H<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 3.5, 4.2) 7.37 д (1H, H<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4.2), 8.09 д. д (1H, H<sup>4</sup>, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.2, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 3.5), 8.14 д. д (1H, H<sup>2</sup>, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> 1.2, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4.2), 9.50 с (2H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_C$ , м. д.: 55.01 (CH<sub>2</sub>), 107.82 (C<sup>5</sup>), 129.69 (C<sup>3</sup>), 131.40 (C<sup>4</sup>), 135.04 (C<sup>4</sup>), 136.61 (C<sup>2</sup>), 140.26 (C<sup>5</sup>), 169.80 (C<sup>2</sup>), 184.12 (C=O). УФ спектр (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda_{\max}$ , нм: 291, 361. Найдено, %: C 17.86; H 1.48; I 62.86; N 4.60; S 10.54. C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>I<sub>3</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 17.89; H 1.50; I 62.82; N 4.62; S 10.58.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дорофеев Иван Афанасьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4646-6554>

Жилицкая Лариса Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6076-5924>

Ярош Нина Олеговна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8096-4656>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Л.И. Лариной (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН) за снятие спектров ЯМР <sup>15</sup>N. Исследования выполнены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Das D., Sikdar P., Bairagi M. // Eur. J. Med. Chem. 2016. Vol. 109. P. 89. doi 10.1016/j.ejmech.2015.12.022
2. Zhilitskaya L.V., Shainyan B.A., Yarosh N.O. // Molecules. 2021. Vol. 26. P. 2190. doi 10.3390/molecules26082190
3. Alizadeh S.R., Hashemi S.M. // Med. Chem. Res. 2021. Vol. 30. P. 771. doi 10.1007/s00044-020-02686-2
4. Shareef M.A., Devi G.P., Routhu S.R., Kumar C.G., Kamal A., Babu B.N. // RSC Med. Chem. 2020. Vol. 11. P. 1178. doi 10.1039/D0MD00188K
5. Jaladanki C.K., Khatun S., Gohlke H., Bharatam P.V. // Chem. Res. Toxicol. 2021. Vol. 34. P. 1503. doi 10.1021/acs.chemrestox.0c00450
6. Sultanova R.M., Lobov A.N., Shumadalova A.V., Meshcheryakova S.A., Zileeva Z.R., Khusnutdinova N.S., Vakhitov V.A., Vakhitova Y.V. // Nat. Prod. Res. 2021. Vol. 35. P. 1340. doi 10.1080/14786419.2019.1648459
7. Galochkina A.V., Bollikanda R.K., Zarubaev V.V., Tentler D.G., Lavrenteva I.N., Slita A.V., Chirra N., Kantevari S. // Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 2019. Vol. 352. e1800225. doi 10.1002/ardp.201800225
8. Siddiqui N., Ahsan W. // Med. Chem. Res. 2011. Vol. 20. P. 261. doi 10.1007/s00044-010-9313-6
9. Mao W., Ning M., Liu Z., Zhu Q., Leng Y., Zhang A. // Bioorgan. Med. Chem. 2012. Vol. 20. P. 2982. doi 10.1016/j.bmc.2012.03.008
10. Piechowicz K.A., Truong E.C., Javed K.M., Chaney R.R., Wu J.Y., Phuan P.W., Verkman A.S., Anderson M.O. // J. Enzym. Inhibit. Med. Chem. 2016. Vol. 31. P. 1362. doi 10.3109/14756366.2015.1135912
11. Maghraby M.T.-E., Abou-Ghadir O.M.F., Abdel-Moty S.G., Ali A.Y., Salem O.I.A. // Bioorg. Med. Chem. 2020. Vol. 28. P. 7115403. doi 10.1016/j.bmc.2020.115403
12. Rezaei Z., Sarkari B., Khabnadideh S., Farjami M., Mehrjou M., Yazdi A., Riazimontazer E., Fararouei M. // Anti-Infective Agents. 2020. Vol. 18. P. 178. doi 10.2174/2211352517666190527112955
13. Kim D.-S., Chun S.-J., Jeon J.-J., Lee S.-W., Joe G.-H. // Pest. Manag. Sci. 2004. Vol. 60. P. 1007. doi 10.1002/ps.873
14. Maradiya H.R. // J. Saudi Chem. Soc. 2012. Vol. 16. P. 69. doi 10.1016/j.jscs.2010.10.021
15. Elshaarawy R.F.M., Mustafa F.H.A., Sofy A.R., Hmed A.A., Janiak C. // J. Environment. Chem. Engineering. 2019. Vol. 7. P. 102800. doi 10.1016/j.jece.2018.11.044
16. Wang X., Lv P., Zou H., Li Y., Li X., Liao Y. // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. Vol. 55. P. 4911. doi 10.1021/acs.iecr.5b04630
17. Xu Y., Yang L., Wang H., Zhang Y., Yang X., Pei M., Zhang G. // J. Photochem. Photobiol. (A). 2020. Vol. 391. P. 112372. doi 10.1016/j.jphotochem.2020.112372
18. Nagarajaiah H., Prasad N.L., Begum N.S. // Polycycl. Arom. Compd. 2020. Vol. 56. P. 1. doi 10.1080/10406638.2020.1821228
19. Zhu Y., Chen W., Zhao D., Zhang G., Yu Y. // Synthesis. 2019. Vol. 51. P. 2023. doi 10.1055/s-0037-1612101
20. Chen B., Guo S., Guo X., Zhang G., Yu Y. // Org. Lett. 2015. Vol. 17. P. 4698. doi 10.1021/acs.orglett.5b02152
21. Meakins G.D., Musk S.R.R., Robertson C.A., Woodhouse L.S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1989. P. 643. doi 10.1039/P19890000643
22. Страдомский Б.В., Солодунов Ю.Ю. Экспериментальная и клиническая фармакология мазевых форм Стелланина (1,3-диэтилбензимидазолия трииодида). Ростов на Дону: ЮНЦ РАН, 2013. 89 с.
23. Воронков М.Г., Дорофеев И.А., Токарева И.А., Смирнов В.И., Вакульская Т.И., Хуцишвили С.С., Шагун Л.Г. // ЖОХ. 2010. Т. 80. С. 225; Voronkov M.G., Dorofeev I.A., Tokareva I.A., Smirnov V.I., Vakul'skaya T.I., Khutsishvili S.S., Shagun L.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. P. 250. doi 10.1134/S1070363210020118
24. Reiller P., Mercier-Bion F., Gimenez N., Barre N., Miserque F. // Radiochim. Acta. 2006. Vol. 94. N 9–11. P. 739. doi 10.1524/ract.2006.94.9.739

# Synthesis of Salts and Ionic Liquids Based on 2-Aminothiazolium Cations

I. A. Dorofeev, L. V. Zhilitskaya\*, and N. O. Yarosh

*A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*

*\*e-mail: lara\_zhilitskaya@irioch.irk.ru*

Received June 4, 2021; revised July 12, 2021; accepted July 13, 2021

The base-free reactions of 2-aminothiazole with  $\alpha$ -iodo ketones were studied. Depending on the reaction conditions, linear and cyclic salts of 2-aminothiazole were synthesized and identified by the NMR and UV spectroscopy methods.

**Keywords:** 2-amino-1,3-thiazole, 1-iodopropan-2-one, 2-iodo-1-(2-thienyl)-1-ethanone, 1,3-diiodopropan-2-one, alkylation, iodides

# СИНТЕЗ 7-АМИНО-3-*трет*-БУТИЛ- 2-АЛКИЛТИОПИРРОЛО[1,2-*b*][1,2,4]ТРИАЗИН- 6-КАРБОКСИЛАТОВ

© 2021 г. С. М. Иванов\*, Е. И. Тужаров, Н. Г. Колотыркина

Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского, Ленинский пр. 47, Москва, 119991, Россия

\*e-mail: sergey13iv1@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 июля 2021 г.

После доработки 6 июля 2021 г.

Принято к печати 13 июля 2021 г.

Алкилирование *трет*-бутил-7-амино-3-*трет*-бутил-8- $R^1$ -2-оксо-1,2-дигидропирроло[1,2-*b*][1,2,4]-триазин-6-карбоксилатов галогенидами  $R^2Br$  ( $R^1 = CN, CO_2Et$ ;  $R^2 = n-Pr, CH_2Woc, CH_2CO_2Et$ ) приводит к получению к 2-алкоксипроизводных. Продолжительное нагревание последних с алкантиолами  $R^3SH$  ( $R^3 = n-Bu, n-Pr, i-Pr, Et$ ) в присутствии основания приводит к образованию 2-алкилтиопирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазинов в качестве продуктов нуклеофильного гетероароматического замещения. Обработкой *m*-хлорнадбензойной кислотой получены соответствующие сульфоксиды. Выделенные впервые серосодержащие пирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазины изучены с помощью спектральных методов и рентгеноструктурного анализа. Исследована антимикробная активность полученных соединений в отношении ряда грамотрицательных и грамположительных бактерий.

**Ключевые слова:** 1,2,4-триазин, пирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазин, сульфиды, сульфоксиды, алкилирование, замещение

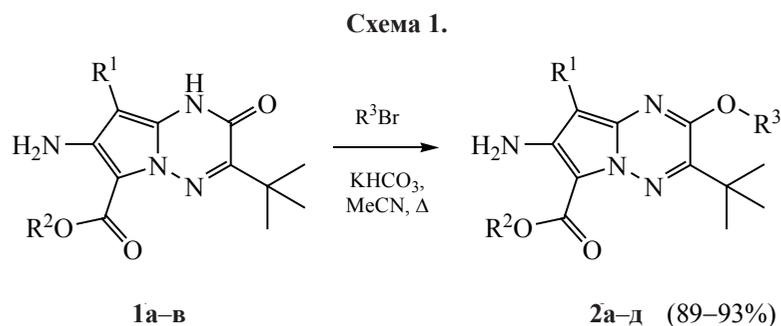
**DOI:** 10.31857/S0044460X21120143

Серосодержащие 1,2,4-триазины обладают широким спектром биологической активности и находят применение в качестве практически важных веществ [1]. Так, 3-тиоксо-1,2,4-триазины и их аналоги проявляют гербицидную [2], антимикробную, антигрибковую [3–5] и противораковую [6] активность. Аннелирование с азольным циклом успешно используется для конструирования новых типов фармакологически активных соединений. Так, 2-метилтио-6-нитро-1,2,4-триазоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-7(4*H*)-он испытан как ингибитор вирусов гриппа типа А и В человека [7]. Однако число доступных методов прямой функционализации азоло[1,2,4]триазинов халькогенами ограничено.

Ранее нами были синтезированы 4- и 8-алкилтио-, селанил- и телланил-3-*трет*-бутилпи-

разоло[5,1-*c*][1,2,4]триазины сольволизом 1-трифторацетил-1,4-дигидропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]-триазин-4-илтрифторацетатов [8], либо исходя из 8-литийпроизводных и элементных S, Se, Te [9, 10]. На сегодняшний день единственным описанным подходом к халькогенсодержащим пирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазином является конденсация diazometилкетонов и тиопиранилиденмалононитрилов [11]. В настоящей работе впервые синтезированы 2-алкилтиопирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазины, рассмотрены их структура и биологическая активность.

*трет*-Бутил-7-амино-3-*трет*-бутил-8- $R^1$ -2-оксо-1,2-дигидропирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазин-6-карбоксилаты **1a–v** синтезированы обработкой *трет*-бутил-2-(7-бром-3-*трет*-бутил-8- $R^1$ -4-оксопиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-



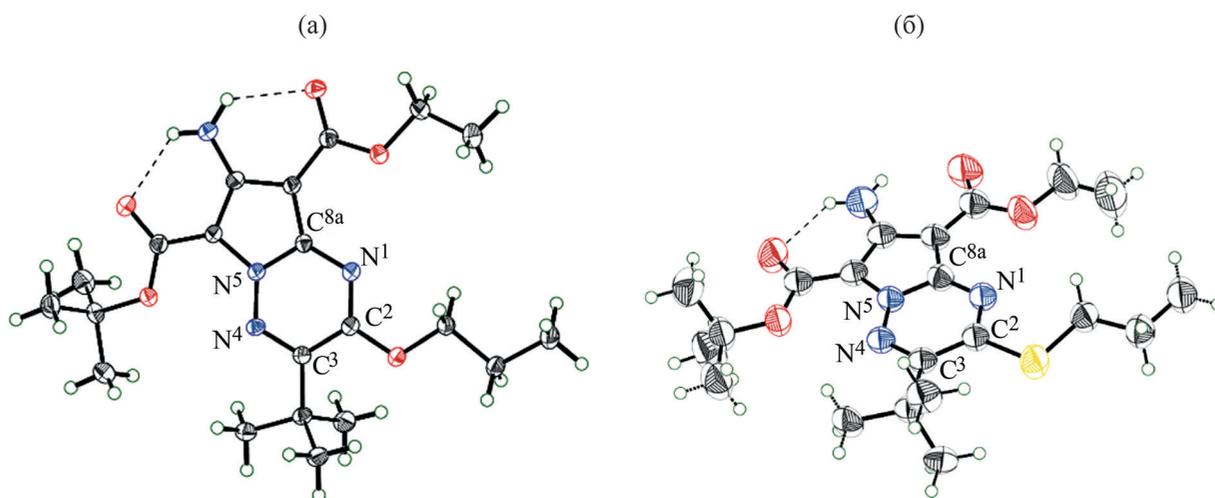
$R^1 = \text{CO}_2\text{Et}$  (**1а**, **2а**, **б**);  $\text{CN}$  (**1б**, **в**, **2в-д**);  $R^2 = t\text{-Bu}$  (**1а**, **б**, **2а-г**),  $\text{Et}$  (**1в**, **2д**);  $R^3 = n\text{-Pr}$  (**2а**);  $\text{CH}_2\text{Boc}$  (**2б**, **в**);  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$  (**2г**, **д**).

1(4*H*)-ил)ацетатов бутиллитием при пониженной температуре [12]. Взаимодействие соединений **1а-в** с 1-бромпропаном либо бромуксусными эфирами приводит к образованию продуктов О-алкилирования **2а-д** (схема 1).

Региоселективность реакции подтверждена с помощью спектроскопии ЯМР, а также данными РСА монокристалла соединения **2а** (рис. 1). Так, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  триазинов **2а-в** присутствуют сигналы протонов  $\text{C}^2\text{OCH}_2$  в области 4.48–4.98 м. д. Соответствующие атомы углерода в спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР резонируют при 59.5–63.7 м. д. В масс-спектре соединения **2а** присутствует пик молекулярного иона с  $m/z$  421.2443 [ $M + \text{H}$ ] $^+$ .

В литературе описано нуклеофильное гетероароматическое замещение в ядре 1,2,4-триазина под действием N-, O-, S-, P-содержащих реагентов [13]. Замещение атомов хлора в 3,5,6-трихлор-1,2,4-триазине при обработке ариламинами протекало селективно по положению  $\text{C}^5$  цикла [14]. Динатриевая соль 3,3'-дигидрокси-5,5'-бис(1,2,4-триазина) выделена при щелочной обработке 3,3'-бис(метилсульфанил)-5,5'-бис(1,2,4-триазина) [15].

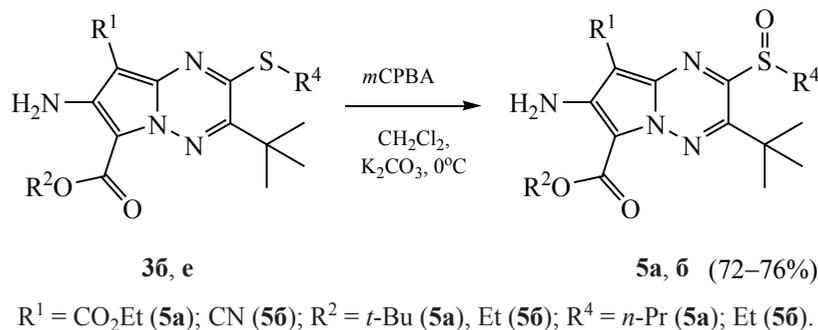
Нами установлено, что кипячение 2-алкокси-пирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазинов **2а-д** в среде безводных алкантиолов в присутствии каталитических количеств тиолята натрия (генерированного *in situ* прибавлением NaH) приводит к образова-



**Рис. 1.** Общий вид молекул соединений **2а** (а) и **3б** (б) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ( $p$  50%). Водородные связи показаны пунктиром.



Схема 3.



Соединения **2а**, **3б**, **в**, **д** были протестированы на способность угнетать рост устойчивых, условно патогенных штаммов грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* C600, *Pseudomonas fluorescens* P218, а также грамположительных бак-

терий *Staphylococcus aureus* ATCC-25923, *Bacillus subtilis* ВКМ В3142Д. Результаты экспериментов приведены в табл. 3.

Умеренную бактериостатическую активность проявили соединения **3б** и **3в**. Минимальная инги-

**Таблица 2.** Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов для соединений **2а** и **3б**

Соединение	<b>2а</b>	<b>3б</b>
Брутто-формула	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S
<i>M</i>	420.50	436.56
<i>T</i> , К	100(2)	296
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> <sub>2</sub> <i>1</i> / <i>m</i>
<i>a</i> , Å	9.6266(4)	11.0909(6)
<i>b</i> , Å	9.9913(5)	7.4060(5)
<i>c</i> , Å	12.8922(6)	14.1935(7)
$\alpha$ , град	88.239(2)	90
$\beta$ , град	74.833(2)	96.047(2)
$\gamma$ , град	68.704(2)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1112.23(9)	1159.36(12)
<i>Z</i>	2	2
<i>d</i> <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.256	1.251
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.090	0.173
Количество измеренных отражений	48238	7302
Количество независимых отражений	8475	2926
Количество отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	5664	1496
Число уточняемых параметров	287	179
<i>R</i> <sub>1</sub> [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0635	0.0563
<i>wR</i> <sub>2</sub> (по всем отражениям)	0.1872	0.1521
GOOF по <i>F</i> <sup>2</sup>	1.026	1.013
CCDC	2077339	2077340

**Таблица 3.** Значения минимальной ингибирующей концентрации (МИС) для соединений **2а**, **3б**, **в**, **д**

№	Растворитель	МИС, мкг/мл			
		<i>E. coli</i> C600	<i>Ps. fluorescens</i> P 218	<i>St. aureus</i> ATCC-25923	<i>B. subtilis</i> ВКМ В3142 Д
<b>2а</b>	0.5% ДМСО–Н <sub>2</sub> О (40°С)	>256	>256	>256	>256
<b>3б</b>	0.5% ДМСО–Н <sub>2</sub> О (40°С)	32	64	128	128
<b>3в</b>	0.5% ДМСО–Н <sub>2</sub> О (40°С)	16	8	32	8
<b>3д</b>	0.5% ДМСО–Н <sub>2</sub> О (40°С)	>256	>256	>256	>256
Пефлоксацин	–	< 8	< 8	< 8	< 8

бирующая концентрация для пирролотриазина **3в** на штаммах *Ps. fluorescens* P218 и *B. subtilis* ВКМ В3142 Д составила 8 мкг/мл. Данные соединения могут быть рекомендованы для дальнейшего изучения на расширенной панели штаммов патогенных микроорганизмов и медицинско-химической модификации с целью увеличения растворимости в воде. В то же время, изопропильный аналог **3д** и не содержащее серы производное **2а** не обладают заметными антибактериальными свойствами в отношении исследованных штаммов в диапазоне концентраций 2–256 мкг/мл.

Таким образом, нуклеофильное гетероароматическое замещение алкоксигруппы в 6-*трет*-бутил-7-амино-3-*трет*-бутил-2-алкоксипирроло-[1,2-*b*][1,2,4]триазин-6-карбоксилатах под действием алкантиолов ведет к образованию ранее неизвестных 2-алкилтиопирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазинов. Окислением последних *мета*-хлорнадбензойной кислотой получены соответствующие сульфоксиды. Некоторые из полученных соединений проявили умеренную бактериостатическую активность.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на ИК Фурье-спектрометре Agilent Cary 660 FTIR в тонком слое либо в таблетках КВг. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C (АРТ) регистрировали на приборе Bruker AM-300, Bruker AV-400, Bruker DRX-500 или Bruker AV-600 на рабочих частотах 300, 400, 500, 600 МГц (<sup>1</sup>H), 75, 126 или 151 МГц (<sup>13</sup>C). Внутренний стандарт – ДМСО-*d*<sub>6</sub> или СНСl<sub>3</sub>. Масс-спектры высокого разрешения записаны на приборе Bruker micrOTOF II методом электроспрей-ионизации в режиме ре-

гистрации положительных ионов, растворитель – ацетонитрил либо метанол. Температуры плавления определены на приборе Melting point SMP30 STUART. Для хроматографии использовали силикагель Merck 60–200 мкм.

Монокристаллические образцы получены кристаллизацией из этилацетата при комнатной температуре. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Bruker Quest D8 [ $\lambda(\text{MoK}_\alpha)$  0.71073 Å], оснащенном детектором Photon-III (графитовый монохроматор,  $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирование). Данные по интенсивностям отражений были получены с помощью программы SAINT [18] и скорректированы с учетом поглощения излучения кристаллом полуэмпирически по эквивалентным отражениям с использованием программы SADABS [19]. Структуры расшифрованы прямыми методами с использованием программ SHELXS/SHELXT [20] и Olex2 [21] и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном (для атомов водорода – изотропном) полноматричном приближении по  $F^2$  с использованием программы SHELXL-2018 [22]. Положения атомов водорода группы NH<sub>2</sub> для соединений **2а** и **3б** были найдены из разностной карты электронной плотности. Положения других атомов водорода рассчитывали геометрически и уточняли по модели жесткого тела.

Биологические испытания проводили на базе Ярославского государственного педагогического университета им. К.Д. Ушинского методом двойных серийных разведений с использованием турбидиметрического контроля роста микроорганизмов в трехкратной повторности в соответствии с требованиями методических указаний МУК 4.2.1890-04 (Определение чувствительности ми-

кроорганизмов к антибактериальным препаратам и международного стандарта CLSI-M07-A9-2012. Из-за низкой растворимости в воде (концентрация ДМСО – 0.5%) образцы исследовали в виде суспензий в диапазоне концентраций 256–2 мкг/мл.

Соединения **1а–в** получали по описанным методикам [12].

**Общая методика синтеза соединений 2а–г.** К суспензии соединения **1а–в** (5 ммоль) в ацетонитриле (30 мл) добавляли  $\text{KHCO}_3$  (10 г, 0.1 моль) и соответствующий алкилгалогенид (7 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 5 ч при 50°C, затем фильтровали горячую смесь, и фильтрат упаривали при атмосферном давлении. Полученные соединения **2г** (выход 1.7 г, 81%) и **2д** (выход 1.52 г, 78%) использовали далее без дополнительной очистки. Для выделения соединений **2а–в** в аналитически чистом виде остаток очищали с помощью флеш-хроматографии (элюент –  $\text{EtOAc}$ -гексан, 1:30–1:20).

**6-трет-Бутил-8-этил-7-амино-3-трет-бутил-2-пропоксипирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазин-6,8-дикарбоксилат (2а).** Выход 1.95 г (93%), светло-желтый порошок, т. пл. 122–123°C. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3482, 3363 ( $\text{NH}_2$ ), 2978, 2933, 2876 (CH), 1681 (CO), 1639, 1602, 1582, 1549, 1508, 1478, 1408, 1393, 1362, 1326, 1297, 1245, 1198, 1212, 1162, 1126, 1110, 1056, 1025, 979, 945, 915, 885, 852, 814, 791, 762, 740, 708, 674, 572, 516, 478, 432. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.06 т [3H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.4 Гц], 1.39 т (3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 1.43 с (9H, *t*-Bu), 1.61 с (9H, *t*-Bu), 1.77–1.98 м (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.34 к (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1 Гц), 4.48 т (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  6.5 Гц), 6.54 с (2H,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц, АРТ,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 10.84 [ $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ], 14.47 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 21.93 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 28.08 и 28.95 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 37.22 [ $\text{C}^3\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 59.46 и 68.76 ( $\text{OCH}_2$ ), 80.56 [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 87.07, 100.41, 137.66, 146.58, 149.20, 154.19 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^{8a}$ ), 161.29, 165.03 ( $\text{CO}_2\text{Et}$  и  $\text{CO}_2t\text{-Bu}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 421.2443 [ $M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_5$ : 421.2445).

**6-трет-Бутил-8-этил-7-амино-2-(2-трет-бутоксид-2-оксоэтокси)-3-трет-бутилпирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазин-6,8-дикарбоксилат (2б).** Выход 2.2 г (89%), светло-желтый порошок, т. пл. 89–90°C. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3478, 3360, 3271

( $\text{NH}_2$ ), 2979, 2932, 2873 (CH), 1737, 1681 (CO), 1640, 1602, 1551, 1509, 1481, 1457, 1428, 1390, 1366, 1343, 1325, 1299, 1281, 1237, 1209, 1164, 1131, 1108, 1059, 1028, 947, 920, 873, 846, 822, 791, 763, 737, 707, 677, 613, 588, 501, 435. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.42 м (12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  + *t*-Bu), 1.48 с (9H, *t*-Bu), 1.63 с (9H, *t*-Bu), 4.34 к (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1 Гц), 4.98 с (2H,  $\text{CH}_2\text{Ooc}$ ), 6.58 с (2H,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц, АРТ,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.53 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 28.10, 28.14 и 29.00 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 37.22 [ $\text{C}^3\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 59.57 и 63.20 ( $\text{CH}_2\text{Ooc}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 80.79 и 82.51 [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 87.32, 100.83, 136.87, 146.36, 149.47, 152.93 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^{8a}$ ), 161.32, 165.15, 166.54 ( $\text{CO}_2\text{Et}$  и  $\text{CO}_2t\text{-Bu}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 493.2649 [ $M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_7$ : 493.2657).

**трет-Бутил-7-амино-2-(2-трет-бутоксид-2-оксоэтокси)-3-трет-бутил-8-цианопирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазин-6-карбоксилат (2в).** Выход 2.05 г (92%), светло-желтый порошок, т. пл. 185–186°C. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3439, 3365, 3333 (NH), 2981, 2932, 2872 (CH), 2222 (CN), 1746, 1653, 1614 (2 CO), 1554, 1515, 1492, 1477, 1456, 1433, 1394, 1368, 1316, 1274, 1253, 1236, 1202, 1154, 1135, 1048, 1027, 946, 847, 825, 781, 767, 747, 679, 587, 508, 445, 430. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.50 с (9H, *t*-Bu), 1.51 с (9H, *t*-Bu), 1.63 с (9H, *t*-Bu), 4.94 с (2H,  $\text{CH}_2\text{CO}_2t\text{-Bu}$ ), 5.61 с (2H,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, АРТ,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 28.01, 28.04 и 28.81 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 37.40 [ $\text{C}^3\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 63.68 ( $\text{CH}_2\text{CO}_2t\text{-Bu}$ ), 81.45 и 83.00 [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 113.36 (CN), 69.31, 101.11, 138.29, 147.84, 148.04, 153.35 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^{8a}$ ), 160.80 и 166.12 ( $\text{CO}_2t\text{-Bu}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 446.2391 [ $M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_5$ : 446.2398).

**Общая методика синтеза соединений 3а–е и 4а, б.** Азолотриазин **2б–д** (1 ммоль) растворяли в 15 мл соответствующего алкантиола. К полученному раствору прибавляли NaH (60%-ная дисперсия в минеральном масле, 5 мг, 0.13 ммоль) одной порцией. Реакционную смесь кипятили в атмосфере аргона в течение 10 ( $\text{EtSH}$ ), 7 сут (*i*-PrSH), 8 (*n*-PrSH) либо 3 ч (*n*-BuSH). После охлаждения растворитель упаривали при комнатной температуре. Остаток очищали с помощью флеш-хроматографии (элюент –  $\text{EtOAc}$ -гексан, 1:200–1:15).

**6-трет-Бутил-8-этил-7-амино-3-трет-бутил-2-бутилтиопирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазин-6,8-дикарбоксилат (3а).** Выход 0.39 г (87%), светло-желтый порошок, т. пл. 108–109°C. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3481, 3361 ( $\text{NH}_2$ ), 2976, 2932, 2872 (CH), 1727, 1680 (CO), 1641, 1591, 1509, 1485, 1438, 1392, 1365, 1339, 1316, 1290, 1236, 1169, 1154, 1133, 1095, 1070, 1021, 872, 850, 818, 791, 763, 696, 680, 652, 548, 488, 468, 425. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 0.97 т [3H,  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.4 Гц], 1.42 т (3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 1.55 с (9H, *t*-Bu), 1.64 с (9H, *t*-Bu), 1.70–1.85 м (2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.39 т (2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 4.38 к (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 6.69 с (2H,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, АРТ,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 13.77, 14.61 [ $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  и  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ], 22.17 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 28.51 и 28.92 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 30.40 и 30.73 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 38.10 [ $\text{C}^3\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 59.56 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 81.00 [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 86.80, 100.65, 136.09, 149.89, 151.66, 153.44 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^{8a}$ ), 161.35 и 165.33 ( $\text{CO}_2\text{Et}$  и  $\text{CO}_2t\text{-Bu}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 451.2361 [ $M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ : 451.2374).

**6-трет-Бутил-8-этил-7-амино-3-трет-бутил-2-пропилтиопирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазин-6,8-дикарбоксилат (3б).** Выход 0.35 г (80%), светло-желтый порошок, т. пл. 166–167°C (разл.). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3478, 3357 ( $\text{NH}_2$ ), 2977, 2930, 2869 (CH), 1682 (CO), 1640, 1594, 1576, 1511, 1485, 1462, 1441, 1392, 1364, 1340, 1317, 1292, 1238, 1155, 1133, 1100, 1072, 1045, 1026, 967, 937, 902, 874, 854, 818, 789, 762, 697, 681, 652, 547, 489, 465, 423. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.09 т [3H,  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.4 Гц], 1.43 т (3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 1.56 с (9H, *t*-Bu), 1.64 с (9H, *t*-Bu), 1.72–1.89 м (2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.37 т (2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 4.39 к (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 6.70 с (2H,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, АРТ,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 13.58 и 14.62 [ $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  и  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ], 21.80 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 28.51 и 28.92 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.85 ( $\text{SCH}_2$ ), 38.10 [ $\text{C}^3\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 59.56 ( $\text{OCH}_2$ ), 80.99 [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 86.79, 100.65, 136.07, 149.89, 151.67, 153.37 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^{8a}$ ), 161.34 и 165.32 ( $\text{CO}_2\text{Et}$  и  $\text{CO}_2t\text{-Bu}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 437.2209 [ $M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ : 437.2217).

**трет-Бутил-7-амино-3-трет-бутил-2-бутилтио-8-цианопирроло[1,2-*b*][1,2,4]три-**

**азин-6-карбоксилат (3в).** Выход 0.36 г (89%), светло-желтый порошок, т. пл. 151–155°C (разл.). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3434, 3324 ( $\text{NH}_2$ ), 2967, 2932, 2873 (CH), 2221 (CN), 1652 (CO), 1616, 1591, 1516, 1496, 1486, 1457, 1441, 1395, 1378, 1367, 1321, 1278, 1252, 1201, 1153, 1117, 1073, 1040, 1021, 925, 853, 825, 767, 684, 648, 593, 544, 519, 485, 426. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.00 т [3H,  $\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ,  $J$  7.4 Гц], 1.42–1.59 м (2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.55 с (9H, *t*-Bu), 1.63 с (9H, *t*-Bu), 1.68–1.84 м (2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.33 т (2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 5.69 с (2H,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц, АРТ,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 13.75 [ $\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ], 22.23 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 28.62 и 28.93 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 30.49 и 30.93 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 38.46 [ $\text{C}^3\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 81.76 [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 69.12, 101.13, 137.87, 148.61, 153.05, 154.99 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^{8a}$ ), 113.64 (CN), 160.98 ( $\text{CO}_2t\text{-Bu}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 404.2104 [ $M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$ : 404.2115).

**трет-Бутил-7-амино-3-трет-бутил-2-пропилтио-8-цианопирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазин-6-карбоксилат (3г).** Выход 0.33 г (85%), светло-желтый порошок, т. пл. 175–178°C (разл.). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3431, 3319 ( $\text{NH}_2$ ), 2967, 2981, 2931 (CH), 2223 (CN), 1728 (CO), 1651, 1615, 1591, 1516, 1486, 1458, 1443, 1397, 1367, 1323, 1280, 1250, 1218, 1154, 1120, 1073, 1038, 1023, 926, 898, 853, 825, 796, 767, 738, 712, 684, 649, 593, 544, 517, 482, 425. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.10 т [3H,  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.4 Гц], 1.55 с (9H, *t*-Bu), 1.63 с (9H, *t*-Bu), 1.73–1.91 м (2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.30 т (2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1 Гц), 5.70 с (2H,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, АРТ,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 13.56 [ $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ], 21.76 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 28.49 и 28.82 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.01 ( $\text{SCH}_2$ ), 38.35 [ $\text{C}^3\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 81.65 [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 68.95, 100.98, 137.77, 148.50, 152.93, 154.86 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^{8a}$ ), 113.61 (CN), 160.88 ( $\text{CO}_2t\text{-Bu}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 390.1954 [ $M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$ : 390.1958).

**трет-Бутил-7-амино-3-трет-бутил-2-изопропилтио-8-цианопирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазин-6-карбоксилат (3д).** Выход 0.28 г (72%), светло-желтый порошок, т. пл. 184–188°C (разл.). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3442, 3339 ( $\text{NH}_2$ ), 2969, 2982, 2930, 2869 (CH), 2217 (CN), 1661 (CO), 1617, 1586, 1513, 1495, 1459, 1439, 1396, 1382, 1368,

1313, 1280, 1253, 1220, 1158, 1118, 1103, 1072, 1043, 1019, 931, 909, 854, 825, 796, 766, 707, 683, 649, 588, 542, 518, 489, 468, 424. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.48 д [6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $J$  6.9 Гц], 1.53 с (9H, *t*-Bu), 1.63 с (9H, *t*-Bu), 4.25 септет [1H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $J$  6.9 Гц], 5.70 с (2H,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, АРТ,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 22.46 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ], 28.52 и 28.82 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 36.67 ( $\text{SCHMe}_2$ ), 38.36 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 81.64 [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 68.89, 101.01, 137.76, 148.52, 152.91, 154.89 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^{8a}$ ), 113.63 (CN), 160.89 ( $\text{CO}_2t\text{-Bu}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 390.1951 [ $M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$ : 390.1958).

**Этил-7-амино-3-трет-бутил-8-циано-2-этилтиопирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазин-6-карбоксилат (3е).** Выход 0.23 г (66%), светло-желтый порошок, т. пл. 210–215°C (разл.). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3418, 3328 ( $\text{NH}_2$ ), 2969, 2931, 2872 (CH), 2214 (CN), 1666 (CO), 1621, 1583, 1524, 1487, 1442, 1383, 1398, 1366, 1303, 1258, 1221, 1204, 1171, 1140, 1113, 1072, 1023, 977, 871, 827, 765, 728, 686, 654, 542, 490, 422. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.42 т (3H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 1.45 т (3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.4 Гц), 1.54 с (9H, *t*-Bu), 3.34 к (2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц), 4.40 к (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 5.69 с (2H,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц, АРТ,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 13.37 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ), 14.51 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 25.71 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ), 28.27 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 38.44 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 60.23 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 68.97, 99.94, 138.10, 148.56, 152.99, 155.40 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^{8a}$ ), 113.59 (CN), 161.29 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 348.1490 [ $M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}$ : 348.1489).

**6-трет-Бутил-8-этил-7-амино-1-(2-трет-бутоксид-2-оксоэтил)-3-трет-бутил-2-оксо-1,2-дигидропирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазин-6,8-дикарбоксилат (4а).** Выход 45 мг (9%), светло-желтый порошок, т. пл. 139–140°C (разл.). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3478, 3350 ( $\text{NH}_2$ ), 3050, 2979, 2936, 2959, 2907, 2870 (CH), 1750, 1675 (CO), 1641, 1604, 1541, 1506, 1480, 1460, 1438, 1391, 1365, 1321, 1289, 1271, 1232, 1196, 1176, 1151, 1127, 1112, 1022, 980, 936, 915, 878, 851, 823, 810, 785, 751, 727, 701, 656, 627, 575, 558, 523, 508, 477, 435. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.39 т (3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1 Гц), 1.44 с (9H, *t*-Bu), 1.46 с (9H, *t*-Bu), 1.60 с (9H, *t*-Bu), 4.34 к (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 5.16 с (2H,  $\text{CH}_2\text{N}^1$ ), 6.33 с (2H,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$

(126 МГц, АРТ,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 14.39 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 27.87, 27.96 и 28.93 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 38.10 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 47.86 ( $\text{CH}_2\text{N}^1$ ), 60.78 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 80.74 и 82.44 [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 86.54, 100.02, 133.89, 146.38, 150.45, 152.90 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^{8a}$ ), 161.12, 163.12 и 166.06 ( $\text{CO}_2t\text{-Bu}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 493.2648 [ $M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_7$ : 493.2657).

**трет-Бутил-7-амино-3-трет-бутил-8-циано-1-(2-этоксид-2-оксоэтил)-2-оксо-1,2-дигидропирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазин-6-карбоксилат (4б).** Выход 20 мг (5%), светло-желтый порошок, т. пл. 170–176°C (разл.). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3436, 3335 ( $\text{NH}_2$ ), 2974, 2934, 2873 (CH), 2217 (CN), 1759, 1691 (CO), 1653, 1619, 1529, 1551, 1483, 1453, 1412, 1386, 1369, 1319, 1254, 1212, 1132, 1094, 1020, 969, 932, 851, 819, 786, 765, 737, 716, 637, 570, 506, 463, 429. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.35 т (3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 1.44 с (9H, *t*-Bu), 1.60 с (9H, *t*-Bu), 4.33 к (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1 Гц), 5.00 с (2H,  $\text{CH}_2\text{N}^1$ ), 5.43 с (2H,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, АРТ,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 13.56 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 27.30 и 28.32 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 37.97 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 43.44 ( $\text{CH}_2\text{N}^1$ ), 62.27 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 81.03 [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 75.56, 100.21, 133.51, 145.18, 148.43, 153.79 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^8$ ,  $\text{C}^{8a}$ ), 112.51 (CN), 159.89 и 165.26 ( $\text{CO}_2t\text{-Bu}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 418.2078 [ $M + \text{H}$ ] $^+$  (вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_5$ : 418.2085).

**Общая методика синтеза соединений 5а, б.** К раствору сульфида **3б** либо **3е** (0.4 ммоль) в хлористом метиле (10 мл) в одну порцию добавляли  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1 г, 7.2 ммоль). Полученную смесь охлаждали до 0°C и при перемешивании небольшими порциями в течение 10 мин прибавляли *мета*-хлорнадбензойную кислоту (~70%, 0.11 г, 0.45 ммоль). По окончании реакцию смесь перемешивали еще 20 мин, затем упаривали растворитель при атмосферном давлении и добавляли воду (20 мл) и  $\text{EtOAc}$  (40 мл). Интенсивно перемешивали 15 мин, отделяли органическую фазу, которую затем промывали водой (50 мл) и сушили безводным  $\text{MgSO}_4$ . Фильтрат упаривали в вакууме. Остаток очищали с помощью флеш-хроматографии (элюент –  $\text{EtOAc}$ –гексан, 1:3–1:1).

**6-трет-Бутил-8-этил-7-амино-3-трет-бутил-2-пропилсульфинилпирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазин-6,8-дикарбоксилат (5а).** Выход 0.13 г (72%), желтая жидкость. ИК спектр (KBr),

$\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3437 уш ( $\text{NH}_2$ ), 3119, 3081, 3045, 3014, 2962, 2930, 2873 ( $\text{CH}$ ), 1729, 1689 ( $\text{CO}$ ), 1648, 1604, 1544, 1502, 1461, 1393, 1368, 1288, 1232, 1154, 1091 ( $\text{SO}$ ), 1041, 1008, 851, 821, 789, 772, 743, 681, 582, 482, 421. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.11 т [3H,  $\text{S(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.3 Гц], 1.45 т (3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1 Гц), 1.58 с (9H,  $t$ -Bu), 1.65 с (9H,  $t$ -Bu), 1.66–1.73 и 1.79–1.89 м [2H,  $\text{S(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ], 3.16–3.25 и 3.36–3.46 м [2H,  $\text{S(O)CH}_2$ ], 4.29–4.49 м (2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.94 с (2H,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{DMCO-}d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.01 т [3H,  $\text{S(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.4 Гц], 1.34 т (3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1 Гц), 1.51 с (9H,  $t$ -Bu), 1.59 с (9H,  $t$ -Bu), 1.55–1.63 и 1.66–1.74 м [2H,  $\text{S(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ], 3.16–3.21 и 3.26–3.30 м [2H,  $\text{S(O)CH}_2$ ], 4.25–4.30 и 4.32–4.37 м (2H,  $\text{OCH}_2$ ). Сигнал группы  $\text{NH}_2$  не наблюдается из-за уширения. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц, АРТ,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 13.79 и 14.60 [ $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  и  $\text{S(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ], 16.50 [ $\text{S(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ], 28.86 и 30.66 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 38.13 [ $\text{C}^3\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 54.15 [ $\text{S(O)CH}_2$ ], 60.23 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 82.53 [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 90.27, 103.92, 124.08, 151.59, 152.81. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (126 МГц, АРТ,  $\text{DMCO-}d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 13.87 и 14.74 [ $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  и  $\text{S(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ], 16.14 [ $\text{S(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ], 28.76 и 30.43 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 37.96 [ $\text{C}^3\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 53.66 [ $\text{S(O)CH}_2$ ], 60.00 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 82.11 [ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 101.17, 136.03, 143.24, 164.14. Сигналы некоторых атомов углерода не наблюдаются из-за низкой интенсивности. Масс-спектр,  $m/z$ : 453.2159 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup> (вычислено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$ : 453.2166).

**Этил-7-амино-3-трет-бутил-8-циано-2-этилсульфинилпирроло[1,2-*b*][1,2,4]триазин-6-карбоксилат (56)**. Выход 0.11 г (76%), светло-желтый порошок, т. пл. 210–220°C (разл.). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3420, 3328 ( $\text{NH}_2$ ), 3276, 3222, 3137, 2970, 2986, 2932, 2873 ( $\text{CH}$ ), 2217 ( $\text{CN}$ ), 1666 ( $\text{CO}$ ), 1622, 1585, 1522, 1496, 1468, 1447, 1366, 1388, 1311, 1284, 1178, 1105, 1075, 1058, 1012 ( $\text{SO}$ ), 968, 870, 826, 783, 769, 708, 682, 644, 592, 545, 511, 484, 435, 415. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.35 т [3H,  $\text{S(O)CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.5 Гц], 1.45 т (3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.1 Гц), 1.59 с (9H,  $t$ -Bu), 3.18–3.47 м [2H,  $\text{S(O)CH}_2\text{CH}_3$ ], 4.46 к (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J$  7.2 Гц), 5.99 с (2H,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75 МГц, АРТ,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 7.68 [ $\text{S(O)CH}_2\text{CH}_3$ ], 14.47 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 30.32 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 38.39 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 46.67 [ $\text{S(O)CH}_2$ ], 61.18 ( $\text{OCH}_2$ ), 112.14

(CN), 150.56, 153.02, 154.19. Сигналы некоторых атомов углерода не наблюдаются из-за низкой интенсивности. Масс-спектр,  $m/z$ : 364.1431 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup> (вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$ : 364.1438).

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванов Сергей Максимович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1233-4430>

Тужаров Егор Игорьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6871-7890>

Колотыркина Наталья Георгиевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0887-686X>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурный анализ выполнен в Отделе структурных исследований Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivanov S.M.* // Chem. Mol. Sci. Chem. Eng. 2021. P. 1. doi 10.1016/B978-0-12-818655-8.00062-7
2. *Heri W., Beth C., Parshley T., Nabors J. B.* The Triazine Herbicides. Oxford: Elsevier Science, 2008. P. 39. doi 10.1016/B978-0-444-51167-6.X5001-6
3. *El-Barbary A.A., El-Shehawy, A.A., Abdo, N.I.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2014. Vol. 189. N 3. P. 400. doi 10.1080/10426507.2012.755972
4. *Abdel-Rahman R.M., Bawazir W.A.* // Int. J. Org. Chem. 2018. Vol. 8. N 2. P. 191. doi 10.4236/ijoc.2018.82014
5. *Kaplancikli Z.A., Turan-Zitouni G., Ozdemir A., Altintop M.D., Tunali Y.* // Asian J. Chem. 2010. Vol. 22. N 9. P. 6701.
6. *Branowska D., Lawecka J., Sobiczewski M., Karczmarzyk Z., Wysocki W., Wolinska E., Olender E., Mirosław B., Perzyna A., Bielawska A., Bielawski K.* // Monatsh. Chem. 2018. Vol. 149. N 8. P. 1409. doi 10.1007/s00706-018-2206-y
7. *Karpenko I., Deev S., Kiselev O., Charushin V., Rusinov V., Ulomsky E., Deeva E., Yanvarev D., Ivanov A., Smirnova O., Kochetkov S., Chupakhin O., Kukhanova M.* // Antimicrob. Agents Chemother. 2010. Vol. 54. N 5. P. 2017. doi 10.1128/AAC.01186-09
8. *Иванов С.М., Лысенко К.А., Травень В.Ф.* // Изв. АН Сер. хим. 2020. Т. 69. № 4. С. 731; *Ivanov S.M.*,

- Lyssenko K.A., Traven V.F.* // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. N 4. P. 731. doi 10.1007/s11172-020-2825-4
9. *Ivanov S.M., Traven V.F., Minyaev M.E.* // Struct. Chem. 2020. Vol. 31. N 4. P. 1457. doi 10.1007/s11224-020-01533-9
10. *Ivanov S.M., Mironovich L.M., Minyaev M.E.* // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2020. Vol. 195. N 8. P. 666. doi 10.1080/10426507.2020.1712395
11. *Пароникян Е.Г., Норавян А.С., Джагатспанян И.Н., Назарян И.М., Пароникян Р.Г.* // Хим.-фарм. ж. 2001. Т. 35. № 2. С. 7; *Paronikyan E.G., Noravyan A.S., Dzhagatspanyan I.A., Nazaryan I.M., Paronikyan R.G.* // Pharm. Chem. J. 2001. Vol. 35. N 2. P. 63. doi 10.1023/A:1010460518816
12. *Ivanov S.M.* // Tetrahedron Lett. 2020. Vol. 61. N 42. P. 152404. doi 10.1016/j.tetlet.2020.152404
13. *Bodzioch A., Pomiklo D., Celeda M., Pietrzak A., Kaszynski P.* // J. Org. Chem. 2019. Vol. 84. N. 10. P. 6377. doi 10.1021/acs.joc.9b00716
14. *Dao P., Lietha D., Etheve-Quellejeu M., Garbay C., Chen H.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2017. Vol. 27. N 8. P. 1727. doi 10.1016/j.bmcl.2017.02.072
15. *Wolinska E.* // Heterocycles. 2009. Vol. 78. N 3. P. 623. doi 10.3987/COM-08-11535
16. *Newkome G.R., Nayak A., Otemaa J., Van D.A., Benton W.H.* // J. Org. Chem. 1978. Vol. 43. N 17. P. 3362. doi 10.1021/jo00411a021
17. *Frenzen G., Rischke M., Seitz G.* // Chem. Ber. 1993. Vol. 126. N 10. P. 2317. doi 10.1002/cber.19931261021
18. Bruker APEX-III. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2018.
19. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Cryst. 2015. Vol. 48. P. 3. doi 10.1107/S1600576714022985
20. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
21. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann, H.* // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
22. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

## Synthesis of 7-Amino-3-*tert*-butyl-2-alkylthiopyrrolo[1,2-*b*]-[1,2,4]triazine-6-carboxylates

S. M. Ivanov\*, E. I. Tuzharov, and N. G. Kolotyorkina

*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: sergey13iv1@mail.ru*

Received July 6, 2021; revised July 6, 2021; accepted July 13, 2021

Alkylation of *tert*-butyl 7-amino-3-*tert*-butyl-8-*R*<sup>1</sup>-2-oxo-1,2-dihydropyrrolo[1,2-*b*][1,2,4]triazin-6-carboxylates with alkyl halides *R*<sup>2</sup>Br (*R*<sup>1</sup> = CN, CO<sub>2</sub>Et; *R*<sup>2</sup> = *n*-Pr, CH<sub>2</sub>Boc, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et) gave 2-alkoxy derivatives. The prolonged heating of the latter with alkanethiols *R*<sup>3</sup>SH (*R*<sup>3</sup> = *n*-Bu, *n*-Pr, *i*-Pr, Et) in the presence of a base catalyst led to 2-alkylthiopyrrolo[1,2-*b*][1,2,4]triazines as the products of nucleophilic heteroaromatic substitution reaction. Treatment with *m*CPBA furnished the corresponding sulfoxides. The sulfur-containing pyrrolo[1,2-*b*][1,2,4]triazines have been isolated for the first time and studied by means of spectral methods and X-ray single crystal diffraction. The compounds were also tested for antimicrobial activities.

**Keywords:** 1,2,4-triazine, pyrrolo[1,2-*b*][1,2,4]triazine, sulfides, sulfoxides, alkylation, substitution

# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ГЕМОРЕОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЕНТАЗАМЕЩЕННОГО ЦИКЛОГЕКСАНОЛА

© 2021 г. И. В. Паламарчук<sup>а</sup>, З. Т. Шульгау<sup>б,\*</sup>, Ш. Д. Сергазы<sup>б</sup>, А. М. Жуликеева<sup>б</sup>, Ю. В. Гатилов<sup>с</sup>, И. В. Кулаков<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Тюменский государственный университет, Тюмень, 625003 Россия

<sup>б</sup> Республиканское государственное предприятие «Национальный центр биотехнологии» Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, ш. Кургальжинское 13/5, Нур-Султан, 010000 Казахстан

<sup>с</sup> Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: shulgau@biocenter.kz

Поступило в Редакцию 13 сентября 2021 г.

После доработки 15 ноября 2021 г.

Принято к печати 17 ноября 2021 г.

Реакцией халкона (бензилиденацетофенона) в растворе ДМСО в присутствии КОН получен продукт внутримолекулярной конденсации аддукта взаимодействия двух молекул халкона и ацетофенона по реакции Михаэля – (4-гидрокси-2,4,6-трифенилциклогексан-1,3-диил)бис(фенилметанон). Строение синтезированного производного доказано методами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Показано, что производное циклогексанола обладает гемореологическими свойствами, а именно способно препятствовать росту вязкости цельной крови при формировании синдрома повышенной вязкости крови в условиях *in vitro*.

**Ключевые слова:** внутримолекулярная циклизация, реакция Михаэля, халкон, производное циклогексанола, рентгеноструктурный анализ, гемореологическая активность

DOI: 10.31857/S0044460X21120155

Ранее нами был предложен способ получения труднодоступных (и в литературе практически неописанных) 4-арил-(гетарил-)замещенных 3-аминопиридин-2(1H)-онов **ба–в**, основанный на внутримолекулярной циклизации N-(3-оксоалкенил)-амидов [1] (схема 1).

Этот способ позволил нам получать в достаточных количествах для последующих химических исследований ряд 4-замещенных 3-аминопиридин-2(1H)-онов **ба–в** из соответствующих 1,3-дикетонных **1а–в**. Кроме того, биоскрининг приведенных соединений и их N-арилметильных производных на антирадикальную активность (в двух тестах) выявил у них очень высокие значе-

ния антиоксидантной активности, превышающие стандарт – Тролокс (синтетический аналог витамина Е) и аскорбиновую кислоту [1, 2].

С целью возможного упрощения схемы превращений и выбора менее токсичных реагентов для нас представлял интерес также поиск новых способов получения 3-аминопиридонов. Так, например, в работе [3] была показана возможность альтернативного получения 3-амино-6-метил-4-фенилпиридин-2(1H)-она **6б** (схема 2). Взаимодействием 2-цианоацетамида **8** с бензилиденацетоном **7** в ДМСО, содержащем *трет*-бутилат калия, синтезирован 6-метил-4-фенил-3-цианопиридин-2(1H)-он **9**, который кислотным гидролизом

Схема 1.

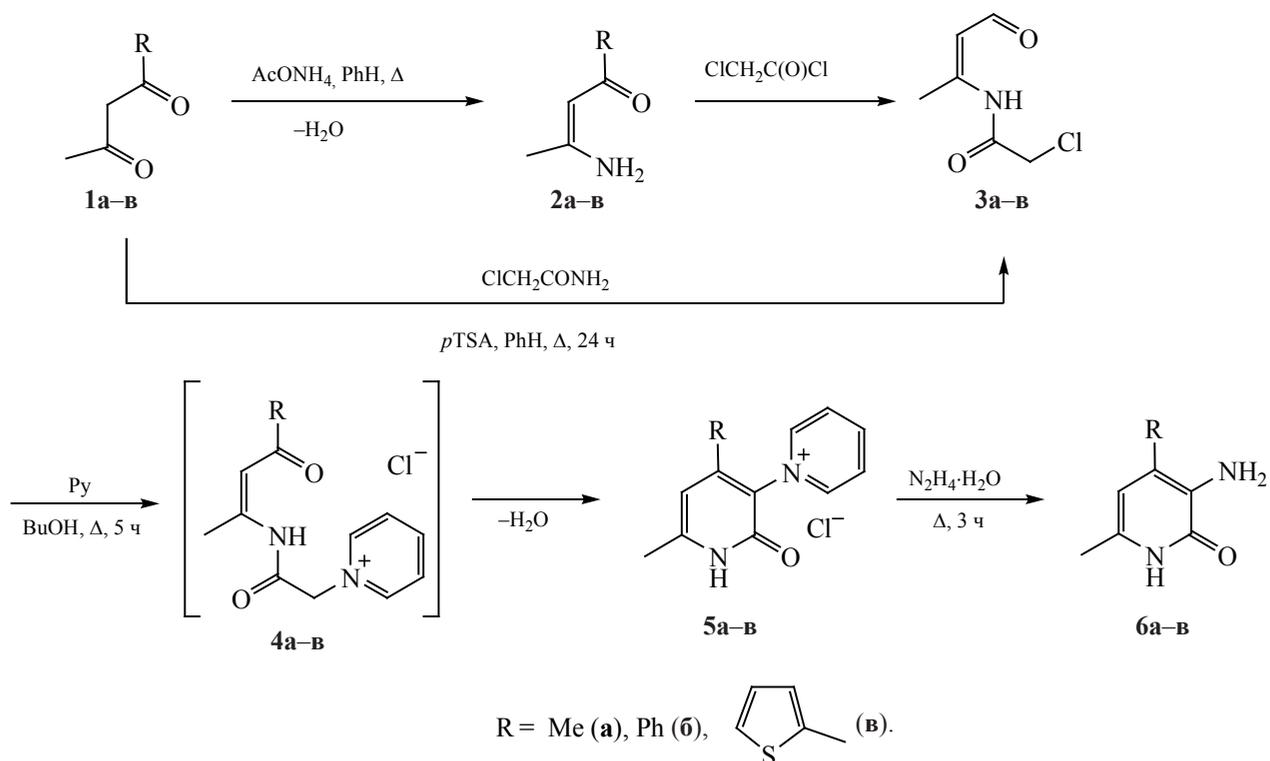
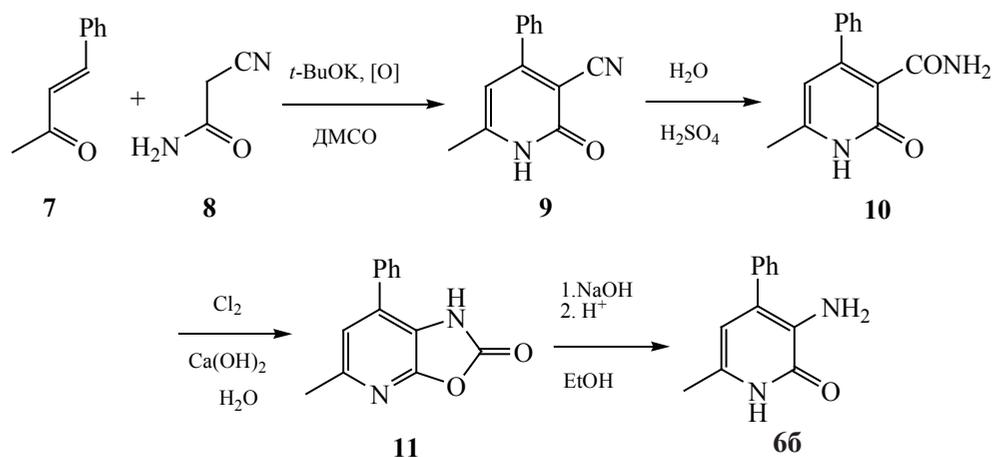


Схема 2.

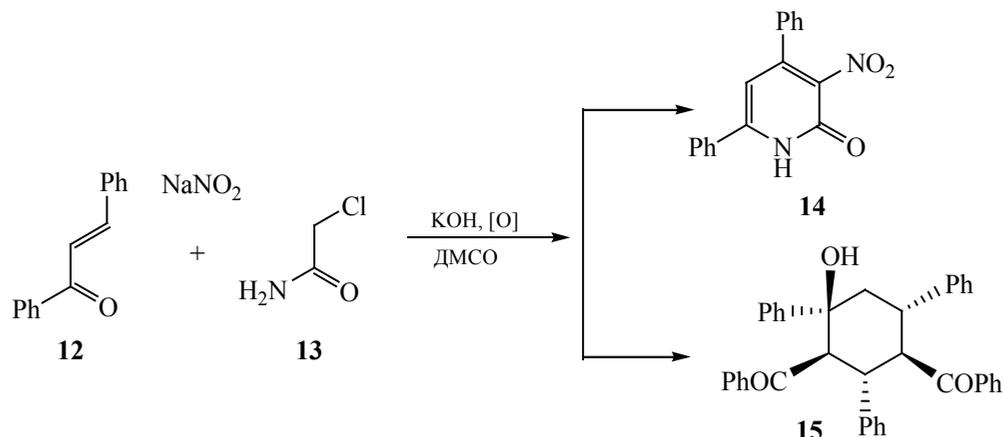


был превращен в 6-метил-2-оксо-4-фенил-1,2-дигидропиридин-3-карбоксамид **10**. Далее по реакции Гофмана действием хлорной извести был получен 5-метил-7-фенилоксазоло[5,4-*b*]пиридин-2(1*H*)-он **11**, который при нагревании с NaOH

был превращен в целевой 3-амино-6-метил-4-фенилпиридин-2(1*H*)-он **66**.

В связи с этим, нами были осуществлены новые попытки синтеза производных 3-аминопиридин-2(1*H*)-она по аналогичной схеме, но вместо

Схема 3.



бензальдегида **7** был взят более доступный халкон **12**, а вместо амида циануксусной кислоты **8** также более доступный 2-хлорацетамид **13** и нитрит натрия [в надежде, что в процессе реакции в растворе ДМСО произойдет нуклеофильное замещение атома хлора на нитрогруппу и приведет по аналогии схемы 2 к получению 3-нитропиридин-2(1*H*)-она **14**] (схема 3), из которого было бы легко восстановлением получить соответствующий 3-аминопиридин-2(1*H*)-он **6б**.

Однако обработка реакционной смеси показала, что в качестве основного продукта реакции было выделено белое кристаллическое вещество с т. пл.

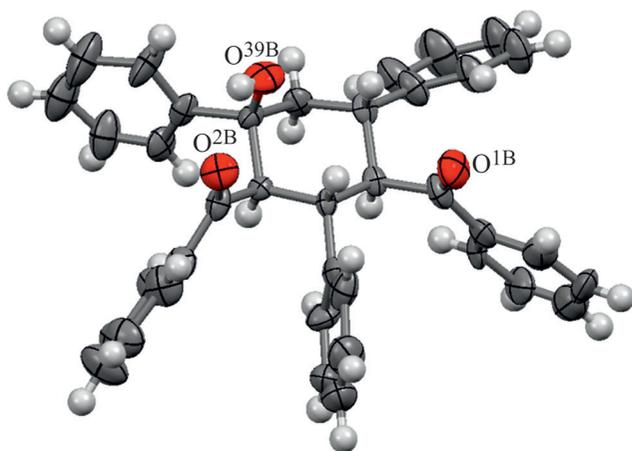


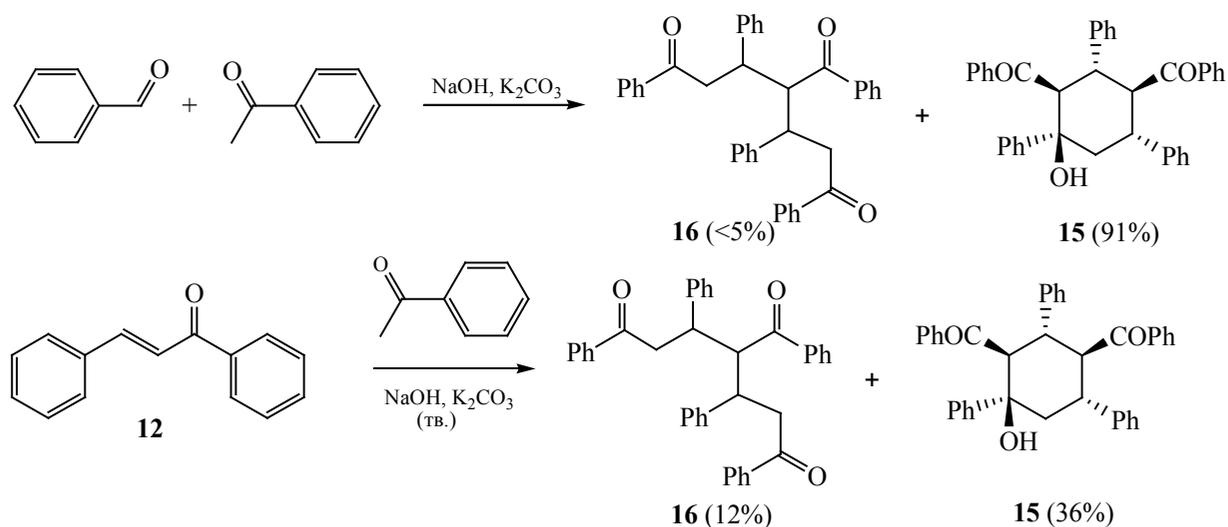
Рис. 1. Общий вид молекулы производного циклогексанола **15**.

254–256°C, элементный анализ которого показал полное отсутствие в структуре атома азота, т. е. исходный хлорацетамид **13** не прореагировал с халконом **12** по предполагаемому нами направлению реакции. Дополнительно проведенные масс-спектрометрические исследования высокого разрешения выявили пик интенсивного иона с высоким значением  $m/z$  518.2240 (как потом оказалось [ $M^+ - H_2O$ ]) и брутто-формулой C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, а проведенные ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C спектральные исследования вещества подтвердили наличие пяти фенильных заместителей (двадцать пять ароматических протонов) и мультиплетную систему из шести алифатических протонов в области 2.22–4.47 м. д. И только проведенный дополнительно рентгеноструктурный анализ выращенных кристаллов однозначно показал, что выделенное соединение **15** является пентазамещенным производным циклогексанола с пятью хиральными центрами (рис. 1).

Таким образом, в условиях щелочного катализа произошла не ожидаемая нами циклизация выбранных реагентов в пиридиноное ядро, а превращения исходного субстрата – халкона. Проведение холостого опыта, без хлорацетамида и нитрита натрия в аналогичных условиях также привела к продукту **15**, что подтверждает независимость их влияния на реакцию при комнатной температуре.

Полученное производное циклогексанола **15** было получено ранее из бензальдегида и ацетофенона в отсутствие растворителя, либо из соответ-

Схема 4.



ствующего халкона и ацетофенона в присутствии твердой гидроокиси натрия и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (схема 4) [4]. При этом авторы с разным выходом выделяли и промежуточный продукт реакции – трикетон Костанецкого **16**, который был дополнительно охарактеризован ими рентгеноструктурным анализом.

Однако перекристаллизованный и охарактеризованный авторами пентазамещенный циклогексанол **15** имел температуру плавления 188–190°C, что, вероятно, соответствовало смеси всех возможных энантиомерных форм.

Однако авторы [4] приводят также ряд литературных ссылок, в которых описываются противоречивые данные по синтезу трикетона Костанецкого **16**, охарактеризованного с разными температурами плавления (т. пл. 256°C [5, 6] и 189°C [7]). Но позже в работе [8] структура соединения с т. пл. 189°C была установлена как 2,4-дибензоил-1,3,5-трифенилциклогексанол **15**, в то время как структура соединения с т. пл. 256°C так и не была выяснена.

Выделенный нами первоначально продукт реакции **15**, также имел более низкую температуру плавления (134–150°C). Но многократная его перекристаллизация и медленное выращивание кристаллов для последующего РСА позволили выделить и охарактеризовать пространственную конфигурацию, вероятно, более выгодного

(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*,6*S*)-изомера с более высокой температурой плавления (254–256°C). Образование трикетона Костанецкого **16** в наших условиях проведения синтеза мы не фиксировали.

Подобные превращения халконов (с первоначальным присоединением по Михаэлю метиленовой группы по активированной двойной связи халкона) в основной среде в производное циклогексанола описаны в работе [9], где на примере взаимодействия двукратного избытка бензальдегида и ацетофенона **17** и малондинитрила **18** показано образование промежуточного соединения **19** (не выделенного, кстати, авторами в чистом виде), близкого по структуре нашему производному **15** (схема 5).

Вероятно, в нашем случае образование производного циклогексанола **15** произошло по аналогичной схеме, с распадом одной молекулы халкона на исходные бензальдегид и ацетофенон, сшивкой двух молекул халкона по Михаэлю, затем присоединение по Михаэлю СН-кислотного протона метиленовой группы этого аддукта по двойной связи енольной формы ацетофенона и последующим замыканием в цикл также присоединением по Михаэлю метинового протона при гидроксильной группе по оставшейся активированной двойной связи (схема 6). Так, проведение холостого опыта в присутствии ацетофенона также привело к получению продукта циклизации **15**. Отсутствие после

Схема 5.

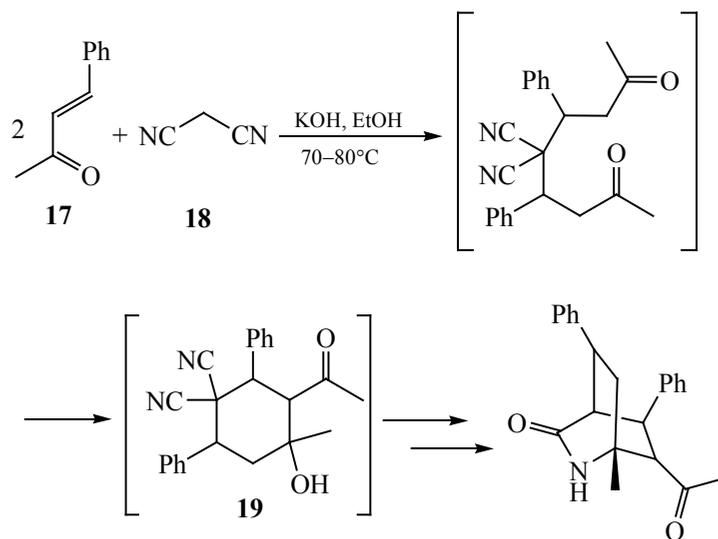
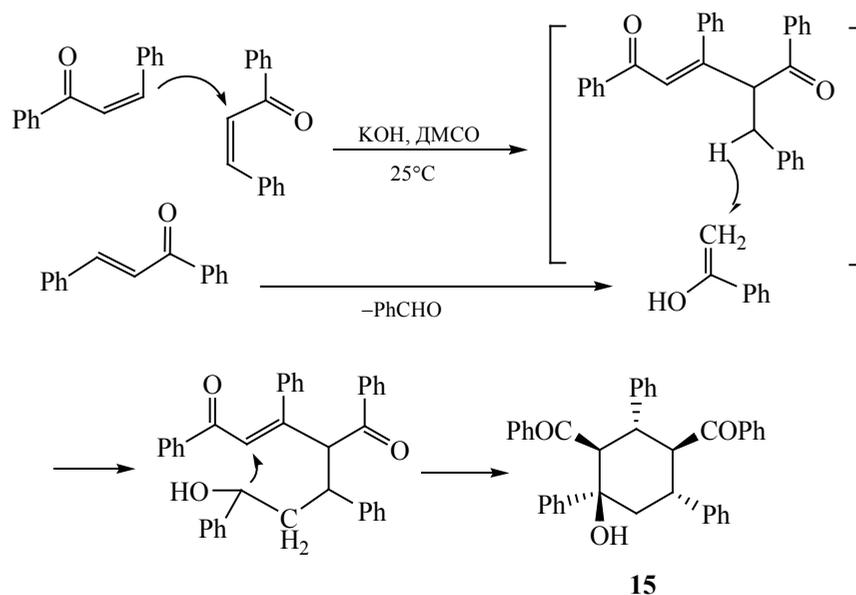


Схема 6.



окончания реакции в реакционной среде даже следовых количеств ацетофенона однозначно свидетельствовало об его непосредственном участии в механизме реакции.

С целью возможного установления биологической активности полученного производного циклогексанола **15**, нами проведено исследование

гемореологической активности в условиях модели синдрома повышенной вязкости крови *in vitro*. В экспериментах по исследованию гемореологической активности установлено, что инкубирование крови в течение 60 мин при 43°C приводит к достоверному повышению вязкости крови по сравнению с исходными значениями вязкости крови

**Таблица 1.** Влияние соединения **15** на вязкость крови при различной скорости вращения шпинделя на модели гипервязкости крови *in vitro*<sup>a</sup>

Соединение	Вязкость крови при различной скорости вращения шпинделя (скорости сдвига, об/мин), мПа·с							
	60 (450)	40 (300)	20 (150)	12 (90)	8 (60)	6 (45)	4 (30)	2 (15)
Холостой опыт (n = 6)	2.18±0.04	2.25±0.05	2.34±0.06	2.59±0.11	3.01±0.10	3.16±0.07	3.50±0.14	4.00±0.27
Контроль	2.59±0.09	2.81±0.10	3.23±0.15	3.81±0.18	4.29±0.15	4.67±0.17	5.27±0.23	6.72±0.35
<b>15</b> (n = 12)	<i>p</i> <sub>1</sub> 0.0076	<i>p</i> <sub>1</sub> 0.0019	<i>p</i> <sub>1</sub> 0.0007	<i>p</i> <sub>1</sub> 0.0004	<i>p</i> <sub>1</sub> 0.00002	<i>p</i> <sub>1</sub> 0.00001	<i>p</i> <sub>1</sub> 0.0001	<i>p</i> <sub>1</sub> 0.0001
	2.43±0.08	2.77±0.14	3.03±0.16	3.40±0.16	3.79±0.13	4.19±0.12	4.70±0.12	5.78±0.20
	<i>p</i> <sub>1</sub> 0.0529	<i>p</i> <sub>1</sub> 0.0223	<i>p</i> <sub>1</sub> 0.0078	<i>p</i> <sub>1</sub> 0.0037	<i>p</i> <sub>1</sub> 0.0015	<i>p</i> <sub>1</sub> 0.00003	<i>p</i> <sub>1</sub> 0.00001	<i>p</i> <sub>1</sub> 0.0001
	<i>p</i> <sub>2</sub> 0.2078	<i>p</i> <sub>2</sub> 0.8561	<i>p</i> <sub>2</sub> 0.3547	<i>p</i> <sub>2</sub> 0.1126	<i>p</i> <sub>2</sub> 0.0187	<i>p</i> <sub>2</sub> 0.0287	<i>p</i> <sub>2</sub> 0.0436	<i>p</i> <sub>2</sub> 0.0340

<sup>a</sup> n – количество проб в группе; p – уровень значимости; *p*<sub>1</sub> < 0.05 – статистически значимые различия по сравнению с исходными значениями; *p*<sub>2</sub> < 0.05 – статистически значимые различия по сравнению с соответствующими значениями в контрольных пробах.

при различной скорости вращения шпинделя от 2 до 60 об/мин, что свидетельствует о формировании гипервязкости крови.

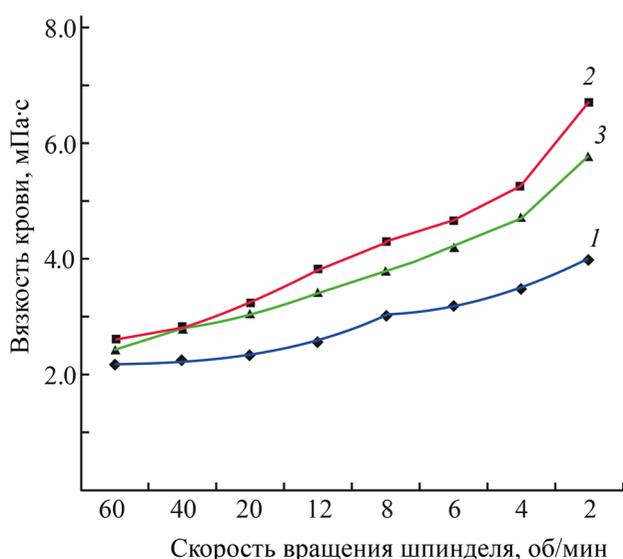
Образец соединения **15**, добавленный в пробы крови в конечной концентрации 10<sup>-5</sup> г/мл крови, препятствовал росту вязкости крови в сравнении с контрольными значениями при разных скоростях вращения шпинделя, причем на низких скоростях вращения это различие носит достоверный характер (рис. 2, табл. 1).

Таким образом, нами показано, что межмолекулярная реакция халкона (бензилиденацетофенона) в растворе ДМСО в присутствии КОН приводит к продукту внутримолекулярной конденсации образующегося первоначально аддукта взаимодействия двух молекул халкона и ацетофенона по реакции Михаэля – пентазамещенному 2,4-дибензоил-1,3,5-трифенилциклогексанолу. Методом РСА установлена пространственная конфигурация, вероятно, более выгодного (1*R*,2*S*,3*R*,4*S*,6*S*)-изомера. Полученное производное циклогексанола обладает гемореологическими свойствами, т. е. способно препятствовать росту вязкости цельной крови при формировании синдрома повышенной вязкости крови в условиях *in vitro*.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C зарегистрированы на приборе Jeol JNM-ECA 400 (400 и 100 МГц соот-  
ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 12 2021

ветственно) в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры и точные измерения молекулярных масс производили на масс-спектрометре высокого разрешения Thermo Eletttron Double Focusing System (DFS, Thermo Eletttron Corp., США). Температуру плавления определяли на приборе Stuart<sup>TM</sup> Digital Melting Point Apparatus, SMP10 Model. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Bruker KAPPA APEX II [MoK<sub>α</sub>-



**Рис. 2.** Гемореологическая активность соединения **15**.  
1 – Исходная вязкость, 2 – контроль, 3 – соединение **15**.

излучение, графитовый монохроматор, детектор CCD, 296(2) К].

Кристаллографические данные: кристаллы моноклинные, пространственная группа  $P2_1$ ,  $a$  12.0340(11),  $b$  24.239(3),  $c$  24.313(2) Å,  $\beta$  102.538(4)°,  $V$  6922.8(12) Å<sup>3</sup>,  $Z$  8, 24016 независимых отражений с  $\theta < 25.2^\circ$ ,  $wR_2$  0.4201 для всех отражений,  $R$  0.1318 для 10431 отражений с  $I > 2\sigma$ ,  $S$  1.225 (CCDC 2115136).

**[(1R,2S,3R,4S,6S)-4-Гидрокси-2,4,6-трифенилциклогексан-1,3-диил]бис(фенилметанон).**

К смеси 1.0 г (4.8 ммоль) халкона в 10 мл ДМСО добавляли 0.27 г (4.8 ммоль) КОН. Реакционную смесь перемешивали при 25°C в течение 24 ч. По окончании реакции смесь обрабатывали ледяной водой (150 мл), полученный раствор подкисляли соляной кислотой до pH 5. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. После перекристаллизации из смеси 2-пропанол–хлороформ (1:1) получили 365 мг (42%) мелкокристаллического порошка белого цвета с т. пл. 254–256°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 2.24 д. д (1H, CH<sub>2a</sub>,  $J$  14.0, 3.6 Гц), 2.51 д. т (1H, CH<sub>2b</sub>,  $J$  13.2, 2.5 Гц), 4.05 д. т (1H, CH-Ph,  $J$  11.6, 3.6 Гц), 4.13–4.25 м (2H, CH-Ph, CH-Bz), 4.49 д (1H, CH-Bz,  $J$  11.0 Гц), 5.40 с (1H, OH), 6.69 т (1H, H<sup>4</sup>, Ph,  $J$  7.3 Гц), 6.8 т (2 H, H<sup>3,5</sup>, Ph,  $J$  7.6 Гц), 6.93–7.27 м (20H, H<sup>2,6</sup>, Ph + H<sup>2-6</sup>, Ph + H<sup>3-5</sup>, Bz), 7.53 д (2H, H<sup>2,6</sup>, Bz,  $J$  7.3 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta_c$ , м. д.: 43.3, 45.8, 48.0, 56.7 (2C), 75.3, 124.8 (2C), 126.7, 126.9, 127.0, 127.3 (2C), 127.5 (2C), 127.7 (6C), 127.9 (2C), 128.0 (2C), 128.2 (2C), 128.3 (2C), 131.8, 132.7, 138.0, 138.6, 138.9, 142.0, 145.8, 203.6, 207.2. Масс-спектр,  $m/z$ : 518.2246 [ $M - H_2O$ ]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: 518.2240).

Изучение гемореологических эффектов исследуемого вещества осуществляли в условиях модели синдрома повышенной вязкости крови *in vitro*. Синдром повышенной вязкости крови в условиях *in vitro* воспроизводили инкубацией крови при 43°C в течение 60 мин. Вязкость крови измеряли на ротационном вискозиметре Brookfield DV2T при различных скоростях вращения шпинделя (60, 40, 20, 12, 8, 6, 4, 2 об/мин). Исследования гемореологической активности образца соединения **15** проведены на 6 крысах-самках линии Wistar, 12-недельного возраста, массой тела 220–240 г. После забора крови у лабораторных животных

определяли исходную вязкость крови, а затем пробы крови инкубировали с испытуемым веществом при 43°C в течение 60 мин и затем производили измерение исследуемых показателей. Кровь инкубировали с исследуемыми объектами, растворенными в ДМСО, конечная концентрация соединения **15** составляла 10<sup>-5</sup> г/мл крови. Контролем служили пробы крови, в которые добавляли растворитель ДМСО в эквиобъемном количестве. Инкубация крови в течение 1 ч в этих условиях сопровождалась формированием гипервязкости крови [10]. Исходную вязкость крови от каждого животного измеряли однократно, вязкость крови после инкубации измеряли в двух пробах от каждого животного как в контрольных, так и в опытных пробах. Статистическую обработку результатов проводили с использованием программы Excel. Полученные результаты представлены в виде «среднее значение ± стандартная ошибка среднего значения».

Все исследовательские работы с лабораторными животными выполняли в соответствии с общепринятыми этическими нормами по обращению с животными, на основе стандартных операционных процедур, которые соответствуют правилам, принятым Европейской Конвенцией по защите позвоночных животных, используемых для исследовательских и иных научных целей (Страсбург, 1986). Протокол исследования проекта «Поиск средств фармакологической коррекции синдрома повышенной вязкости крови, ассоциированного с эндокринной патологией» одобрен 01 августа 2019 года Локальной этической комиссией Республиканского государственного предприятия «Национальный центр биотехнологии» Комитета науки Министерства образования Республики Казахстан.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шульгау Зарина Токтамысовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8148-0816>

Кулаков Иван Вячеславович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5772-2096>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Спектрофотометрические исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Рациональное природопользование и физико-химические исследования» Тюменского государственного университета.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант «Поиск средств фармакологической коррекции синдрома повышенной вязкости крови, ассоциированного с эндокринной патологией», ИРН AP09058121).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулаков И.В., Мацукевич М.В., Шулгау З.Т., Сергазы Ш., Сейлханов Т.М., Пузари А., Фисюк А.С. // ХГС. 2015. Т. 51. № 11–12. С. 991; Kulakov I.V., Matsukevich M.V., Shulgau Z.T., Sergazy S., Seilkhanov T.M., Puzari A., Fisyuk A.S. // Chem. Heterocycl. Compd. 2015. Vol. 51. P. 991. doi 10.1007/s10593-016-1809-7
2. Kulakov I.V., Palamarchuk I.V., Shulgau Z.T., Seilkhanov T.M., Gatilov Y.V., Fisyuk A.S. // J. Mol. Struct. 2018. Vol. 1166. P. 262. doi 10.1016/j.molstruc.2018.04.036
3. Шацаускас А.Л., Абрамов А.А., Сайбулина Э.Р., Паламарчук И.В., Кулаков И.В., Фисюк А.С. // ХГС. 2017. Т. 53. № 2. С. 186; Shatsauskas A.L., Abramov A.A., Saibulina E.R., Palamarchuk I.V., Kulakov I.V., Fisyuk A.S. // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. Vol. 53. P. 186. doi 10.1007/s10593-017-2038-4
4. Shan Z., Hu X., Hu L., Peng X. // Helv. Chim. Acta. 2009. Vol. 92. P. 1102. doi 10.1002/hlca.200800413
5. Kostanecki S.V., Roszbach G. // Ber. 1896. Bd 29. S. 1488.
6. Hodnett E.M., Ross W.W. // Proc. Oklahoma Acad. Sci. 1951. Vol. 32. P. 69.
7. Georgi R., Schwyzer A. // J. Prakt. Chem. 1913. Bd 86. S. 273.
8. Ansari F.L., Nazir S., Noreen H., Mirza B. // Chem. Biodiversity. 2005. Vol. 2. P. 1656. doi 10.1002/cbdv.200590135
9. Носова Н.В., Ваганов А.В., Слепыхина П.А., Геин В.Л. // ХГС. 2012. Т. 48. № 11. С. 1841; Nosova N.V., Vaganov A.V., Gein V.L. // Chem. Heterocycl. Compd. 2013. Vol. 48. N 11. P. 1725. doi 10.1007/s10593-013-1201-9
10. Плотников М.Б., Колтунов А.А., Алиев О.И. // Экспериментальная и клиническая фармакология. 1996. Т. 6. С. 57.

## Synthesis, Structure, and Hemorheological Activity of Pentasubstituted Cyclohexanol

I. V. Palamarchuk<sup>a</sup>, Z. T. Shulgau<sup>b,\*</sup>, Sh. D. Sergazy<sup>b</sup>, A. M. Zhulikeeva<sup>b</sup>,  
Yu. V. Gatilov<sup>c</sup>, and I. V. Kulakov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Tyumen State University, Tyumen, 625003 Russia

<sup>b</sup> Republican State Enterprise “National Center for Biotechnology”, Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan, Nur-Sultan, 010000 Kazakhstan

<sup>c</sup> Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: shulgau@biocenter.kz

Received September 13, 2021; revised November 15, 2021; accepted November 17, 2021

The reaction of chalcone (benzylideneacetophenone) in a DMSO solution in the presence of KOH gave the product of intramolecular condensation of the Michael adduct of the reaction of two molecules of chalcone and acetophenone according to the reaction, namely (4-hydroxy-2,4,6-triphenylcyclohexane-1,3-diyl)bis(phenylmethanone). Structure of the synthesized derivative was proved by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR spectroscopy, mass spectrometry and X-ray diffraction analysis. The obtained cyclohexanol derivative shows hemorheological activity: it is able to inhibit the growth of the viscosity of whole blood during the formation of the syndrome of increased blood viscosity *in vitro*.

**Keywords:** intramolecular cyclization, Michael reaction, chalcone, cyclohexanol derivative, X-ray diffraction analysis, hemorheological activity

# СИНТЕЗ И АНТИНОЦИЦЕПТИВНАЯ АКТИВНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ 5-(ГЕТ)АРИЛ-3-(4-МЕТИЛБЕНЗОИЛ)-ГИДРАЗОНО-3*H*-ФУРАН-2-ОНОВ

© 2021 г. Д. В. Липин<sup>a</sup>, Е. И. Денисова<sup>a,b</sup>, И. О. Девяткин<sup>b</sup>, Е. А. Оконешникова<sup>a</sup>, Д. А. Шипиловских<sup>a,c</sup>, Р. Р. Махмудов<sup>a,d</sup>, Н. М. Игидов<sup>b</sup>, С. А. Шипиловских<sup>a,e,\*</sup>

<sup>a</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева 15, Пермь, 614990 Россия

<sup>b</sup> Пермская государственная фармацевтическая академия Министерства здравоохранения России, Пермь, 614990 Россия

<sup>c</sup> Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, 614990 Россия

<sup>d</sup> Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения, Пермь, 614045 Россия

<sup>e</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101 Россия

\*e-mail: s.shipilovskikh@metalab.ifmo.ru

Поступило в Редакцию 17 сентября 2021 г.

После доработки 19 октября 2021 г.

Принято к печати 28 октября 2021 г.

Предложен метод синтеза новых замещенных 5-(гет)арил-3-(4-метилбензоил)гидразон-3*H*-фуран-2-онов, основанный на внутримолекулярной циклизации 2-[2-(4-метилбензоил)гидразон]-4-оксобут-2-еновых кислот в присутствии пропионового ангидрида. Взучена антиноцицептивная активность полученных соединений.

**Ключевые слова:** 2,4-диоксобутановые кислоты, 3-имино(гидразон)-3*H*-фуран-2-оны, антиноцицептивная активность

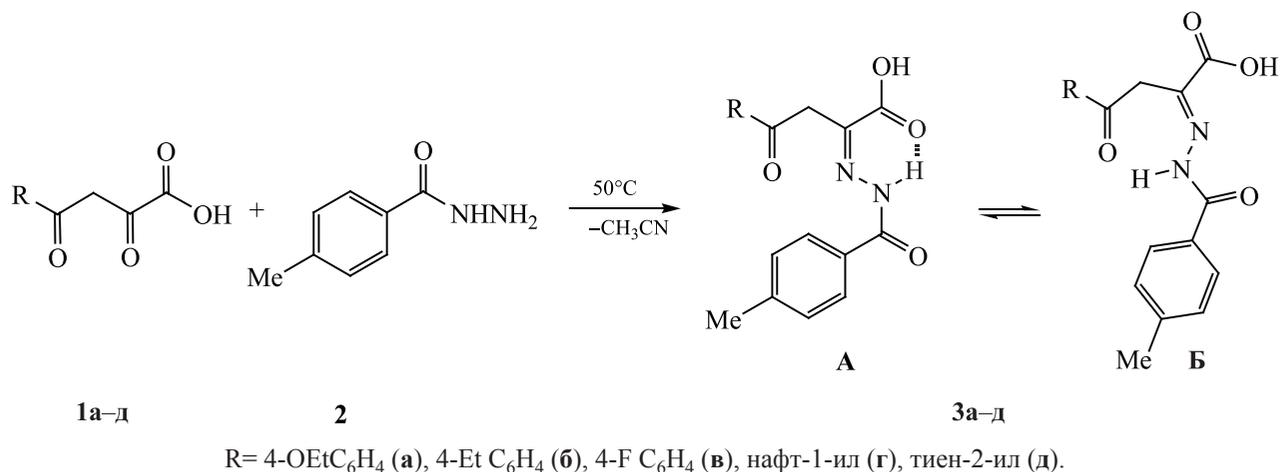
**DOI:** 10.31857/S0044460X21120167

Разработки, направленные на создание новых биологически активных субстанций, входят в список наиболее активно развивающихся областей рационального применения лекарств [1]. В связи с этим, безусловно, важной задачей синтетической органической химии является поиск новых биологически активных соединений с низкой токсичностью, которые в перспективе могут найти применение в качестве лекарственных препаратов. Одними из таких препаратов является анальгетики. По данным аудита фармацевтического рынка России DSM Group, анальгетики занимают около 3% рынка лекарств в стоимостном выражении, в упаковках доля существенно выше, около 9%. За последние 5 лет группа анальгетиков в среднем выросла на 5% в денежном эквиваленте, что по-

казывает высокую востребованность рынка в разработке новых современных антиноцицептивных препаратов. Главной проблемой в данном направлении является поиск универсальной базовой структуры для создания на ее основе новых биологически активных соединений.

Таким универсальным структурным фрагментом могут стать производные 3-имино(гидразон)-3*H*-фуран-2-онов, благодаря высокой реакционной способности в химических трансформациях вследствие наличия в их структуре нескольких возможных центров для нуклеофильной атаки, которые могут приводить к образованию ациклических и гетероциклических структур [2–5]. Среди описанных трансформаций наиболее интересны-

Схема 1.



ми и распространенными являются реакции, протекающие с сохранением такого фармакофорного фрагмента, как 2,4-диоксобутановая кислота, интерес к производным которой остается в фокусе медицинской химии [6–13].

Ранее нами был предложен простой способ получения ряда производных 2-(2-оксофуран-3(2*H*)-илиденамино)-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоновых кислот внутримолекулярной циклизацией (*Z*)-4-оксо-2-[3-(*R*)-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-2-иламино]бут-2-еновых кислот под действием уксусного или пропионового ангидрида [14, 15], а также изучен ряд их химических свойств [16] и биологическая активность [17].

С целью продолжения исследования в области химии имино(гидразо)фуранов [18] нами разработан метод синтеза и изучена антиноцицептивная активность новых замещенных 5-(гет)арил-3-(4-метилбензоил)гидразоно-3*H*-фуран-2-онов, а также показана возможность варьирования заместителя в положении 5 фуранового кольца.

Замещенные 2-[2-(4-метилбензоил)гидразоно]-4-оксобут-2-еновые кислоты **3a–d** были получены взаимодействием 4-(гет)арил-2,4-диоксобут-2-еновых кислот **1a–d** с гидразидом *n*-метилбензойной кислоты в ацетонитриле при 50°C и интенсивном перемешивании в течение 1 ч (схема 1). Выход целевых соединений составил 62–93%.

Соединения **3a–d** – кристаллические вещества белого или желтого цвета, хорошо растворимые в хлороформе, ДМСО, при нагревании – в толуоле, этаноле и нерастворимые в воде и алканах.

В ИК спектрах соединений **3a–d** присутствует полоса поглощения в области 1731–1748 см<sup>-1</sup>, характерная для валентных колебаний карбонильной группы амидного фрагмента, и полоса поглощения в области 3181–3209 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям аминогруппы. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H соединений **3a–d** в растворе ДМСО-*d*<sub>6</sub> характеризуются наличием синглетов NH-группы при 10.34–11.54 (форма **A**) и 9.84–11.26 м. д. (форма **B**) м. д. и CH<sub>2</sub>-группы при 4.06–4.69 (форма **A**) и 4.06–4.40 м. д. 9.84–11.26 м. д. (форма **B**). Для соединений **3a–d** наличие различных заместителей не оказывает существенного влияния на соотношение форм **A** и **B**.

Внутримолекулярная циклизация замещенных 2-[2-(4-метилбензоил)гидразоно]-4-оксобут-2-еновых кислот **3a–d** протекала при медленном нагревании до 150°C в пропионовом ангидриде при перемешивании в течение 60 мин (схема 2). Соединения **4a–d** были получены с выходом 59–74%.

Соединения **4a–d** – окрашенные кристаллические вещества, хорошо растворимые в ДМСО, при нагревании – в толуоле, этаноле и нерастворимые в воде и алканах.



антиноцицептивную активность как в случае соединений **3а–д**, так и в случае соединений **4а–д**. В то же время введение донорного заместителя в положение 4 ароматического заместителя соединения **3а** показало схожий эффект, в то время как в случае 3-гидразоно-3*H*-фуран-2-она **4а** наблюдался противоположный эффект по снижению биологической активности. Также показано, что 3-гидразоно-3*H*-фуран-2-оны **4а–д** проявили более выраженную активность, чем их предшественники – 2-[2-(4-метилбензоил)гидразоно]-4-оксобут-2-еновые кислоты **3а–д**. Проведенные исследования показали перспективность продолжения исследований в данной области с целью поиска более активных соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе ФСМ-1202 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на приборе Bruker Avance III (400 и 100 МГц) в  $\text{CDCl}_3$  или  $\text{DMCO-}d_6$ , внутренний стандарт – остаточный сигнал от дейтерорастворителя. Элементный анализ выполнен на приборе Leco CHNS-932. Химическую чистоту соединений и протекание реакций контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil в системе диэтиловый эфир–бензол–ацетон (10:9:1), детектирование проводили в УФ свете и парами иода. Температуры плавления определены на приборе SMP40.

**Общая методика синтеза замещенных 2-[2-(4-метилбензоил)гидразоно]-4-оксобут-2-еновых кислот 3а–д.** Раствор 0.01 моль соединений **1а–д** и 0.01 моль соединения **2** в 20 мл ацетонитрила интенсивно перемешивали при 50°C в течение 1 ч. Полученный раствор выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали.

**2-[2-(4-Метилбензоил)гидразоно]-4-оксо-4-(4-этоксифенил)бутановая кислота (3а).** Выход 2.28 г (62%), белые кристаллы, т. пл. 233–235°C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1731 (CONH), 3206 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-}d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: форма **A** (76%), 1.35 м (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.39 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.06 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.03 м (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.32 м (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.74 м (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.85 м (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 10.34 с (1H, NH); форма **B** (24%): 1.35 м (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.39 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.06 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.09 м (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.32 м (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ),

7.74 м (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.98 м (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 10.13 с (1H, NH). Найдено, %: С 65.20; Н 5.44; N 7.63.  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 65.21; Н 5.47; N 7.60.

**2-[2-(4-Метилбензоил)гидразоно]-4-оксо-4-(4-этилфенил)бутановая кислота (3б).** Выход 2.47 г (70%), белые кристаллы, т. пл. 191–193°C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1739 (CONH), 3202 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-}d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: форма **A** (71%), 1.20 м (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.37 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.32 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.57 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.14–7.42 м (4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.64 м (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.74 м (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 11.21 с (1H, NH); форма **B** (29%), 1.20 м (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.37 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.45 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.28 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.14–7.42 м (4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.85 м (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.95 м (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 9.84 с (1H, NH). Найдено, %: С 68.14; Н 5.70; N 7.96.  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 68.17; Н 5.72; N 7.95.

**2-[2-(4-Метилбензоил)гидразоно]-4-оксо-4-(4-фторфенил)бутановая кислота (3в).** Выход 2.53 г (74%), желтые кристаллы, т. пл. 142–144°C (MeCN). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1747 (CONH), 3185 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-}d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: форма **A** (61%), 2.37 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.58 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.13–7.76 м (8H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 11.23 с (1H, NH); форма **B** (39%), 2.34 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.30 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.13–7.76 м (8H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 9.85 с (1H, NH). Найдено, %: С 63.14; Н 4.40; N 8.15.  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{FN}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 63.16; Н 4.42; N 8.18.

**2-[2-(4-Метилбензоил)гидразоно]-4-оксо-4-(нафт-1-ил)бутановая кислота (3г).** Выход 3.48 г (93%), белые кристаллы, т. пл. 192–194°C (*i*PrOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1748 (CONH), 3181 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-}d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: форма **A** (67%), 2.38 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.69 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.40–8.04 м (11H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 11.34 с (1H, NH); форма **B** (33%), 2.40 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.40 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.40–8.04 м (11H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 10.84 с (1H, NH). Найдено, %: С 70.55; Н 4.82; N 7.45.  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 70.58; Н 4.85; N 7.48.

**2-[2-(4-Метилбензоил)гидразоно]-4-оксо-4-(тиен-2-ил)бутановая кислота (3д).** Выход 2.38 г (72%), белые кристаллы, т. пл. 166–168°C (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1745 (CONH), 3209 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-}d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: форма **A** (68%), 2.38 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.26 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.27–7.39 м (3H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.74–7.78 м (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8.05–8.08 м (2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 11.26 с (1H, NH); форма **B** (32%), 2.40 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.56 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.27–7.39 м (3H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ),

7.74–7.78 м (2H, H<sub>Ar</sub>), 8.05–8.08 м (2H, H<sub>Ar</sub>), 11.54 с (1H, NH). Найдено, %: С 58.15; Н 4.29; N 8.44. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 58.17; Н 4.27; N 8.48.

**Общая методика синтеза замещенных 3-гидразино-3H-фуран-2-онов 4а–д.** Раствор 0.01 моль кислоты 3а–д в пропионовом ангидриде (15 мл) медленно нагревали до 150°C и перемешивали в течение 60 мин. Полученный раствор охлаждали, выпавший после охлаждения осадок отфильтровывали и промывали безводным диэтиловым эфиром. Кристаллический осадок сушили в вакууме 3 ч при 90°C.

**N-[2-Оксо-5-(4-этоксифенил)фуран-3(2H)-илиден]-4-метилбензогидразид (4а).** Выход 2.20 г (63%), оранжевые кристаллы, т. пл. 205–207°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1798 (C=O), 3210 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: форма А (79%), 1.36 м (3H, CH<sub>3</sub>), 2.39 с (3H, CH<sub>3</sub>), 4.09 м (2H, CH<sub>2</sub>), 7.01–7.44 м (5H, H<sub>Ar</sub>), 7.71–7.88 м (4H, H<sub>Ar</sub>), 10.33 с (1H, NH); форма Б (21%), 1.36 м (3H, CH<sub>3</sub>), 2.42 с (3H, CH<sub>3</sub>), 4.09 м (2H, CH<sub>2</sub>), 7.01–7.44 м (5H, H<sub>Ar</sub>), 7.71–7.88 м (4H, H<sub>Ar</sub>), 10.01 с (1H, NH). Найдено, %: С 68.53; Н 5.15; N 8.04. C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 68.56; Н 5.18; N 8.00.

**N-[2-Оксо-5-(4-этилфенил)фуран-3(2H)-илиден]-4-метилбензогидразид (4б).** Выход 1.97 г (59%), оранжевые кристаллы, т. пл. 215–217°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1800 (C=O), 3169 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: форма А (84%), 1.23 т (3H, CH<sub>3</sub>, *J* 7.5 Гц), 2.42 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2.70 к (2H, CH<sub>2</sub>, *J* 7.5 Гц), 7.37 м (2H, H<sub>Ar</sub>), 7.43 м (2H, H<sub>Ar</sub>), 7.56 с (1H, H<sub>Ar</sub>), 7.70 м (2H, H<sub>Ar</sub>), 7.85 м (2H, H<sub>Ar</sub>), 11.73 с (1H, NH); форма Б (16%), 1.23 м (3H, CH<sub>3</sub>), 2.31 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2.70 м (2H, CH<sub>2</sub>), 7.12–7.31 м (5H, H<sub>Ar</sub>), 7.73–7.81 м (4H, H<sub>Ar</sub>), 11.65 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ <sub>C</sub>, м. д.: 15.5, 21.6, 28.7, 96.1, 125.1, 126.2, 129.2, 129.3, 129.4, 130.3, 143.0, 149.0, 160.0, 164.0. Найдено, %: С 71.80; Н 5.45; N 8.35. C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 71.84; Н 5.43; N 8.38.

**N-[2-Оксо-5-(4-фторфенил)фуран-3(2H)-илиден]-4-метилбензогидразид (4в).** Выход 1.88 г (58%), желтые кристаллы, т. пл. 238–240°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1809 (C=O), 3247 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 2.42 с (3H, CH<sub>3</sub>), 7.38 м (2H, H<sub>Ar</sub>), 7.66 с (1H, H<sub>Ar</sub>), 7.85 м

(2H, H<sub>Ar</sub>), 7.99 м (1H, H<sub>Ar</sub>), 8.10 м (1H, H<sub>Ar</sub>), 8.16 м (1H, H<sub>Ar</sub>), 8.43 м (1H, H<sub>Ar</sub>), 11.93 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ <sub>C</sub>, м. д.: 21.6, 101.4, 125.0, 125.2, 125.9, 127.2, 128.0, 128.4, 129.4, 129.7, 129.9, 130.4, 132.8, 134.0, 143.1, 159.5, 163.8. Найдено, %: С 66.63; Н 4.00; N 8.65. C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 66.66; Н 4.04; N 8.64.

**N-[2-Оксо-5-(нафт-1-ил)фуран-3(2H)-илиден]-4-метилбензогидразид (4г).** Выход 2.63 г (74%), желтые кристаллы, т. пл. 228–229°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1797 (C=O), 3157 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 2.42 с (3H, CH<sub>3</sub>), 7.24 с (1H, H<sub>Ar</sub>), 7.39–7.45 м (6H, H<sub>Ar</sub>), 7.77–7.86 м (5H, H<sub>Ar</sub>), 11.79 с (1H, NH). Найдено, %: С 74.12; Н 4.51; N 7.89. C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 74.15; Н 4.53; N 7.86.

**N-[2-Оксо-5-(тиен-2-ил)фуран-3(2H)-илиден]-4-метилбензогидразид (4д).** Выход 1.90 г (61%), оранжевые кристаллы, т. пл. 224–226°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1801 (C=O), 3198 (NH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 2.42 с (3H, CH<sub>3</sub>), 7.29–7.44 м (4H, H<sub>Ar</sub>), 7.71 м (2H, H<sub>Ar</sub>), 7.99 м (2H, H<sub>Ar</sub>), 11.72 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ <sub>C</sub>, м. д.: 21.6, 95.8, 128.0, 129.6, 129.8, 130.0, 130.2, 130.3, 130.6, 132.6, 143.0, 155.0, 163.6. Найдено, %: С 61.53; Н 3.87; N 8.97. C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 61.53; Н 3.87; N 8.97.

Испытания антиноцицептивной активности проводили в научно-исследовательской лаборатории биологически активных веществ «Пермского государственного национального исследовательского университета». Антиноцицептивная активность была определена на беспородных белых мышах обоего пола массой 18–22 г по методике термического раздражения «горячая пластинка». Исследуемые соединения вводили внутрибрюшинно в виде взвеси в 2%-ном крахмальном растворе в дозе 50 мг/кг за 30 мин до помещения животных на нагретую до 53.5°C металлическую пластинку [19]. Исследования проводили через 30, 60, 90, 120 мин после введения соединения.

Показателем изменения болевой чувствительности служила длительность пребывания животных на горячей пластинке до момента возникновения оборонительного болевого рефлекса – облизывания задних лапок или попытки оторвать все четыре лапы от поверхности пластинки. Время

наступления этого рефлекса от начала помещения животного на пластинку измерялось в секундах (латентный период). Максимальной длительностью латентного периода выбран интервал 40 с, так как нахождение животного на пластинке более длительное время могло привести к ожогу лап и причинению животному физических страданий.

В опыте использовали животных с исходным временем наступления оборонительного рефлекса не более 15 с. Каждое соединение испытывали на 6 животных. Результаты оценивали по увеличению времени наступления оборонительного рефлекса по сравнению с исходными данными. Контрольной группе животных вводили 2%-ную крахмальную слизь. В качестве препаратов сравнения использовали метамизол натрия (ООО «Фармхимкомплект») в дозе 93 мг/кг (ЕД<sub>50</sub>) и диклофенак натрия (AlfaAesar®) в дозе 10 мг/кг. Статистическую обработку экспериментального материала проводили с использованием критериев достоверности Стьюдента. Эффект считали достоверным при  $p < 0.05$  [20].

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шипиловских Сергей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8917-2583>

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования выполнены при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование», 2021 г.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivashchenko A.A., Mitkin O.D., Jones J.C., Nikitin A.V., Koryakova A.G., Ryakhovskiy A., Karapetian R.N., Kravchenko D.V., Aladinskiy V., Leneva I.A., Falynskova I.N., Glubokova E.A.* // J. Med. Chem. 2020. Vol. 63. P. 9403. doi 10.1021/acs.jmedchem.0c00565
2. *Mayorova O.A., Yegorova A.Y.* // Magn. Reson. Chem. 2015. Vol. 10 P. 853. doi 10.1002/mrc.4270
3. *Гавкус Д.Н., Майорова О.А., Борисов М.Ю., Егорова А.Ю.* // ЖОрХ. 2012. Т. 48. С. 1230; *Gavkus D.N., Maiorova O.A., Borisov M.Y., Egorova A.Y.* // Russ. J. Org. Chem. 2012. Vol. 48. P. 1229. doi 10.1134/s107042801209014x
4. *Shipilovskikh S.A., Rubtsov A.E.* // J. Org. Chem. 2019. Vol. 84. P. 15788. doi 10.1021/acs.joc.9b00711
5. *Sayed H.H., Hashem A.I., Yousif N.M., El-Sayed W.A.* // Arch. Pharm. 2007. Vol. 6. P. 315. doi 10.1002/ardp.200700043
6. *Dias A., Bouvier D., Crepin T., McCarthy A.A., Hart D.J., Baudin F., Cusack S., Ruigrok R.W.* // Nature. 2009. Vol. 458. P. 914. doi 10.1038/nature07745
7. *Fernández-García Y., Horst S., Bassetto M., Brancale A., Neyts J., Rogolino D., Sechi M., Carcelli M., Günther S., Rocha-Pereira J.* // Antivir. Res. 2020. Vol. 183. P. 104947. doi 10.1016/j.antiviral.2020.104947
8. *Joksimović N., Janković N., Davidović G., Bugarčić Z.* // Bioorg. Chem. 2020. Vol. 105. P. 104343. doi 10.1016/j.bioorg.2020.104343
9. *Nair V., Okello M.* // Molecules. 2015. Vol. 20. P. 12623. doi 10.3390/molecules200712623
10. *Sharma H., Sanchez T.W., Neamati N., Detorio M., Schinazi R.F., Cheng X., Buolamwini J.K.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2013. Vol. 23. P. 6146. doi 10.1016/j.bmcl.2013.09.009
11. *Bobrovskaya O.V., Russkikh A.A., Yankin A.N., Dmitriev M.V., Bunev A.S., Gein V.L.* // Synth. Commun. 2021. Vol. 51. P. 1731. doi 10.1080/00397911.2021.1903930
12. *Собин Ф.В., Пулина Н.А., Липатников К.В., Старкова А.В., Юшкова Т.А., Наугольных Е.А.* // Хим.-фарм. ж. 2020. Т. 54. № 10. С. 21; *Sobin F.V., Pulina N.A., Lipatnikov K.V., Starkova A.V., Yushkova T.A., Naugol'nykh E.A.* // Pharm. Chem. J. 2021. Vol. 54. P. 1003. doi 10.1007/s11094-021-02310-6
13. *Гейн В.Л., Замараева Т.М., Горгопина Е.В., Дмитриев М.В.* // ХГС. 2020. Т. 56. С. 339; *Gein V.L., Zamaraeva T.M., Gorgopina E.V., Dmitriev M.V.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2020. Vol. 56. P. 339. doi 10.1007/s10593-020-02665-w
14. *Шипиловских С.А., Рубцов А.Е.* // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 6. С. 837; *Shipilovskikh S.A., Rubtsov A.E.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. P. 943. doi 10.1134/S1070363220060031
15. *Игидов Н.М., Киселев М.А., Рубцов А.Е.* // ЖОрХ. 2016. Т. 52. № 4. С. 540; *Igidov N.M., Kiselev M.A., Rubtsov A.E.* // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. P. 526. doi 10.1134/S1070428016040084
16. *Шипиловских С.А., Ваганова В.Ю., Махмудова Р.Р., Рубцов А.Е.* // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 4. С. 513; *Shipilovskikh S.A., Vaganov V.Y., Makhmudov R.R., Rubtsov A.E.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. P. 583. doi 10.1134/S1070363220040040
17. *Шипиловских С.А., Махмудов Р.Р., Лунач Д.Ю., Павлов П.Т., Бабушкина Е.В., Рубцов А.Е.* // Хим.-фарм. ж. 2013. Т. 47. № 7. С. 26; *Shipilovskikh S.A.,*

- Makhmudov R.R., Lupach D.Yu., Pavlov P.T., Babushkina E.V., Rubtsov A.E.* // Pharm. Chem. J. 2013. Vol. 47. P. 366. doi 10.1007/s11094-013-0960-z
18. *Кизимова И.А., Игидов Н.М., Чащина С.В., Чернов И.Н., Рубцов А.Е.* // ЖОрХ. 2019. Т. 55. № 11. С 1737; *Kizimova I.A., Igidov N.M., Chaschina S.V., Chernov I.N., Rubtsov A.E.* // Russ. J. Org. Chem. 2021. Vol. 55. N 11. P. 1704. doi 10.1134/S1070428019110101
19. *Миронов А.Н.* Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных веществ. М.: Гриф и К, 2012. С. 509.
20. *Беленький М.Л.* Элементы количественной оценки фармакологического эффекта. Л.: Медгиз, 1963. С. 146.

## Synthesis and Antinociceptive Activity of Substituted 5-(Het)Aryl-3-(4-methylbenzoyl)hydrazono-3*H*-furan-2-ones

D. V. Lipin<sup>a</sup>, E. I. Denisova<sup>a,b</sup>, I. O. Devyatkin<sup>b</sup>, E. A. Okoneshnikova<sup>a</sup>,  
D. A. Shipilovskikh<sup>a,c</sup>, R. R. Makhmudov<sup>a,d</sup>, N. M. Igidov<sup>b</sup>, and S. A. Shipilovskikh<sup>a,e,\*</sup>

<sup>a</sup> Perm State University, Perm, 614990 Russia

<sup>b</sup> Perm State Pharmaceutical Academy, Perm, 614990 Russia

<sup>c</sup> Perm National Research Polytechnic University, Perm, 614990 Russia

<sup>d</sup> Federal Research Center for Medical and Preventive Technologies for Managing Public Health Risks, Perm, 614045 Russia

<sup>e</sup> ITMO University, School of Physics and Engineering, St. Petersburg, 197101 Russia

\*e-mail: s.shipilovskikh@metalab.ifmo.ru

Received September 17, 2021; revised October 19, 2021; accepted October 28, 2021

The method was proposed for the synthesis of new substituted 5-(het)aryl-3-(4-methylbenzoyl)hydrazono-3*H*-furan-2-ones by intramolecular cyclization of 2-[2-(4-methylbenzoyl)hydrazono]-4-oxobut-2-enoic acids in the presence of propionic anhydride. The antinociceptive activity of the obtained compounds was studied.

**Keywords:** 2,4-dioxobutanoic acids, 3-imino(hydrazono)furan-2(3*H*)-one, antinociceptive activity