

НОВЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЛИ И ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ 2-МЕРКАПТОБЕНЗАЗОЛИЕВЫХ КАТИОНОВ

© 2020 г. Л. В. Жилицкая*, Н. О. Ярош, Л. Г. Шагун, И. А. Дорофеев

*Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия*

**e-mail: lara_zhilitskaya@irioch.irk.ru*

Поступило в Редакцию 20 марта 2020 г.

После доработки 20 марта 2020 г.

Принято к печати 26 марта 2020 г.

Изучены реакции 2-меркаптобензотиазола, -имидазола и -оксазола с иодметилдиметил(этинил)- и -(фенил)силанами в отсутствие оснований. В зависимости от условий их проведения получены и идентифицированы методами ЯМР, ИК, УФ спектроскопии кремнийацетиленовые, кремнийароматические или силоксановые иодиды и полииодиды меркаптобензазолия.

Ключевые слова: 2-меркаптобензазолы, иодметил(диметил)этинилсилан, иодметил(диметил)фенилсилан, алкилсилилирование, иодиды

DOI: 10.31857/S0044460X20070100

Ранее нами была исследована реакция 2-меркаптопроизводных бензазолов и -триазолов с иодметил(диметил)этинил- и -(фенил)силанами в присутствии мягкого основания (2,4,6-триметилпиридина) и на ее основе разработан новый подход к синтезу карбофункциональных кремнийорганических соединений [1]. Можно было ожидать, что в отсутствие оснований эти реакции позволят получить новые типы кремнийорганических солей – иодидов и/или трииодидов 2-меркаптобензазолия. Интерес к этим солям обусловлен широким диапазоном их применения: от ионных жидкостей, поверхностно-активных антисептиков, сельскохозяйственных химикатов [2–4], катализаторов [3, 4] до реагентов и прекурсоров в органическом и фармацевтическом синтезе [5–7]. К началу наших исследований сведения о кремнийорганических солях 2-меркаптобензазолов отсутствовали, поэтому поиск путей их синтеза и изучение свойств может открыть новые сферы их применения.

В последнее время на основе реакции алкилсилилирования 2-меркаптобензазолов иодметилсиланами и -силоксанами нами синтезированы кремнийорганические иодиды и трииодиды 2-мер-

каптобензазолия линейного [8–10], дисульфоний-дикаатионного [10] и циклического строения [11]. Предметом данного исследования была разработка подходов к синтезу кремнийацетиленовых и кремнийароматических солей 2-меркаптобензазолов. С этой целью нами изучены реакции 2-меркаптобензотиазола, -бензимидазола и -бензоксазола с иодметил(диметил)этинилсиланом и иодметил(диметил)фенилсиланом в отсутствие оснований.

Взаимодействие 2-меркаптобензотиазола **1a** с иодметил(диметил)этинилсиланом **2a** при комнатной температуре идет селективно по меркаптогруппе с образованием иодида и трииодида 2-{[этинил(диметил)силил]метилсульфанил}-1,3-бензотиазолия **3a** и **4a** с выходом 62 и 15% соответственно в одну стадию (схема 1).

В ходе реакции смесь гомогенизируется за счет образования жидкого трииодида **4a**, выступающего в роли растворителя. Полная конверсия реагентов достигается за 45 часов. Образованию трииодид-аниона способствует молекулярный иод, выделяющийся в результате восстановления иодоводородом иодметильной группы исходно-

Схема 1.

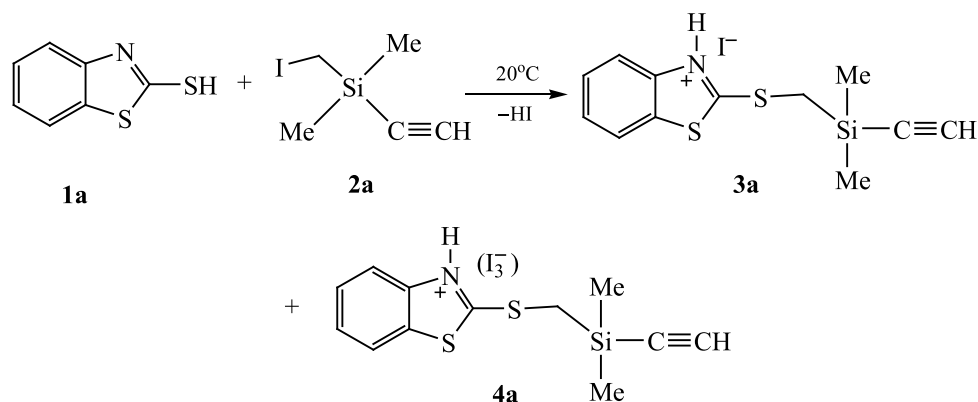
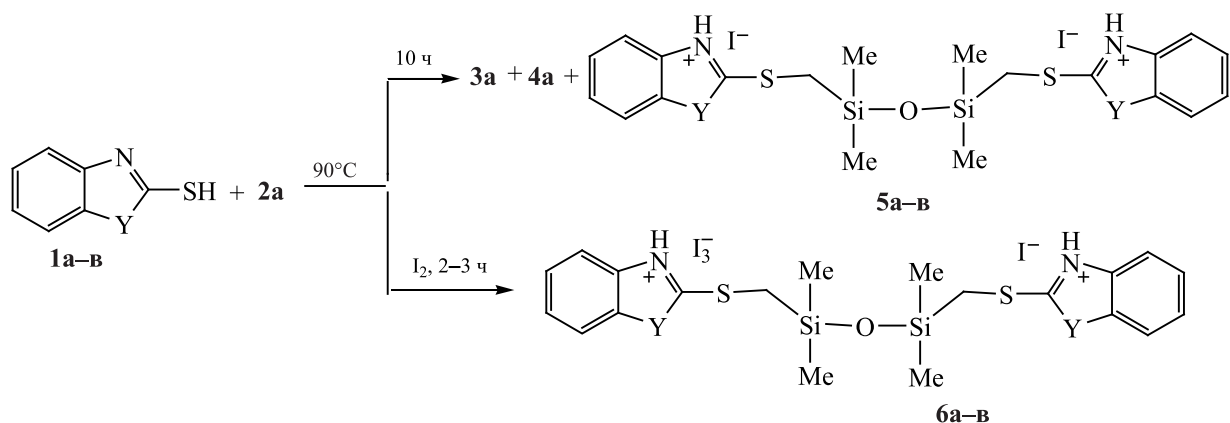


Схема 2.



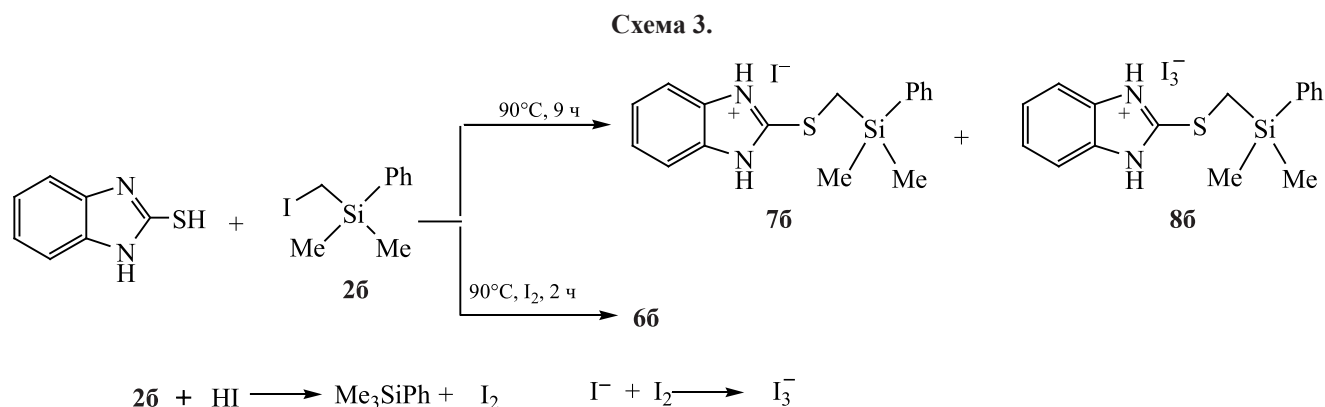
Y = S (1a, 3a, 4a, 5a, 6a); Y = NH (16, 56, 66); Y = O (1v, 5v, 6v).

го иодметилсилана **2a**. При проведении реакции в присутствии эквимольного количества молекулярного иода удалось увеличить выход соли **4a** до 71%. 2-Меркаптобензимидазол **16** и 2-меркаптобензоксазол **1v** в этих условиях с силаном **2a** не реагируют.

При повышении температуры реакции 2-меркаптобензотиазола **1a** с силаном **2a** до 90°C полная конверсия достигается за 10 ч, однако при этом происходит частичное расщепление связи Si-C_{sp} в продуктах реакции **3a** и **4a** под действием выделяющегося HI и образование незначительного количества диiodида 2-{[3-(1,3-бензотиазол-2-илсульфанил)метил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанилметил}сульфанил-1,3-бензотиазолия **5a** (схема 2), полученного нами ранее по реакции

2-меркаптобензотиазола с 1,3-бис(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном [8]. При проведении реакции в присутствии молекулярного иода основным продуктом оказался полииодид 2-[(3-[(1,3-бензотиазол-2-илсульфанил)метил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанил)метил]сульфанил-1,3-бензотиазолия **6a** (схема 2). Иод в этом случае дает с иодоводородом HI₃, под действием которого и происходит расщепление тройной связи [12].

Силоксановые полииодиды 2-меркаптобензимидазолия **56**, **66** и 2-меркаптобензоксазолия **5v**, **6v** также оказались основными продуктами реакции 2-меркаптобензимидазола **16** и 2-меркаптобензоксазола **1v** с иодметил(диметил)этинилсиланом **2a** при 90°C как в отсутствие, так и в присутствии



иода (схема 2). Их ацетиленовые производные, по данным ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{29}Si реакционной смеси, зафиксированы лишь в следовых количествах.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что синтез кремнийацетиленовых производных 2-меркаптобензозолов возможен в отсутствие оснований при 20–25°C, повышение температуры приводит к расщеплению связи Si–C_{sp}.

Силоксаны **5а–в** и **6а–в**, очевидно, являются продуктами гидролиза первично образующихся продуктов S-алкилирования под действием влаги воздуха или растворителя при обработке реакционной смеси.

Для выяснения закономерностей реакции было изучено взаимодействие 2-меркаптобензимидазола и 2-меркаптобензоксазола с иодметил(диметил)фенилсиланом **26**. Ранее нами показано, что 2-меркаптобензотиазол образует с силаном **26** ароматические кремнийсодержащие моно- и трииодиды меркаптобензотиазолия при 20–22°C [10]. 2-Меркаптобензимидазол **16** реагирует с силаном **26** только при повышенной температуре с образованием иодида **76** и трииодида **86** 2--[диметил(фенил)силлил]метилсульфанил}-1*H*-1,3-бензимидазолия с выходом 58 и 17%, при этом полная конверсия достигается за 9 ч при 90°C (схема 3).

Трииодид **86** является представителем нового типа кремнийорганических ионных жидкостей и представляет потенциальный фармакологический интерес. Для увеличения выхода ионной жидкости **86** реакция 2-меркаптобензимидазола **16** с силаном **26** была проведена в присутствии молекулярного иода. Однако ее основным продуктом оказался силоксановый кремнийорганический полииодид **66**, полученный нами ранее в реакции 2-меркаптобенз-

имидазола с 1,3-бис(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном [9].

2-Меркаптобензоксазол **1в** в отсутствие растворителей и основных сред не вступает в реакцию алкилирования с иодметил(диметил)фенилсиланом **26** даже при 90°C. Поэтому мы исследовали возможность ее осуществления в присутствии молекулярного иода, который способствует образованию жидких трииодидов, выступающих в роли растворителей и катализаторов процесса алкилирования. Оказалось, что процесс S-алкилсилилирования в этих условиях сопровождается расщеплением Si–C_{sp2} связи с образованием силоксанового полииодида бензоксазолия **6в**, полученного в реакции с силаном **2а** (схема 2). Пониженная реакционная способность 2-меркаптобензоксазола по отношению к иодметилпроизводным силанов является, вероятно, следствием влияния электроотрицательного атома кислорода в гетероцикле, который понижает нуклеофильность меркаптогруппы.

Сопоставление результатов, представленных на схемах 2 и 3, позволило предположить следующий механизм реакции (схема 4). На первой стадии, вероятно, образуются π-комплексы **А** и **Б**. Это способствует нуклеофильной атаке молекулы воды на тройную связь с дальнейшим отщеплением молекулы ацетальдегида в случае иодметил(диметил)этинилсилана, или молекулы бензола в случае иодметил(диметил)фенилсилана, и образованию соответствующих силанольных и силоксановых солей 2-меркаптобензозолов.

Силоксановые производные меркаптобензозолов также представляют интерес и могут найти применение для получения веществ и материалов, совмещающих эластичность, прочность, химическую инертность [13–15].

Соли **3а**, **4а**, **5а–в**, **6а–в**, **7б**, **8б**, **8в** выделяли с учетом существенного различия их растворимости в ацетоне. При его добавлении к реакционной смеси иодиды **3а**, **5а–в**, **7б** легко осаждались, однако их растворимость в полииодидах **4а**, **6а–в**, **8б**, **8в** затрудняла очистку, что требовало многократного переосаждения реакционной смеси.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si и УФ спектроскопии. На образование силоксановых производных **5а–в** и **6а–в** указывает наличие в спектрах ЯМР ^{29}Si сигналов атомов кремния в области 4.9–6.5 м. д. (SiOSi) и полосы поглощения в области 1076–1078 см^{-1} в ИК спектрах, отвечающей валентным колебаниям $\nu(\text{SiOSi})$. Сигналы ^{29}Si в спектрах ЯМР ароматических кремнийорганических соединений **7б** и **8б** находятся при –2.7 и –2.9 м. д., в случае этинильных соединений **3а** и **4а** сигналы смещены в более сильное поле до –15.6 и –17.3 м. д. соответственно. В УФ спектрах иодидов **3а**, **5а–в**, **7б** наблюдаются максимумы поглощения в областях 192–194 и 224–226 нм, в спектрах полииодидов **4а**, **6а–в**, **8б** наблюдаются характерные для аниона I_3^- полосы поглощения в областях 290–291 и 361–362 нм [16].

Таким образом, на основе реакции 2-меркаптобензотиазола с иодметил(диметил)этинилсиланом предложен метод синтеза кремнийацетиленовых и силоксановых солей меркаптобензотиазолия, а для 2-меркаптобензимидазола и 2-меркаптобензоксазола в реакции с иодметил(диметил)фенилсиланом и иодметил(диметил)этинилсиланом – кремнийорганических и силоксановых полииодидов бензимидазолия и бензоксазолия. Это позволяет прогнозировать использование меркаптобензазолов для получения солей серосодержащих кремнийацетиленовых, кремнийароматических и силоксановых производных азолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК и КР спектры зарегистрированы на спектрометре Vertex 70 Bruker. УФ спектры записаны на спектрометре UV-Vis Lambda 35 в MeCN. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si зарегистрированы на спектрометрах Bruker DPX-400 и Bruker AV-400 (400.13, 100.61, 161.98 МГц соответственно). Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Thermo Scientific Flash 2000.

Содержание иода определено меркурометрическим методом объемного анализа, содержание кремния – методом сухого сжигания. Температуры плавления определены на приборе Micro-Hot-Stage PolyTherm A. Ход реакций контролировали по спектрам ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si и методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (элюент ацетон, визуализация хроматограмм парами иода).

Иодметил(диметил)этинилсилан и иодметил(диметил)фенилсилан синтезированы реакцией иодида натрия с хлорметил(диметил)этинилсиланом или хлорметил(диметил)фенилсиланом [17].

Взаимодействие 2-меркаптобензазолов 1а–в с (иодметил)производными силанов 2а, б (общая методика). а. Смесь 2.00 ммоль азола **1а–в** и 2.00 ммоль силана **2а, б** перемешивали 45 ч при 20–25°C (9–10 ч при 90°C) до полной конверсии алкилирующего агента **2а, б** (контроль ЯМР ^1H , ^{13}C). Осадок (**3а**, **5а–в**, **7б**) отфильтровывали, промывали ацетоном, диэтиловым эфиром и сушили. К ацетоновому фильтрату добавляли 30 мл эфира. Выпавшее красное масло соли **4а**, **8б** отделяли, промывали эфиром и сушили в вакууме.

б. Смесь 2.00 ммоль азола **1а–в**, 2.00 ммоль силана **2а, б** и 2.00 ммоль иода перемешивали 2–3 ч при 90°C до полной конверсии алкилирующего агента **2а, б** (контроль ЯМР ^1H , ^{13}C). После охлаждения смесь растворяли в 10 мл ацетона. Полииодиды **4а**, **6а–в**, **8б** осаждали 35 мл гексана, промывали охлажденным эфиром и сушили в вакууме.

Иодид 2-[(диметил)этинилсиллил]метилсульфанил-1,3-бензотиазолия (3а). Выход 0.48 г (62%), светлый порошок, т. пл. 120–123°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3255 ($\equiv\text{CH}$). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.33 с (6H, 2CH₃), 2.78 с (2H, CH₂), 3.04 с (1H, $\equiv\text{CH}$), 7.32 д. д (1H, H⁶, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$), 7.41 д. д (1H, H⁵, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$), 7.78 д (1H, H⁴, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$), 7.91 д (1H, H⁷, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: –1.26 (CH₃), 18.91 (CH₂), 87.68 (C \equiv), 98.46 ($\equiv\text{CH}$), 113.76, 122.92 (C^{4,7}), 125.80, 127.74 (C^{5,6}), 137.36, 141.24 (C^{8,9}), 154.49 (C²). Спектр ЯМР ^{29}Si (ДМСО- d_6), δ_{Si} , м. д.: –15.6. УФ спектр (CH₃CN), λ_{max} , нм: 192, 226 (Г). Найдено, %: С 36.93; Н 3.72; N 3.75; I 31.92; S 16.46; Si 7.14. C₁₂H₁₄NIS₂Si. Вычислено, %: С 36.83; Н 3.61; N 3.58; I 32.42; S 16.39; Si 7.18.

Триодид 2-[(диметил)этинилсилил]метилсульфанил]-1,3-бензотиазолия (4а). Выход 0.19 г (15%, метод *a*), 0.92 г (71%, метод *b*), темно-красное масло. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3253 ($\equiv\text{CH}$). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.35 с (6H, 2CH₃), 2.93 с (2H, CH₂), 3.11 с (1H, $\equiv\text{CH}$), 7.57 д. д (1H, H⁶, $^3J_{\text{HH}}=7.7$, $^3J_{\text{HH}}=7.8$), 7.67 д. д (1H, H⁵, $^3J_{\text{HH}}=7.7$, $^3J_{\text{HH}}=8.3$), 7.83 д (1H, H⁴, $^3J_{\text{HH}}=8.3$), 8.19 д (1H, H⁷, $^3J_{\text{HH}}=7.8$). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ_{C} , м. д.: -1.49 (CH₃), 20.32 (CH₂), 85.70 (C \equiv), 99.43 ($\equiv\text{CH}$), 117.73, 122.24 (C^{4,7}), 125.06, 127.87 (C^{5,6}), 140.15 (C⁹), 157.31 (C⁸), 174.21 (C²). Спектр ЯМР ^{29}Si (ацетон- d_6), δ_{Si} , м. д.: -17.3. УФ спектр (CH₃CN), λ_{max} , нм: 291, 361 (I₃). Найдено, %: C 22.36; H 2.10; N 2.15; I 59.12; S 9.96; Si 4.30. C₁₂H₁₄N₃S₂Si. Вычислено, %: C 22.34; H 2.19; N 2.17; I 59.01; S 9.94; Si 4.35.

Диодид 2-[(3-[(1,3-бензотиазолий-2-илсульфанил)метил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанил)метил]сульфанил]-1,3-бензотиазолия (5а). Выход 0.19 г (25%), светлый порошок, т. пл. 146–148°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1076 (Si–O–Si). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.18 с (12H, 4CH₃), 2.66 с (4H, 2CH₂S), 7.30 д. д (H⁴, $^3J_{\text{HH}}=8.2$, $^3J_{\text{HH}}=8.6$), 7.41 д. д (H⁸, $^3J_{\text{HH}}=8.4$, $^3J_{\text{HH}}=8.6$), 7.76 д (H⁹, $^3J_{\text{HH}}=8.4$), 7.89 д (H⁴, $^3J_{\text{HH}}=8.2$), 9.70 уш. с. (H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 0.08 (CH₃), 19.17 (CH₂), 121.56 (C⁴), 124.05 (C^{5,6}), 126.19 (C⁷), 134.58 (C⁸), 152.85 (C⁹), 169.38 (C²). Спектр ЯМР ^{29}Si (ДМСО- d_6), δ_{Si} , м. д.: 5.2. УФ спектр (CH₃CN), λ_{max} , нм: 193, 226 (Г). Найдено, %: C 32.06; H 3.30; I 33.84; N 3.56; S 16.95; Si 7.34. C₂₀H₂₆I₂N₂O₃S₂Si₂. Вычислено, %: C 32.08; H 3.50; I 33.90; N 3.74; S 17.13; Si 7.50.

Диодид 2-[(3-[(1H-1,3-бензимидазолий-2-илсульфанил)метил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанил)метил]сульфанил]-1H-1,3-бензимидазолия (5б). Выход 0.4 г (56%), светлый порошок, т. пл. 185–187°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1078 (Si–O–Si). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.29 с (12H, 4CH₃), 2.82 с (4H, 2CH₂), 7.41–7.46 м (4H, H^{5,6}), 7.64–7.68 м (4H, H^{4,7}), 12.95 уш. с (4H, HN). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 0.11 (CH₃), 17.50 (CH₂), 112.94 (C^{4,7}), 125.11 (C^{5,6}), 132.38 (C^{8,9}), 153.26 (C²). Спектр ЯМР ^{29}Si (ДМСО- d_6), δ_{Si} , м. д.: 6.5. УФ спектр (CH₃CN), λ_{max} , нм: 192, 224 (I–). Найдено, %: C 33.68; H 4.01; I 35.54; N 7.79; S 8.91; Si 7.79. C₂₀H₂₈I₂N₄O₂Si₂.

Вычислено, %: C 33.62; H 3.95; I 35.52; N 7.84; S 8.97; Si 7.86.

Диодид 2-[(3-[(1,3-бензоксазолий-2-илсульфанил)метил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанил)метил]сульфанил]-1,3-бензоксазолия (5в). Выход 0.16 г (23%), светлый порошок, т. пл. 136–138°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1076 (Si–O–Si). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.41 с (12H, 4CH₃), 2.93 с (4H, 2CH₂S), 7.46–7.51 м (4H, H^{5,6}), 7.70–7.74 м (2H, H⁷), 7.75–7.80 м (2H, H⁴), 9.83 уш. с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: 0.15 (CH₃), 18.36 (CH₂), 120.26 (C⁴), 123.86 (C^{5,6}), 127.02 (C⁷), 133.80 (C⁸), 151.95 (C⁹), 170.08 (C²). Спектр ЯМР ^{29}Si (ДМСО- d_6), δ_{Si} , м. д.: 6.2. УФ спектр (CH₃CN), λ_{max} , нм: 192, 226 (Г). Найдено, %: C 33.46; H 3.60; I 35.54; N 3.86; S 8.91; Si 7.79. C₂₀H₂₆I₂N₂O₃S₂Si₂. Вычислено, %: C 33.52; H 3.66; I 35.42; N 3.91; S 8.95; Si 7.84.

Полиодид 2-[(3-[(1,3-бензотиазолий-2-илсульфанил)метил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанил)метил]сульфанил]-1,3-бензотиазолия (6а). Выход 0.44 г (44%, метод *b*), темно-красное масло. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1077 (Si–O–Si). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.55 с (12H, 4CH₃), 2.92 с (4H, 2CH₂S), 7.14–7.19 м (4H, H^{4,5}), 7.65–7.70 м (4H, H^{4,7}), 9.81 уш. с. (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ_{C} , м. д.: 0.55 (CH₃), 17.34 (CH₂), 113.50 (C⁴), 126.03 (C^{5,6}), 128.34 (C⁷), 130.27 (C⁸), 152.82 (C⁹), 168.28 (C²). Спектр ЯМР ^{29}Si (ацетон- d_6), δ_{Si} , м. д.: 5.7. УФ спектр (CH₃CN), λ_{max} , нм: 192, 224 (Г); 291, 361 (I₃). Найдено, %: C 23.56; H 2.83; I 50.92; N 3.01; S 12.65; Si 5.34. C₂₀H₂₆I₄N₂O₃S₄Si₂. Вычислено, %: C 23.96; H 2.61; I 50.64; N 2.79; S 12.80; Si 5.60.

Полиодид 2-[(3-[(1H-1,3-бензимидазолий-2-илсульфанил)метил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанил)метил]сульфанил]-1H-1,3-бензимидазолия (6б). Выход 0.38 г (39%), темно-красное масло. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1076 (Si–O–Si). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.44 с (12H, CH₃), 3.05 с (4H, CH₂), 7.53–7.58 м (4H, H^{4,7}), 7.76–7.81 м (4H, H^{5,6}), 11.08 уш. с. (4H, HN). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ_{C} , м. д.: 0.32 (CH₃), 18.76 (CH₂), 113.68 (C^{4,7}), 126.53 (C^{5,6}), 132.71 (C^{8,9}), 155.28 (C²). Спектр ЯМР ^{29}Si (ацетон- d_6), δ_{Si} , м. д.: 6.4. УФ спектр (CH₃CN), λ_{max} , нм: 194, 226 (Г); 290, 361 (I₃). Найдено, %: C 24.79; H 2.89; I 52.46; N 5.76; S 6.65; Si 5.71. C₂₀H₂₈I₄N₄O₂Si₂.

Вычислено, %: С 24.81; Н 2.91; I 52.42; N 5.79; S 6.62; Si 5.80.

Полиодид 2-[(3-[(1,3-бензоксазолий-2-илсульфанил)метил]-1,1,3,3-тетраметилдисульфанил)метил]сульфанил]-1,3-бензоксазолия (6в). Выход 0.27 г (28%), темно-красное масло. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1078. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.45 с (12H, 4CH₃), 3.10 с (4H, 2CH₂), 7.66–7.70 м (4H, H^{5,6}), 7.85–7.89 м (2H, H⁷), 7.93–7.97 м (2H, H⁴), 12.43 уш. с. (2H, HN). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ_{C} , м. д.: 0.42 (CH₃), 18.33 (CH₂), 112.79, 115.56 (C^{4,7}), 128.08, 128.39 (C^{5,6}), 131.76, 134.32 (C^{8,9}), 173.32 (C²). Спектр ЯМР ^{29}Si (ацетон- d_6), δ_{Si} , м. д.: 4.9. УФ спектр (CH₃CN), λ_{max} , нм: 192, 224 (Г), 291, 361 (I₃). Найдено, %: С 24.79; Н 3.01; I 51.96; N 2.92; S 6.64; Si 5.78. C₂₀H₂₆I₄N₂S₂Si₂O₃. Вычислено, %: С 24.76; Н 2.70; I 52.31; N 2.89; S 6.61; Si 5.79.

Иодид 2-{[диметил(фенил)силил]метилсульфанил}-1H-1,3-бензимидазолия (7б). Выход 0.49 г (58%), светлый порошок, т. пл. 125–127°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 816, 1212, 1394 (Ar). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.42 с (6H, 2CH₃), 2.95 с (2H, CH₂), 7.34–7.39 м (3H, Ar- o,p), 7.39–7.45 м (2H, Ar- m), 7.54–7.59 м (2H, H^{5,6}), 7.60–7.64 м (2H, H^{4,7}) 12.03 уш. с. (2H, HN). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ_{C} , м. д.: –2.99 (CH₃), 16.51 (CH₂), 113.44 (C^{4,7}), 125.63 (C^{5,6}), 128.53 (Ar- m), 130.45 (Ar- p), 132.97 (C^{8,9}), 134.21 (Ar- o), 135.64 (Ar- i), 153.84 (C²). Спектр ЯМР ^{29}Si (ДМСО- d_6), δ_{Si} , м. д.: –2.9. УФ спектр (CH₃CN), λ_{max} , нм: 192, 226 (Г). Найдено, %: С 45.11; Н 4.41; I 29.72; N 6.58; S 7.64; Si 6.58. C₁₆H₁₉I₂N₂SSi. Вычислено, %: С 45.07; Н 4.49; I 29.76; N 6.57; S 7.52; Si 6.59.

Триодид 2-{[диметил(фенил)силил]метилсульфанил}-1H-1,3-бензимидазолия (8б). Выход 0.23 г (17%, метод а), 0.94 г (69%, метод б), темно-красное масло. ИК спектр, ν , см^{-1} : 817, 1212, 1396 (Ar). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.55 с (6H, 2CH₃), 3.19 с (2H, CH₂), 7.37–7.42 м (3H, Ar- o,p), 7.51–7.56 м (2H, H^{5,6}), 7.65–7.69 м (2H, Ph- m), 7.75–7.80 м (2H, H^{4,7}), 10.57 уш. с. (2H, HN). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ_{C} , м. д.: –4.17 (CH₃), 16.77 (CH₂), 112.86 (C^{4,7}), 125.72 (C^{5,6}), 127.93 (Ar- o), 129.86 (Ar- p), 131.82 (C^{8,9}), 133.65 (Ar- m), 134.72 (Ar- i), 154.52 (C²). Спектр ЯМР ^{29}Si (ДМСО- d_6), δ_{Si} , м. д.: –2.7. УФ спектр (CH₃CN), λ_{max} , нм: 291, 361 (I₃). Найдено, %: С 28.24; Н

2.81; I 55.82; N 4.18; S 4.74; Si 4.18. C₁₆H₁₉I₃N₂SSi. Вычислено, %: С 28.25; Н 2.82; I 55.97; N 4.12; S 4.71; Si 4.12.

Исследования выполнены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярош Н.О., Жилицкая Л.В., Шагун Л.Г., Дорофеев И.А. // ЖОрХ. 2020. Т. 56. Вып. 5. С. 789; Yarosh N.O., Zhilitskaya L.V., Shagun L.G., Dorofeev I.A. // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. N 5. P. 833. doi 10.1134/S1070428020050164
2. Zhang T.H., He H.X., Du J.L., He Z.J., Yao S. // Molecules. 2018. Vol. 23. P. 2011. doi 10.3390/molecules23082011
3. Singh A., Chopra H.K. // Tetrahedron: Asym. Vol. 28. 2017. P. 414. doi 10.1016/j.tetasy.2017.02.008
4. Haifei Z., Dongmei L., Tingting K., Ye W., Xiaoxiang Z., Xinbao Z. // Chin. J. Org. Chem. 2016. Vol. 36. P. 1104. doi 10.6023/cjoc201511019
5. Chourasiya S.S., Kathuria D., Singh S., Sonawane V.C., Chakrabortia A.K., Bharatam P.V. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 80027. doi 10.1039/c5ra12925g
6. Banerjee M., Karri R., Chalana A., Das R., Rai R.K., Rawat K.S., Pathak B., Roy G. // Chem. Eur. J. 2017. Vol. 23. P. 5696. doi 10.1002/chem.201605238
7. Tian H., Yu Z., Hagfeldt A., Kloo L., Sun L. // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 9413. doi 10.1021/ja2030933
8. Zhilitskaya L.V., Yarosh N.O., Shagun L.G., Dorofeev I.A., Larina L.I. // Mendeleev Commun. 2017. Vol. 27. P. 352. doi 10.1016/j.mencom.2017.07.010
9. Жилицкая Л.В., Ярош Н.О., Шагун Л.Г., Дорофеев И.А. // ЖОХ. 2019. Т. 89. С. 1239; Zhilitskaya L.V., Yarosh N.O., Shagun L.G., Dorofeev I.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. P. 1625. doi 10.1134/S1070363219080127
10. Ярош Н.О., Жилицкая Л.В., Шагун Л.Г., Дорофеев И.А., Ларина Л.И. // ЖОрХ. 2019. Т. 55. С. 1157; Yarosh N.O., Zhilitskaya L.V., Shagun L.G., Dorofeev I.A., Larina L.I. // Russ. J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. P. 1071. doi 10.1134/S0514749219080019

11. Ярош Н.О., Жилицкая Л.В., Шагун Л.Г., Дорофеев И.А. // ЖОрХ. 2018. Т. 54. С. 1410; Yarosh N.O., Zhilitskaya L.V., Shagun L.G., Dorofeev I.A. // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. P. 1427. doi 10.1134/S1070428018090282
12. Uhlig W. // J. Organomet. Chem. 1993. Vol. 452. P. 29. doi 10.1016/0022-328X(93)83168-U
13. Zdrachala R.J., Zdrachala I.J. // J. Biomater. Appl. 1999. Vol. 14. P. 67. doi 10.1177/0885322829901400104
14. Bernacca G.M., Straub I., Wheatley D.J. // J. Biomat. Mater. Res. 2002. Vol. 61. P. 138. doi 10.1002/jbm.10149
15. Hyde J.A.J., Chinn J.A., Philips R.E. // J. Heart Valve Dis. 1999. Vol. 8. P. 331.
16. 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.
17. Ярош Н.О., Жилицкая Л.В., Шагун Л.Г., Дорофеев И.А., Ларина Л.И. // ЖОрХ. 2017. Т. 53. С. 413; Yarosh N.O., Zhilitskaya L.V., Shagun L.G., Dorofeev I.A., Larina L.I. // Russ. J. Org. Chem. 2017. Vol. 53. P. 413. doi 10.1134/S1070428017030162

New Organosilicon Salts and Ionic Liquids Based on 2-Mercaptobenzazolium Cations

L. V. Zhilitskaya*, N. O. Yarosh, L. G. Shagun, and I. A. Dorofeev

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 March 20, 2020; revised March 20, 2020; accepted March 26, 2020

The base-free reactions of 2-mercaptobenzothiazole, -imidazole and -oxazole with iodomethyldimethyl(ethynyl)- and (phenyl)silanes were studied. Depending on the reaction conditions, organosilicon acetylenic, organosilicon aromatic or siloxane mercaptobenzazolium iodides and polyiodides were synthesized and identified by the methods of NMR, IR and UV spectroscopy.

Keywords: 2-mercaptobenzazoles, iodomethyl(dimethyl)ethynylsilane, iodomethyl(dimethyl)phenylsilane, alkylsililation, iodides