

(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 α -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.

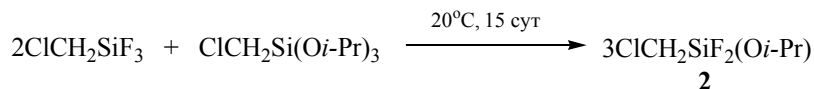
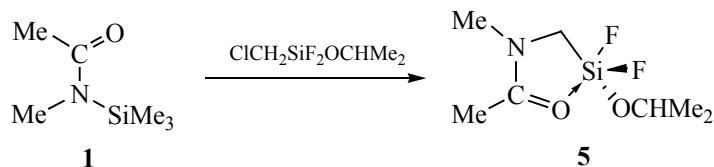


Схема 2.



Ph, *n*-C₆H₁₃; R² = Me, Et, *i*-Pr) были выделены с хорошими выходами (степень чистоты 86–96%) в результате взаимодействия спиртов с соответствующими органил(хлорметил)дихлорсиланами [8].

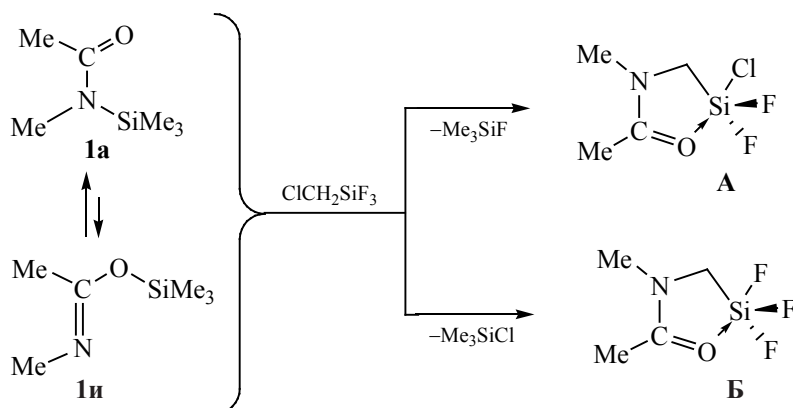
(Хлорметил)силаны, благодаря уникальному сочетанию двух функциональных групп (ClCH₂ и SiX) в молекуле, не только нашли широкое применение как синтоны в химии полимеров и гибридных материалов (см., например, [9–14]), но и обеспечили развитие синтетической и структурной химии (O–Si)-хелатных соединений гипервалентного кремния [см., например, [15–19)]. Проблема взаимодействия бифункциональных силанов XCH₂SiMe₂Y 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 XC₃SiO, 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 SiC₂O₂F₂ и SiCOF₃. 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 ¹H 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 ClCH₂SiF₂(O*i*-Pr) (**2**), ClCH₂SiMe(O*i*-Pr)Cl (**3**), ClCH₂SiMe(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 ClCH₂SiF(O*i*-Pr)₂. 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 $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{F}$ 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 см^{-1} . Затем появляется и увеличивается полоса поглощения $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1666 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 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 см^{-1} и свидетельствует о завершении реакции с образованием ее продукта. Атом фтора занимает в этом соединении аксиальное положение, кото-

Схема 4.

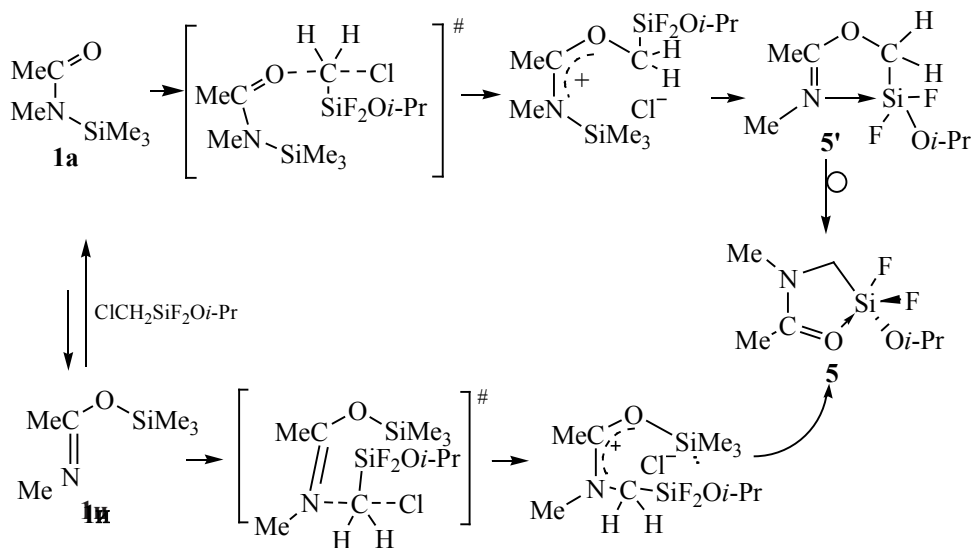
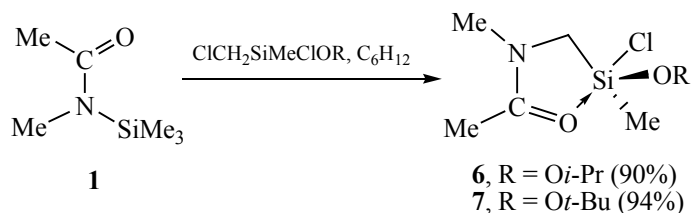


Схема 5.



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 см^{-1} в спектре силана **2**.

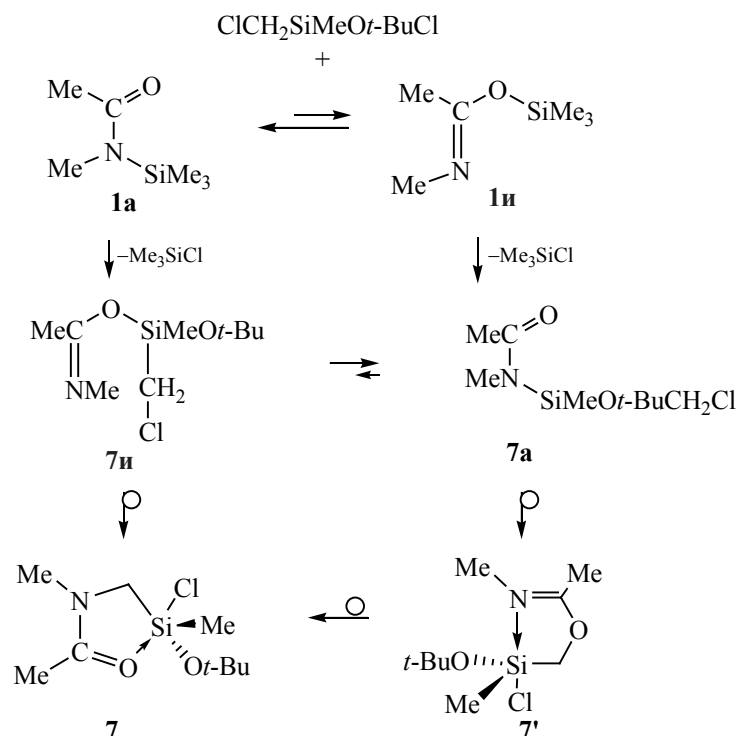
В спектре ЯМР ^{29}Si продукта реакции содержится единственный сигнал в виде триплета (-100.26 м. д. , $J 223.9 \text{ Гц}$), а в спектре ЯМР ^{13}C присутствует сигнал NCH_2Si -группы также в виде триплета (35.03 м. д. , $^2J 37.6 \text{ Гц}$), что свидетельствует о наличии SiF_2R -группы в молекуле. Следует также отметить, что уже через 2 ч после смешивания реагентов в спектрах ЯМР ^1H реакционной смеси присутствует сигнал силана Me_3SiCl (побочного продукта в реакции алкилирования) и отсутствуют сигналы силана Me_3SiF (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).

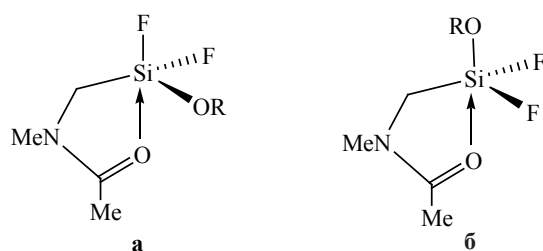
Соединения **6** и **7** выделены в виде светло-желтых масел с высоким выходом, их строение доказано методом спектроскопии ЯМР. Эти соединения легко гидролизуются влагой воздуха, образуя смесь силиконов, на это указывает появление в спектрах ЯМР ^{29}Si нескольких сигналов в области между -1.00 и 10.00 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 ^1H отсутствуют сиг-

налы исходных соединений, присутствуют интенсивный сигнал Me_3SiCl и сигналы интермедиатов реакции **7а**, **7и** и **7'**. Через 6 ч в спектрах ЯМР присутствуют только сигналы Me_3SiCl 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].

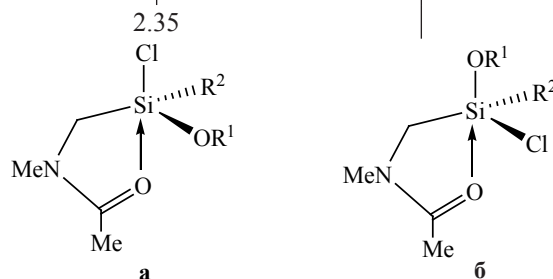
Мониторинг методом ИК спектроскопии реакции силана **4** с амидом **1** в растворе дейтерохлороформа показал, что при смешивании реагентов в спектре наблюдается интенсивная полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ исходного амида **1** при 1628 см^{-1} , содержащая плечи при 1669 и 1610 см^{-1} . Высокочастотное плечо относится к колебанию $\nu(\text{C}=\text{N})$ промежуточного имидата **7и** (схема 6), а низкочастотное к $\nu(\text{C}=\text{O})$ 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	5a	5б	8a	8б
$d(O \rightarrow Si), \text{Å}$	2.043	2.155	2.065	2.223
$d(Si-F_{ax}), \text{Å}$	1.669		1.671	
$d(Si-OR_{ax}), \text{Å}$		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	9a	9б	7a	7б
$d(O \rightarrow Si), \text{Å}$	2.066	2.219	2.383	3.603
$d(Si-Cl_{ax}), \text{Å}$	2.196		2.194	
$d(Si-OR_{ax}), \text{Å}$		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 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 Cl₂(*i*-PrO)CSiO увеличивается для каждого изомера по сравнению с подобными изомерами соединения **5** с координационным узлом F₂(*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 ΔE° 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 ^1H , ^{13}C и ^{29}Si записаны на спектрометре Bruker DPX 400 (400.13, 100.61 и 79.5 МГц соответственно) в 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), ν , cm^{-1} : 584, 686, 735, 824, 912, 1091, 1142, 1207, 1328, 1391, 1456, 1658, 2940, 2978, 3307. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.11 д (6H, Me_2C , 3J 6.2 Гц), 2.88 т (2H, ClCH_2Si , 3J 7.5 Гц), 4.32 квинтет (1H, CHMe_2 , 3J 6.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 20.27 т (ClCH_2Si , 2J 29.8 Гц), 24.35 (Me_2C), 64.78 (Me_2C). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ_{Si} , м. д.: –67.96 т (J 266.9 Гц). Найдено, %: C 27.92; H 5.58. $\text{C}_4\text{H}_9\text{ClF}_2\text{OSi}$. Вычислено, %: C 27.51; H 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), ν , cm^{-1} : 630, 700, 740, 800, 890, 1040, 1120, 1160, 1258, 1370, 1450, 2884, 2922, 2965. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.57 с (3H, Me), 1.23 д (6H, Me_2C , 3J 6.1 Гц), 2.87 д (1H, SiCH_ACl , $^2J_{\text{AB}}$ 14.3 Гц), 2.96 д (1H, SiCH_BCl , $^2J_{\text{AB}}$ 14.3 Гц), 4.29 квинтет (1H, Me_2CH , 3J 6.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: –0.87 (MeSi), 25.54 (ClCH_2), 28.19 (Me_2C), 67.51 (Me_2CH). Спектр ЯМР ^{29}Si : δ_{Si} –0.48 м. д. Найдено, %: C 32.49; H 6.89. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{OSi}$. Вычислено, %: C 32.09; H 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), ν , 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 ^1H , δ , м. д.: 0.57 с (3H, Me), 1.35 с (9H, Me_3C), 2.83 д (1H, SiCH_ACl , $^2J_{\text{AB}}$ 14.3 Гц), 2.91 д (1H, SiCH_BCl , $^2J_{\text{AB}}$ 14.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 1.06 (MeSi), 30.73 (ClCH_2), 31.44 и 31.80 (Me_3C), 76.06 (Me_3C). Спектр ЯМР ^{29}Si : δ_{Si} –7.58 м. д. Найдено, %: C 36.05; H 6.93. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{OSi}$. Вычислено, %: C 35.82; H 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), ν , 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 ^1H , δ , м. д.: 1.19 д (6H, Me_2C , 3J 6.1 Гц), 2.24 с [3H, MeC(O)], 2.48 с (2H, NCH_2Si), 3.17 с (3H, MeN), 4.35 квинтет (1H, CHMe_2 , 3J 6.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 16.55 [MeC(O)], 25.21 (Me_2C), 35.03 т (NCH_2Si , 2J

37.6 Гц), 36.82 (MeN), 65.58 (Me₂C), 173.34 (C=O). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ_{Si}, м. д.: -100.26 τ (J223.9). Найдено, %: С 39.55; Н 7.02, N 6.74. C₇H₁₅F₂NO₂Si. 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⁻¹: 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 ¹H, δ, м. д.: 0.52 с (3H, Me), 1.16 д (6H, Me₂C, ³J 6.1 Гц), 2.27 с [3H, MeC(O)], 2.73 с (2H, NCH₂Si), 3.22 с (3H, MeN), 4.41 квинтет (1H, Me₂CH, ³J 6.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 6.34 (MeSi), 16.28 [MeC(O)], 24.61 (Me₂C), 36.48 (NCH₂Si), 42.63 (MeN), 65.06 (Me₂C), 172.96 (C=O). Спектр ЯМР ²⁹Si: δ_{Si} -19.09 м. д. Найдено, %: С 43.15; Н 8.37; N 6.04. C₈H₁₈ClNO₂Si. Вычислено, %: С 42.94; Н 8.11; N 6.26.

N-Метил-N-[(метил(трет-бутокс)хлорсил)метил]ацетамид (7) получали аналогично. Выход 94%, желтоватое масло. ИК спектр (тонкий слой), ν, см⁻¹: 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 ¹H, δ, м. д.: 0.43 с (3H, Me), 1.30 с (9H, Me₃C), 2.26 с [3H, MeC(O)], 2.82 с (2H, NCH₂Si), 3.21 с (3H, MeN). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 2.55 (MeSi), 20.30 [MeC(O)], 31.33 (Me₃C), 36.83 (NCH₂Si), 42.83 (MeN), 71.29 (Me₃C), 172.92 (C=O). Спектр ЯМР Si: δ_{Si} -16.84 м. д. Найдено, %: С 45.86; Н 8.67; N 6.11. C₉H₂₀ClNO₂Si. 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