

2,2'-БИС[(ХЛОРМЕТИЛ)ДИОРГАНИЛСИЛИЛОКСИ]-АЗОБЕНЗОЛЫ

© 2021 г. А. С. Солдатенко, Н. Ф. Лазарева*

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 5 августа 2021 г.

После доработки 5 августа 2021 г.

Принято к печати 15 августа 2021 г.

Синтезированы первые представители 2,2'-бис(силилокси)азобензолов, содержащие у атома кремния карбофункциональную группу. Взаимодействие 2,2'-дигидроксиазобензола с хлорсиланами $R^1R^2(ClCH_2)SiCl$ ($R^1 = R^2 = Me$; $R^1 = OMe_3$, $R^2 = Me$) в присутствии основания Et_3N приводит к образованию соответствующих 2,2'-бис[(хлорметил)диорганисилилокси]азобензолов. При длительном хранении при комнатной температуре обнаружена их внутримолекулярная циклизация с образованием более стабильных циклических азобензолов с внутримолекулярной дативной связью $N=N \rightarrow Si$ – 6-диметилдибензо- и 6-(хлорметил)-6-метилдибензо[*d,h*][1,3,6,7,2]диоксадизасилонинов. Обсуждается предполагаемый механизм этого процесса.

Ключевые слова: 2,2'-дигидроксиазобензол, 2,2'-бис[(хлорметил)диметилсилилокси]азобензол, 2,2'-бис[метил(хлорметил)-*трет*-бутоксисилилокси]азобензол, (*трет*-бутоксисилилокси)(хлор)(хлорметил)метилсилан

DOI: 10.31857/S0044460X2112009X

Азобензол и его производные относятся к числу наиболее известных и интенсивно исследуемых соединений, актуальность исследования которых сохраняется на протяжении многих лет. В частности, это подтверждается тем, что только за последние десять лет опубликовано несколько десятков обзоров, посвященных их синтезу, изучению фотооптических свойств, применению в синтетической химии, химии полимеров и материалов, медицинской химии (см., например, [1–6]). Повышенное внимание исследователей связано с уникальным свойством азобензолов – способностью к обратимой фотохимически и термически индуцируемой *цис/транс*-изомеризации [7]. Анализ литературных данных показал, что в последнее десятилетие интенсивно развивается химия азобензолов, содержащих заместители в *орто*-положении ароматического цикла [8–17]. Введение электроноакцептор-

ных заместителей в *орто*-положение к диазеновой группе приводит к эффективному разделению *n*- π^* -переходов для *цис*- и *транс*-изомеров, что позволяет использовать их для селективного индуцирования *E/Z*-изомеризации. Комплексное исследование азобензолов, содержащих в качестве заместителей F [8–13], Cl [8, 15], Br [15], MeO [15], R_2N [16] и RS-группы [17] показало, что они способны изомеризоваться под действием видимого света с образованием стабильных долгоживущих *цис*-изомеров. В частности, изменение структуры молекулы при использовании в качестве заместителей фтора и аминогруппы позволяет варьировать время жизни *цис*-изомера от одной секунды до трех дней [16]. Соединения с такими свойствами представляют интерес для медицинской химии и химии материалов.

Схема 1.

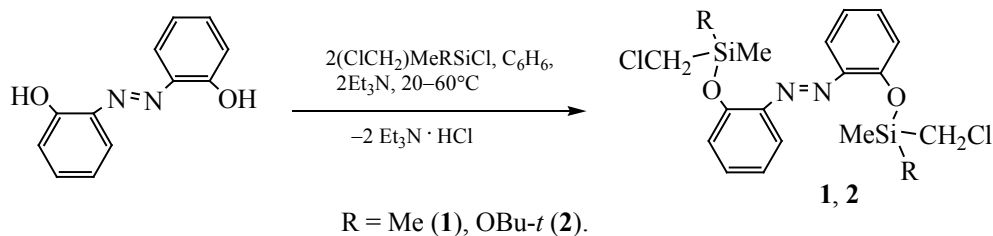
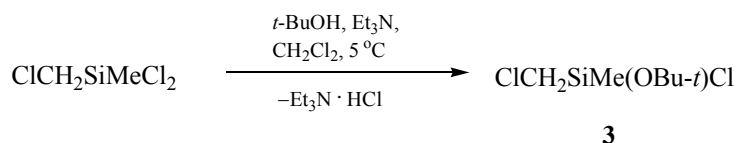


Схема 2.



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.

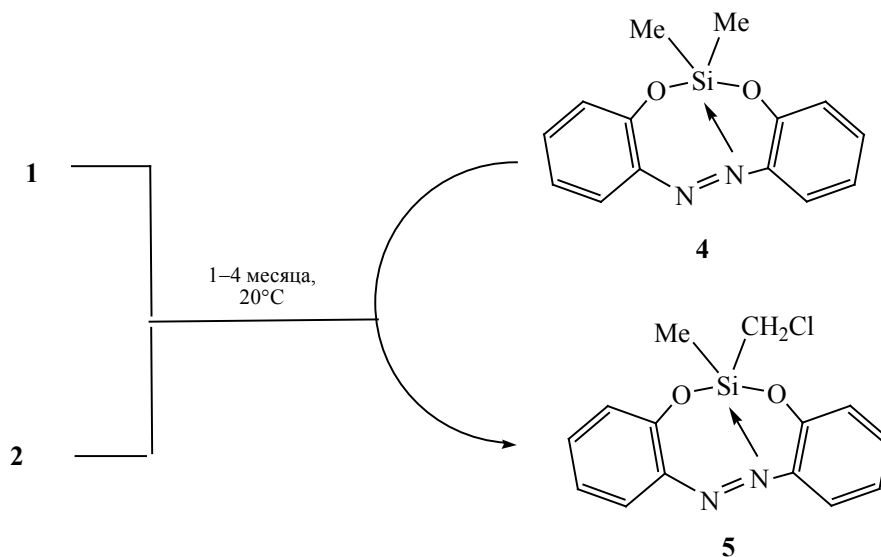
Цель данной работы заключалась в разработке методов синтеза 2,2'-бис(силилокси)азобензолов, содержащих функциональные группы у атома кремния и изучении их свойств.

Взаимодействием 2,2'-дигидроксиазобензола с метил(хлорметил)хлорсиланами $Me(ClCH_2)RSiCl$ (R = Me, O*CMe*₃) в соотношении 1:2 получены линейные 2,2'-бис[(хлорметил)диметилсилилокси]азобензол **1** и 2,2'-бис[метил(хлорметил)-*трет*-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[*трет*-бутоксисилилокси]азобензола разработан метод получения (*трет*-бутоксисилилокси)(хлор)(хлорметил)метилсилана **3** (схема 2), основанный на взаимодействии метил(хлорметил)дихлорсилана с *трет*-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 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 ClCH_2Si 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-

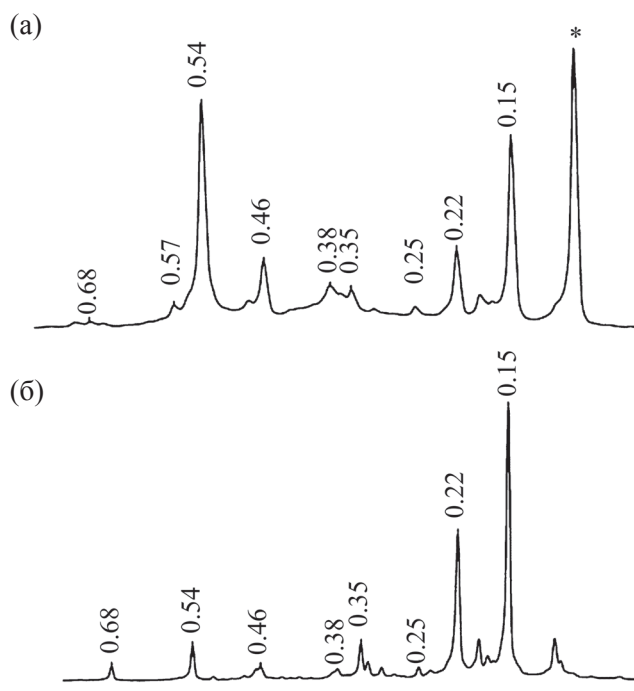
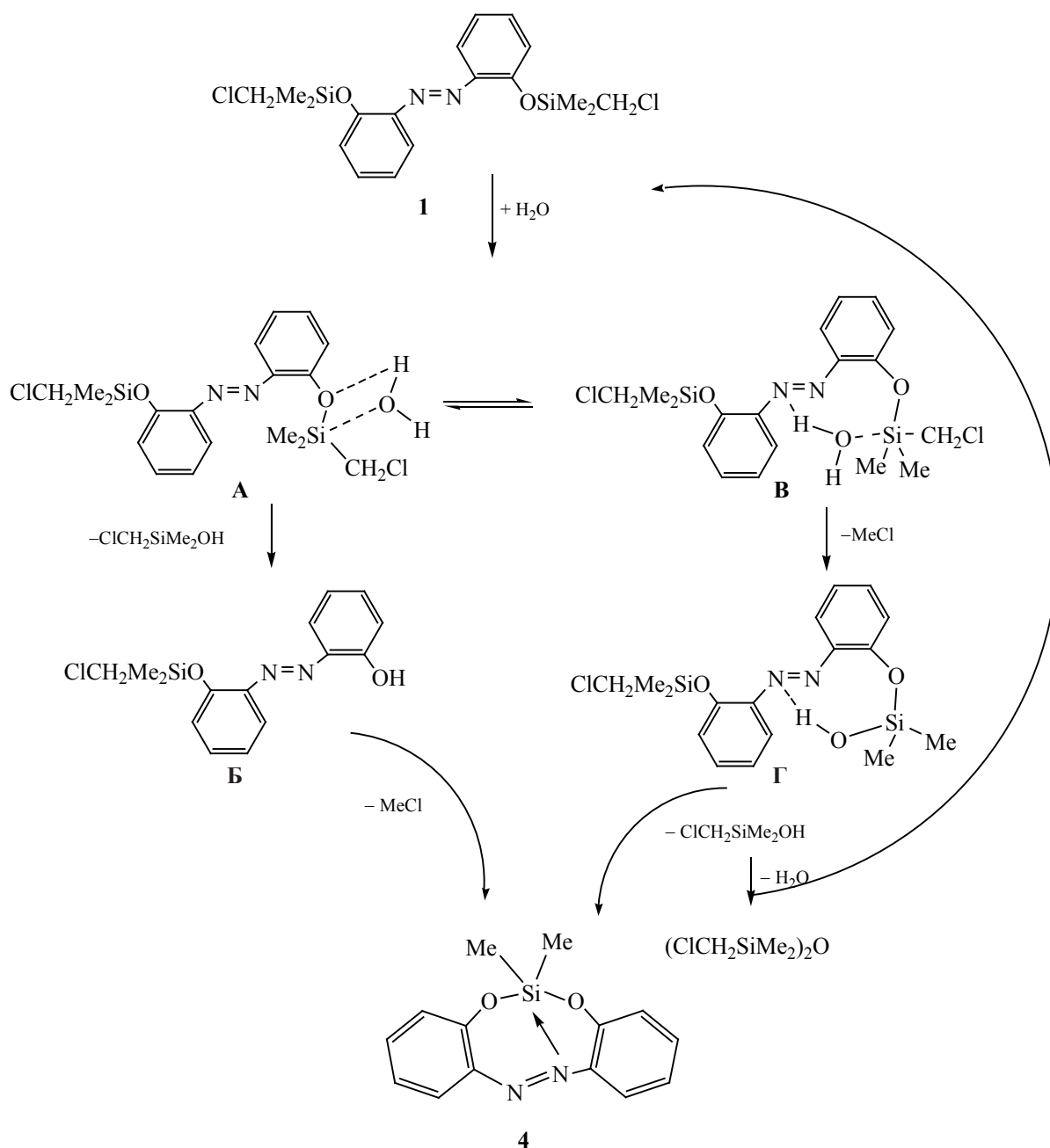


Рис. 1. Фрагмент спектров ЯМР ^1H соединения **1** в интервале -0.5 – 0.75 м. д. (CDCl_3) через 20 (а) и 70 сут (б) после синтеза (* – ГМДС).

Схема 4.

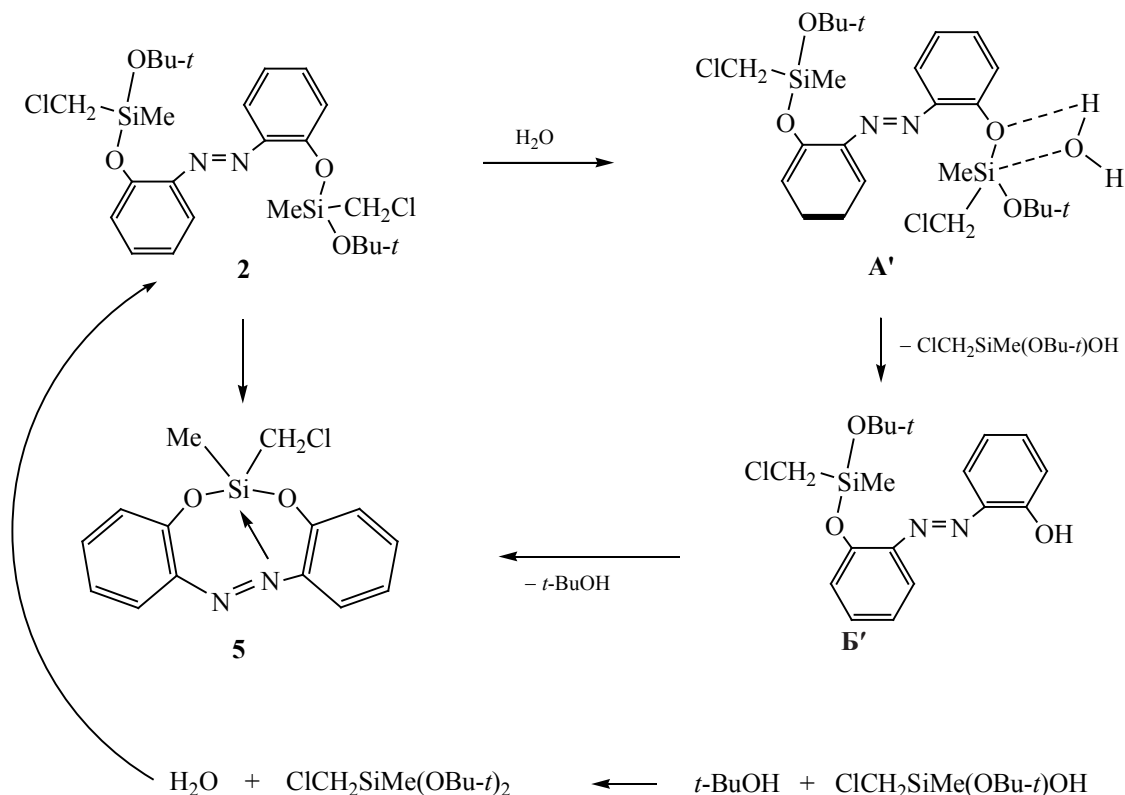


лами воды и группой $-\text{N}=\text{N}-$ показана в работах [30, 31]. Н-Связь между молекулой воды и диазеновой группой может способствовать формированию интермедиата – силанола **Г**. Возможно, фотохимические свойства азобензолов – один из важнейших факторов, способствующих реакциям расщепления связи $\text{Si}-\text{C}$ 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 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** (δ_{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 (δ_{MeSi} 0.15 м. д.) идентичны описанным в работе [36]. Судя по спектрам ЯМР, реакционная смесь содержит силанол $ClCH_2SiMe_2OH$ и продукт его конденсации – силоксан $(ClCH_2SiMe_2)_2O$. На это указывает присутствие в спектре ЯМР 1H сигналов групп $MeSi$ и $ClCH_2$. Значения химических сдвигов сигналов $SiMe$ -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 $SiMe$

(0.52 м. д.) принадлежит интермедиату – силанолу **Г**. Это соединение стабильно и очень медленно образует соединение **4** и $ClCH_2SiMe_2OH$, 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 H-связи $OH \cdots N=N$.

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 $Si-OBu-t$. Этот факт несколько неожиданный. Учитывая энергию связей $Si-C$ и $Si-O$ (74 и 122 ккал/моль соответственно [40]), следовало ожидать расщепления связи $Si-CH_2Cl$.

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 SiCH₂–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 ¹H, ¹³C и ²⁹Si записаны на спектрометре Bruker DPX 400 (400.13, 100.61 и 79.5 МГц соответственно) в CDCl₃ 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, ν , см⁻¹: 570, 606, 675, 761, 833, 929, 1071, 1109, 1150, 1180, 1258, 1358, 1399, 1454, 1481, 1594, 1678, 2855, 2926, 2962, 3038, 3067. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.38 с (12H, 4Me), 2.94 с (4H, SiCH₂), 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 ¹³C, δ_C , м. д.: -2.64 (MeSi), 29.87 (SiCH₂), 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 ²⁹Si: δ_{Si} 14.54 м. д. Найдено, %: C 50.55; H 5.61; N 6.08. C₁₈H₂₄Cl₂N₂O₂Si₂. 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, ν , см⁻¹: 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 ¹H, δ , м. д.: 0.38 с (6H, Me), 1.32 с (18H, CMe₃), 2.86 д (2H, SiCH_ACl, ²J_{AB} 13.4 Гц), 2.92 д (2H, SiCH_BCl, ²J_{AB} 13.4 Гц), 7.04–7.15 м (1H, *m*-CH), 7.33 (1H, *n*-CH), 7.75 (2H, *o*-CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: -3.08 (MeSi), 29.18 (SiCH₂), 31.68 (CMe₃), 74.45 (CMe₃), 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 ²⁹Si: δ_{Si} -23.59 м. д. Найдено, %: C 53.57; H 7.00; N 4.89. C₂₄H₃₆Cl₂N₂O₄Si₂. 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, ν , см⁻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, Me₃C), 2.83 д (1H, SiCH_ACl, ²J_{AB} 14.3 Гц), 2.91 д (1H, SiCH_BCl, ²J_{AB} 14.3 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 1.06 (MeSi), 30.73 (CICH₂), 31.44 и 31.80 (Me₃C), 76.06 (Me₃C). Спектр ЯМР ²⁹Si: δ_{Si} -7.58 м. д. Найдено, %: C 36.05; H 6.93. C₆H₁₄Cl₂OSi. 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., Schultzke 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
 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@irioc.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 Et_3N 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