

N-[ХЛОР(ДИМЕТИЛ)СИЛИЛМЕТИЛ]-N-МЕТИЛАМИД ПИВАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2022 г. Н. Ф. Лазарева^{а,*}, И. В. Стерхова^а

^а 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 марта 2022 г.

После доработки 6 мая 2022 г.

Принято к печати 10 мая 2022 г.

N-[Хлор (диметил)силилметил]-N-метиламид пивалево́й кислоты синтезирован взаимодействием N-метиламида пивалево́й кислоты с (хлорметил)диметилхлорсиланом в присутствии 1,8-диазабицикло[5.4.0]-ундец-7-ена. Методами мультаядерной спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа доказано, что полученное соединение существует в форме (O–Si) хелата с внутримолекулярной дативной связью C=O→Si, длина которой составляет 1.943(1) Å. Энергия дативной связи, по данным QTAIM-анализа, составляет 17.6 ккал/моль. В кристалле молекулы полученного амида образуют бесконечную зигзагообразную цепь вследствие существования слабых нековалентных взаимодействий (2.884 Å) между атомами хлора и атомами водородов группы NMe соседней молекулы.

Ключевые слова: N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метиламид пивалево́й кислоты, (O–Si) хелат, дативная связь, спектроскопия ЯМР, рентгеноструктурный анализ

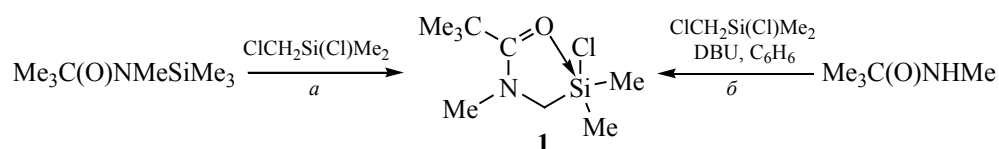
DOI: 10.31857/S00444460X22080121, **EDN:** IPKAKJ

Соединения с пентакоординированным атомом кремния представляют интерес для синтетической, структурной, теоретической химии и химии материалов (см. обзоры [1–6]). Они являются ключевыми интермедиатами в биокаталитических трансформациях и реакциях, используемых в промышленности [7–11]. Несмотря на то, что первые представители (O–Si) хелатных соединений с координационным узлом C=O→SiC₃X [X = Hal, TfO и RC(O)O] с дативной связью C=O→Si были синтезированы в конце 70-х годов прошлого века, актуальность их исследования не вызывает сомнений. В последнее десятилетие опубликован ряд интересных работ, посвященных синтезу, изучению строения и реакционной способности соединений гипервалентного кремния (см., например, [12–19]). Представители (O–Si) хелатных соединений кремния

являются перспективными объектами при изучении взаимосвязи структура–свойство из-за их структурного разнообразия, стереохимической подвижности и высокой реакционной способности. К настоящему времени среди соединений с координационным узлом C=O→SiC₃Cl наиболее изучены производные N-(силилметил)лактамов, а также амидов уксусной и бензойной кислот [1–3]. Продолжая наши исследования производных N-(силилметил)карбоксамидов [20–22] мы синтезировали N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метиламид пивалево́й кислоты и изучили его строение.

Выбор объекта исследования обусловлен тем, что пивалево́я кислота и ее производные широко применяются в синтетической органической и медицинской химии [23–26], проявляют каталитическую [26, 27] и биологическую активность [28, 29]. Как правило, биоизостерическая замена

Схема 1.



атома углерода на атом кремния приводит к повышению биологической активности соединений. В частности, этот эффект обнаружен и у некоторых N-(силилметил)амидов карбоновых кислот [30, 31]. Универсальный и легко доступный метод получения таких соединений основан на реакциях амбифункциональных силанов $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{X}$ либо с амидами карбоновых кислот в присутствии оснований, либо с их O/N-триметилсилильными производными [1–3].

N-[Хлор(диметил)силилметил]-N-метиламид пивалево́й кислоты **1** синтезирован двумя способами (схема 1). Первый из них (а), классический способ синтеза подобных (O–Si) хелатных

соединений [1, 2], основан на взаимодействии (хлорметил)диметилхлорсилана с N-триметилсилил-N-метиламидом пивалево́й кислоты. Выход соединения **1** составляет 83%. Второй способ (б) основан на реакции N-метиламида пивалево́й кислоты с (хлорметил)диметилхлорсиланом в присутствии 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU). Выход соединения **1** в этом случае значительно ниже – 64%, однако этот способ не требует предварительного силирования N-метиламида пивалево́й кислоты.

Строение соединения **1** подтверждено методами мультядерной спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа. Сигнал в спектре ЯМР

Таблица 1. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{29}Si и значение координационного сдвига для N-[хлор(диметил)силилметил]амидов карбоновых кислот $\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{NR}^2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (в растворе CDCl_3)

R^1	R^2	δ , м. д.	$\Delta\delta$, м. д. ^a	Ссылка
H	Me	–19.8	42.8	[32]
H	Ph	–9.5	32.5	[32]
Me	Me	–37.6	60.6	[32]
Me	Ph	–34.1	57.1	[32]
Me	CHMe(Ph)	–38.1	61.1	[33]
Me_3C	Me	–44.2	67.2	Данная работа
Me	H	–27.4	50.4	[34]
Ph	H	–26.5 ^b	49.5	[34]
Me	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$	–34.0	57.0	[32]
Me	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	–30.7	53.7	[32]
Me	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$	–31.1	54.1	[32]
Me	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$	–29.0	52.0	[32]
Me	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	–26.9	49.9	[32]
Me	$\text{CHEtCH}_2\text{OAc}$	–33.5	56.5	[35]
CHMeOAc	Me	–31.6	54.6	[35]
CHPhOAc	Me	–32.0	55.0	[35]
CHMeCl	Me	–33.9	56.9	[35]

^a Si^{IV} ($\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$, δ 23.0 м. д.) [36].

^b Растворитель $(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$.

^{29}Si соединения **1** (-44.2 м. д.) смещен в сильное поле по сравнению с изученными ранее N-[хлор-(диметил)силилметил]амидами карбоновых кислот [3, 32–35] (табл. 1). Для количественной оценки степени дативного взаимодействия $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$ в соединениях пентакоординированного кремния предложено использовать модуль разности между химическими сдвигами сигнала гипервалентного соединения и сигнала его тетракоординированного аналога в спектрах ЯМР ^{29}Si ($\Delta\delta = \delta_{\text{Si}^{\text{V}}} - \delta_{\text{Si}^{\text{IV}}}$) [3]. Анализ данных (табл. 1) свидетельствует о влиянии природы заместителей амидной группы на степень дативного связывания $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$. Повышение электронодонорных свойств заместителей, как у атома азота, так и карбонильного атома углерода приводит к его усилению. Сравнение значений $\delta(^{29}\text{Si})$ и $\Delta\delta(^{29}\text{Si})$ для производных уксусной ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$) и пивалевой ($\text{R}^1 = \text{Me}_3\text{C}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, соединение **1**) кислот свидетельствует об усилении дативной связи $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$ в соединении **1**. Причиной этого является более сильный индуктивный эффект *трет*-бутильной группы по сравнению с метильной (значения $\sigma_{\text{I}} = 0.45\sigma^*$ составляют -0.07 и -0.05 соответственно [37]).

Кристаллы соединения **1** для рентгеноструктурного анализа были получены при кристаллизации расплава. В элементарной ячейке соединения **1** содержится одна молекула, молекулярная структура приведена на рис. 1. Основные геометрические характеристики представлены в табл. 2. Атом кремния в молекуле амида **1** имеет искаженную

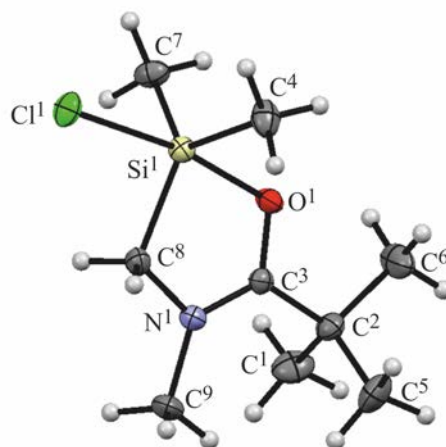


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **1** в кристалле (ORTEP, 50% тепловые эллипсоиды).

тригонально-бипирамидальную конфигурацию, характерную для структур с координационным узлом $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{SiC}_3\text{Cl}$ [38]. Атомы кислорода и хлора занимают аксиальные положения, атомы углерода находятся в экваториальных положениях. (O–Si) Хелатный пятичленный гетероцикл в молекуле **1** почти плоский, выход атома кремния из плоскости кольца составляет 0.02 \AA . Выход атома кремния из экваториальной плоскости направлен в сторону атома хлора и составляет 0.070 \AA . Степень бипирамидальности тригональной бипирамиды (η_{ax}), вычисленная по формуле Тамао [39], равна 89.9%. Степень бипирамидальности тригональной бипи-

Таблица 2. Основные геометрические характеристики соединения **1**

Связь	$d, \text{ \AA}$	Угол	$\phi, \text{ град}$	Торсионный угол	$\theta, \text{ град}$
Si ¹ –C ⁷	1.862(2)	C ⁷ Si ¹ C ⁴	119.5(1)	Si ¹ O ¹ C ³ N ¹	2.5(2)
Si ¹ –C ⁴	1.867(2)	C ⁷ Si ¹ O ¹	91.1(1)	Si ¹ O ¹ C ³ C ²	–176.5(1)
Si ¹ –C ⁸	1.887(2)	C ⁴ Si ¹ O ¹	90.3(1)	C ⁶ C ² C ³ O ¹	–0.6(2)
Si ¹ –O ¹	1.943(1)	C ⁸ Si ¹ O ¹	82.8(1)	C ¹ C ² C ³ O ¹	–118.9(2)
Si ¹ –Cl ¹	2.325(1)	C ⁷ Si ¹ Cl ¹	93.4(1)	C ⁵ C ² C ³ O ¹	117.2(2)
O ¹ –C ³	1.275(2)	O ¹ Si ¹ Cl ¹	170.9(1)	C ⁶ C ² C ³ N ¹	–179.5(2)
C ¹ –C ²	1.533(2)	C ³ O ¹ Si ¹	115.1(1)	C ¹ C ² C ³ N ¹	62.2(2)
C ² –C ³	1.527(2)	C ³ C ² C ¹	111.3(1)	O ¹ C ³ N ¹ C ⁹	–178.7(2)
C ² –C ⁶	1.532(2)	O ¹ C ³ N ¹	116.9(1)	C ² C ³ N ¹ C ⁹	0.1(2)
C ² –C ⁵	1.540(2)	O ¹ C ³ C ²	118.1(1)	C ³ N ¹ C ⁸ Si ¹	0.9(2)
C ³ –N ¹	1.322(2)	N ¹ C ³ C ²	125.0(1)	C ⁷ Si ¹ C ⁸ N ¹	87.2(1)
N ¹ –C ⁹	1.460(2)	C ³ N ¹ C ⁹	129.2(1)	O ¹ Si ¹ C ⁸ N ¹	0.3(1)
N ¹ –C ⁸	1.470(2)	N ¹ C ⁸ Si ¹	110.0(1)	Cl ¹ Si ¹ C ⁸ N ¹	–179.9(1)

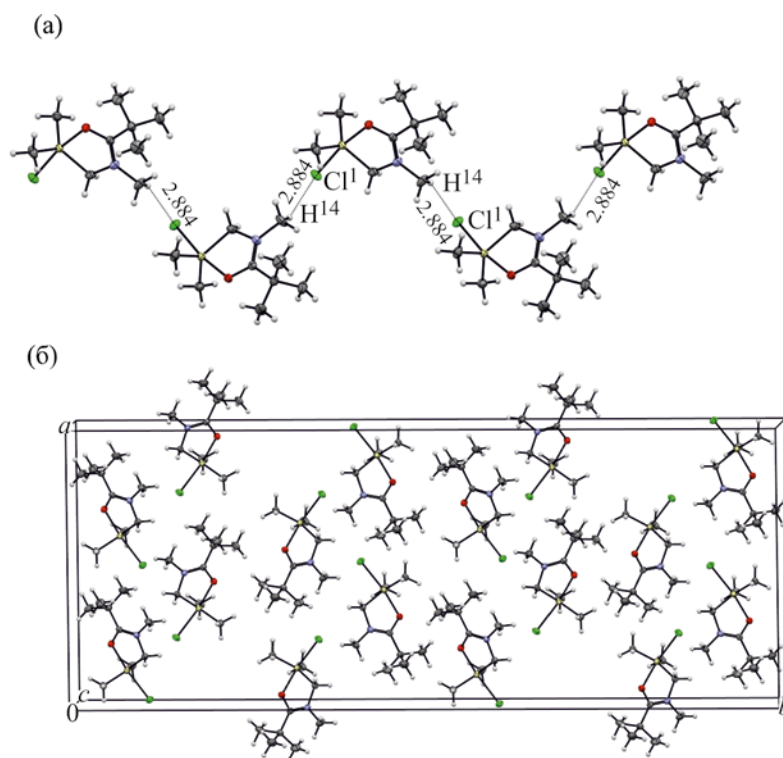
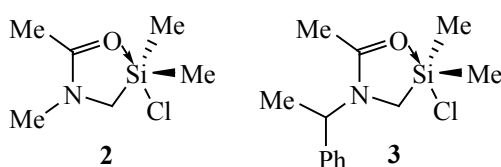


Рис. 2. Короткие контакты $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}$ в кристалле соединения **1** (а) и упаковка молекул в кристалле, вид вдоль оси $0c$ (б).

рамыды (η_c) вычислена по уточненной формуле Тамао–Кано [40] и составляет 98.9%. Величина угла ClSiO отличается от линейного угла (180°) почти на 10° [$170.9(1)^\circ$]. Следует отметить, что длины связей аксиального фрагмента $\text{Si}-\text{Cl}$ [$2.325(1) \text{ \AA}$] и $\text{Si}-\text{O}$ [$1.943(1) \text{ \AA}$] в соединении **1** типичны для координации [3+2] тригональной бипирамиды [41] и лежат в интервале значений, характерных для соединений кремния с координационным узлом $\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{SiC}_3\text{Cl}$: N-метил-N-(диметилхлорсилилметил)ацетамида **2** [14] и N-(1-фенил)этил-N-(диметилхлорсилилметил)-ацетамида **3** [42] (схема 2, табл. 3).

Схема 2.



Кристаллическая структура соединения **1** формируется за счет слабых нековалентных взаимодействий, молекулы соединений образуют длинную зигзагообразную цепочку за счет коротких контактов $\text{Cl}^1\cdots\text{H}^{14}$ между атомами хлора и водорода группы NMe соседних молекул (рис. 2), длина которых составляет 2.884 \AA .

AIM-Анализ широко используется для оценки энергии слабых взаимодействий, в том числе дативных связей $\text{O}\rightarrow\text{Si}$ и $\text{N}\rightarrow\text{Si}$ в соединениях пентакоординированного кремния [43–47]. Топологические свойства критических точек связи $\text{O}\rightarrow\text{Si}$ [электронная плотность $\rho(r_c)$, лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(r_c)$, плотность потенциальной энергии $-V(r_c)$] в соединениях **1–3** приведены в табл. 4. Энергия координационной связи оценивалась по формулам Эспинозы [$E = 1/2V(r_c)$] [48] и Афонина [$E' = 0.277 \cdot V(r_c) - 0.45$] [49].

Значения электронной плотности $\rho(r_c)$ в критической точке связи $\text{Si}-\text{O}$ составляет 0.068 , 0.068 и 0.062 ат. ед. в амидах **1**, **2** и **3** соответственно, что

Таблица 3. Геометрические параметры аксиального фрагмента соединения **1** и родственных соединений **2** и **3**

Соединение	$d, \text{Å}$		$\text{OSiCl}, \text{град}$	Σ_{eq}	$\eta_e, \%$	$\eta_{\text{ax}}, \%$	Ссылка
	$\text{O} \rightarrow \text{Si}$	$\text{Si}-\text{Cl}$					
1	1.943(1)	2.325(1)	170.88	359.68	98.9	89.9	Данная работа
2	1.945(2)	2.307(1)	170.69	359.76	99.0	90.4	[14]
3	1.974(3)	2.307(1)	170.79	359.81	99.4	92.4	[42]

Таблица 4. Топологические свойства критических точек связи Si–O: длины связей, электронная плотность, лапласиан электронной плотности, плотность потенциальной энергии и энергия координационной связи Si←O в соединениях **1–3**^a

Соединение	$d_{\text{O} \rightarrow \text{Si}}, \text{Å}$	$\rho(r_c), \text{ат. ед.}$	$\rho_b, e/\text{Å}^3$	$\nabla^2\rho(r_c), \text{ат. ед.}$	$-V(r_c), \text{ат. ед.}$	$E, \text{ккал/моль}$	$E', \text{ккал/моль}$
1	1.943(1)	0.068	0.441	0.2413	0.1040	32.63	17.62
2	1.945(1)	0.068	0.441	0.2409	0.1042	32.69	17.66
3	1.974(1)	0.062	0.401	0.2004	0.0937	29.40	15.83

^a Коэффициент для перевода ат. ед. в $e/\text{Å}^3$ равен 6.478 [50].

на 0.006–0.015 ат. ед. меньше, чем в изученных нами ранее N-[(трифторсилил)метил]карбоксамиды (0.074–0.077) [23], и близко к значениям $\rho(r_c)$ в N-{[дифтор(метил)силил]метил}-N-метилацетамиде (0.066 ат. ед.) и N-{[дифтор(метил)силил]метил}бензанилиде (0.061 ат. ед.) [22]. Энергии дативных связей в амидах **1–3**, вычисленные по формуле Эпинозы, составляют 32.63, 32.69 и 29.40 ккал/моль соответственно, что близко к значениям энергии дативной связи в N-[дифтор(метил)силил]карбоксамиды [22] и на 5–10 ккал/моль ниже по сравнению с N-[(трифторсилил)метил]карбоксамиды [23].

В то же время значения энергии в критической точке связи, оцененные по классическому уравнению Эпинозы [48], являются завышенными, что показано в недавних работах [45, 51]. Были предложены другие уравнения для оценки энергии связи в критической точке, в том числе уравнение Афонина [49], согласно которому, энергия дативных связей O→Si в соединениях **1–3** составляет ~16–17 ккал/моль.

В результате исследования синтезирован N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метиламид пивалевой кислоты, его строение изучено методами мультядерной спектроскопии ЯМР и РСА. Сравнение значений $\delta(^{29}\text{Si})$ и $\Delta\delta(^{29}\text{Si})$ близких по стро-

ению N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метиламидов уксусной и пивалевой кислот свидетельствует об усилении дативной связи C=O→Si в полученном соединении. Причиной этого является более сильный индуктивный эффект *трет*-бутильной группы по сравнению с метильной (σ^* составляет –0.30 и 0.00 соответственно). Длины дативных связей C=O→Si в N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метиламидах уксусной и пивалевой кислот близки и составляют 1.945(2) и 1.943(1) Å соответственно. Однако связь Si–Cl в N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метиламиде пивалевой кислоты длиннее на 0.018 Å, чем в соответствующем амиде уксусной кислоты [2.325(1) и 2.307(1) Å соответственно]. Кристаллическая структура N-[хлор(диметил)силилметил]-N-метиламида пивалевой кислоты формируется за счет слабых нековалентных взаимодействий $\text{Cl}^1 \cdots \text{H}^{14}$, и длина этого контакта составляет 2.884 Å. Энергия дативной связи O→Si в данном соединении, по данным QTAИМ-анализа, составляет 17.6 ккал/моль.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si записаны на спектрометре Bruker DPX 400 (400.13, 100.61 и 79.5 МГц соответственно) с циклогексаном или $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ в качестве внутреннего стандарта. ИК спектры заре-

гистрированы на ИК Фурье-спектрометре Varian 3100. Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе CHNS Thermo Scientific Flash 2000. Температуру плавления определяли с помощью прибора Voetius Block.

Все реакции проводили в тщательно высушенной стеклянной посуде в атмосфере аргона. Перед использованием растворителя очищали стандартными методами [52]. CDCl_3 перед использованием перегоняли над гидридом кальция и хранили над молекулярными ситами 4Å.

N-[Хлор(диметил)силилметил]-N-метиламид пивалеовой кислоты (1). а. К раствору N-триметилсилил-N-метиламида пивалеовой кислоты [53] (0.94 г, 5 ммоль) в 5 мл *n*-гексана прибавляли раствор (хлорметил)диметилхлорсилана (0.72 г, 5 ммоль) в 3 мл *n*-гексана. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч и оставляли на ночь. Осадок отфильтровывали, промывали 2 мл *n*-гексана и сушили в вакууме. Выход 0.92 г (83%), бесцветные кристаллы, т. пл. 62–65°C. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1600 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.56 с (6H, Me_2Si), 1.30 с (9H, Me_3C), 2.89 с (2H, NCH_2), 3.27 с (3H, MeN). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 6.64 (Me_2Si), 27.46 (Me_3C), 36.77 (Me_3C), 38.26 (MeN), 47.54 (NCH_2), 180.19 (C=O). Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3): δ_{Si} –44.2 м. д. Найдено, %: C 48.39; H 9.03; N 6.54. $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{ClNOSi}$. Вычислено %: C 48.74; H 9.09; N 6.32.

б. К раствору N-метиламида пивалеовой кислоты (0.23 г, 2 ммоль) в бензоле (15 мл) добавляли DBU (0.31 г, 2 ммоль), и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. После охлаждения до 5°C добавляли раствор (хлорметил)диметилхлорсилана (0.27 г, 2 ммоль) в 5 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 60 мин. Осадок гидрохлорида DBU отфильтровывали и промывали бензолом (2×2 мл). Объединенный фильтрат упаривали до 2/3 объема и добавляли 2 мл *n*-гексана. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили в вакууме. Выход 0.28 г (64%).

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Bruker D8 Venture с излучением

MoK_α (λ 0.71073) с использованием сканирования φ и ω . Структуры расшифрованы и уточнены прямыми методами с использованием комплекса программ SHELX [54]. Данные были скорректированы с учетом эффектов поглощения с использованием метода мультисканирования (SADABS). Неводородные атомы уточнены анизотропно с использованием набора программ SHELX [54].

Кристаллы соединения **1** призматические, размер 0.10×0.20×0.50 мм, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{ClNOSi}$, M 221.80, CCDC 1845006; пространственная группа $Fdd2$, $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} = 2.28/30.10$; параметры элементарной ячейки: a 17.611(2), b 44.722(5), c 6.4887(8) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, V 5110.5(1) Å³, Z 16, $d_{\text{выч}}$ 1.153 г/см³, $F(000)$ 2224, μ 0.362 мм⁻¹; снято 58305 отражений, из них 3739 независимых, 132 уточняемых параметра; R 2.25, R_w (по всем накоплениям) 0.055, критерий согласия по F^2 1.052, $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = 0.179/-0.182$ е/Å³; весовая схема $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0274P)^2 + 3.1879P]^{-1}$, где $P = (F_o^2 + 2Fc^2)/3$.

Топологический анализ электронной плотности выполнен методом AIM [55] с помощью программы AIMQB (версия 19.10.12) [56] с использованием волновой функции, рассчитанной методом B3LYP/DGDZVP с помощью комплекса программ GAUSSIAN-09 [57] на геометрии, полученной из данных PCA.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Стерхова Ирина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9660-915X>

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kost D., Kalikhman I. The Chemistry of Organic Silicon Compounds. New York: Wiley, 1998. P. 1339.

2. Chuit C., Corriu R.J.P., Reye C., Young J.C. // Chem. Rev. 1993. Vol. 93. N 4. P. 1371. doi 10.1021/cr00020a003
3. Негребецкий В.В., Бауков Ю.И. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 11. С. 1912; Negrebetsky V.V., Baukov Yu.I. // Russ. Chem. Bull. 1997. Vol. 46. N 11. P. 1807. doi 10.1007/BF02503766
4. Rendler S., Oestreich M. // Synthesis. 2005. N 11. P. 1727. doi 10.1055/s-2005-869949
5. Wang Y., Li Y., Chen Z. // Acc. Chem. Res. 2020. Vol. 53. N 4. P. 887. doi 10.1021/acs.accounts.0c00025
6. Fugel M., Ponomarenko M.V., Hesse M.F., Malaspina L.A., Kleemiss F., Sugimoto K., Genoni A., Röschenhaler G.-V., Grabowsky S. // Dalton Trans. 2019. Vol. 48. N 43. P. 16330. doi 10.1039/c9dt02772f
7. Herreros B., Carr S.W., Klinowski J. // Science. 1994. Vol. 263. N 5153. P. 1585. doi 10.1126/science.263.5153.1585
8. Сурпук М., Гостынский В., Покора М. // New J. Chem. 2019. Vol. 43. N 38. P. 15222. doi 10.1039/c9nj03719e
9. Corriu R.J.P. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. Vol. 39. N 8. P. 1376. doi 10.1002/(SICI)1521-3773(20000417)39:8<1376::AID-ANIE1376>3.0.CO;2-S
10. Kameo H., Nakazawa H. // Chem. Rec. 2017. Vol. 17. N 3. P. 268. doi 10.1002/tcr.201600061
11. Sarai N.S., Levin B.J., Roberts J.M., Katsoulis D.E., Arnold F.H. // ACS Cent. Sci. 2021. Vol. 7. N 6. P. 944. doi 10.1021/acscentsci.1c00182
12. Sohail M., Bassindale A.R., Taylor P.G., Male L., Coles S., Hursthouse M.B. // Organometallics. 2011. Vol. 30. N 3. P. 564. doi 10.1021/om1009318
13. Sohail M., Bassindale A.R., Taylor P.G., Korlyukov A.A., Arkhipov D.E., Male L., Coles S.J., Hursthouse M.B. // Organometallics. 2013. Vol. 32. N 6. P. 1721. doi 10.1021/om301137b
14. Шипов А.Г., Крамарова Е.П., Мурашева Т.П., Корлюков А.А., Погужих С.А., Тарасенко С.А., Негребецкий В.В., Яковлев И.П., Бауков Ю.И. // ЖОХ. 2011. Vol. 81. N 12. P. 1979; Shipov A.G., Kramarova E.P., Murasheva T.P., Korlyukov A.A., Pogozhikh S.A., Tarasenko S.A., Negrebetskii V.V., Yakovlev I.P., Baukov Yu.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 12. P. 2428. doi 10.1134/S1070363211120048
15. Николлин А.А., Архипов Д.Е., Шипов А.Г., Крамарова Е.П., Ковальчук Н.А., Корлюков А.А., Негребецкий В.В., Бауков Ю.И., Бессиндейл А.Р., Тейлор П., Боуден А., Быликин С.Ю. // ХГС. 2012. № 12. С. 1869; Nikolin A.A., Arkhipov D.E., Shipov A.G., Kramarova E.P., Koval'chuk N.A., Korlyukov A.A., Negrebetsky V.V., Baukov Yu.I., Bassindale A., Taylor P., Bowden A., Bylikin S.Yu. // Chem. Heterocycl. Compd. 2012. Vol. 47. N 12. P. 1565. doi 10.1007/s10593-012-0949-7
16. Shipov A.G., Kramarova E.P., Fang H., Arkhipov D.E., Nikolin A.A., Bylikin S.Yu., Negrebetsky V.V., Korlyukov A.A., Voronina N.A., Bassindale A.R., Taylor P.G., Baukov Yu.I. // J. Organometal. Chem. 2013. Vol. 741–742. P. 114. doi 10.1016/j.jorganchem.2013.05.044
17. Nikolin A.A., Kramarova E.P., Shipov A.G., Baukov Yu.I., Negrebetsky V.V., Korlyukov A.A., Arkhipov D.E., Bowden A., Bylikin S.Yu., Bassindale A.R., Taylor P.G. // Organometallics. 2012. Vol. 31. N 14. P. 4988. doi 10.1021/om3002697
18. Negrebetsky V.V., Kramarova E.P., Shipov A.G., Baukov Yu.I., Korlyukov A.A., Arkhipov D.E., Bassindale A.R., Taylor P.G., Bylikin S.Yu. // J. Organometal. Chem. 2018. Vol. 872. P. 31. doi 10.1016/j.jorganchem.2018.07.027
19. Корлюков А.А., Архипов Д.Е., Володин А.Д., Негребецкий В.В., Николлин А.А., Крамарова Е.П., Шипов А.Г., Бауков Ю.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 1. С. 137; Korlyukov A.A., Arkhipov D.E., Volodin A.D., Negrebetskii V.V., Nikolin A.A., Kramarova E.P., Shipov A.G., Baukov Yu.I. // Russ. Chem. Bull. 2019. Vol. 68. N 1. P. 137. doi 10.1007/s11172-019-2429-z
20. Lazareva N.F., Sterkhova I.V., Vashchenko A.V. // J. Mol. Str. 2021. Vol. 1225. 129130, doi 10.1016/j.molstruc.2020.129130
21. Soldatenko A.S., Sterkhova I.V., Lazareva N.F. // J. Organometal. Chem. 2021. Vol. 940. 121788, doi 10.1016/j.jorganchem.2021.121788
22. Солдатенко А.С., Стерхова И.В., Лазарева Н.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 2. С. 354; Soldatenko A.S., Sterkhova I. V., Lazareva N.F. // Russ. Chem. Bull. 2022. Vol. 71. № 2. С. 354, doi
23. Flemmich L., Moreno S., Micura R. // Beilstein J. Org. Chem. 2021. Vol. 17. P. 2295. Doi 10.3762/bjoc.17.147
24. Sun L., Liu B., Zhao Y., Chang J., Kong L., Wang F., Deng W.-Q., Li X. // Chem. Commun. 2021. Vol. 57. N 67. P. 8268. doi 10.1039/d1cc02888j
25. Zhang Y., Lin V., Li Z., Qin L., Wena H. // J. Label Compd. Radiopharm. 2010. Vol. 53. N 4. P. 183. doi 10.1002/jlcr.1747
26. Xu N., Shi W., Liao D.-Z., Yan S.-P., Cheng P. // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47. N 19. P. 8748. doi 10.1021/ic800623v
27. Lafrance M., Fagnou K. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. N 51. P. 16496. doi 10.1021/ja067144j
28. Breslin H.J., Kukla M.J., Tuman R.W., Rebarchak M.C., Bowden C.R. // J. Med. Chem. 1993. Vol. 36. N 11. P. 1597. doi 10.1021/jm00063a009
29. Gu L., Lu J., Li Q., Huang W., Wu N., Yu Q., Lu H., Zhang X. // Chem. Biol. Drug Des. 2021. Vol. 97. N 3. P. 592. doi 10.1111/cbdd.13796
30. Meanwell N.A. // J. Med. Chem. 2011. Vol. 54. N 8. P. 2529. doi 10.1021/jm1013693

31. Franz A.K., Wilson S.O. // J. Med. Chem. 2013. Vol. 56. N 2. P. 388. doi 10.1021/jm3010114
32. Yoder C.H., Smith W.D., Buckwalter B.L., Schaeffer C.D., Sullivan K.J., Lehman M.F. // J. Organometal. Chem. 1995. Vol. 492. N 2. P. 129. doi 10.1016/0022-328X(94)05297-0
33. Negrebetsky Vad.V., Shipov A.G., Kramarova E.P., Negrebetsky Vit.V., Baukov Yu.I. // J. Organometal. Chem. 1997. Vol. 530. N 1–2. P. 1. doi 10.1016/S0022-328X(96)06594-1
34. Korlyukov A.A., Pogozhikh S.A., Ovchinnikov Yu.E., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Shipov A.G., Zamyshlyayeva O.A., Kramarova E.P., Negrebetsky V.V., Yakovlev I.P., Baukov Yu.I. // J. Organometal. Chem. 2006. Vol. 691. N 19. P. 3962. doi 10.1016/j.jorganchem.2006.05.047
35. Negrebetsky V.V., Taylor P.G., Kramarova E.P., Bylikin S. Yu., Belavin I. Yu., Shipov A.G., Bassindale A.R., Baukov Yu.I. // J. Organometal. Chem. 2006. Vol. 691. N 19. P. 3976. doi 10.1016/j.jorganchem.2006.05.056
36. Bassindale A.R., Borbaruah M., Glynn S.J., Parker D.J., Taylor P.J. // J. Organometal. Chem. 2000. Vol. 606. N 2. P. 125. doi 10.1016/S0022-328X(00)00263-1
37. Hansch C., Leo A., Taft R.W. // Chem. Rev. 1991. Vol. 91. N 2. P. 165. doi 10.1021/cr00002a004
38. Лукевиц Э., Пудова О. // ХГС. 1996. № 11–12. С. 1605; Lukevits E., Pudova O. // Chem. Heterocycl. Compd. 1996. Vol. 32. N 11–12. P. 1381. doi 10.1007/BF01169969
39. Tamao K., Hayashi T., Ito Y., Shiro M. // Organometallics. 1992. Vol. 11. N 6. P. 2099. doi 10.1021/om00042a026
40. Kano N., Kikuchi A., Kawashima T. // Chem. Commun. 2001. N 20. P. 2096. doi 10.1039/b106501g
41. Hammami F., Ghalla H., Nasr S. // Comp. Theor. Chem. 2015. Vol. 1070. P. 40. doi 10.1016/j.comptc.2015.07.018
42. Baukov Yu.I., Ovchinnikov Yu.E., Shipov A.G., Kramarova E.P., Negrebetsky V.V., Struchkov Yu.T. // J. Organometal. Chem. 1997. Vol. 536–537. P. 399. doi 10.1016/S0022-328X(96)06786-1
43. Fugel M., Ponomarenko M.V., Hesse M.F., Malaspina L.A., Kleemiss F., Sugimoto K., Genoni A., Röschenthaler G.-V., Grabowsky S. // Dalton Trans. 2019. Vol. 48. N 43. P. 16330. doi 10.1039/c9dt02772f
44. Sidorkin V.F., Belogolova E.F., Doronina E.P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. N 39. P. 26225. doi 10.1039/c5cp04341g
45. Belogolova E.F., Sidorkin V.F. // J. Mol. Str. 2004. Vol. 668. N 2–3. P.139. doi 10.1016/j.theochem.2003.10.020
46. Korlyukov A.A., Lyssenko K.A., Baukov Yu.I., Bylikin S.Yu. // J. Mol. Str. 2013. Vol. 1051. P. 49. doi 10.1016/j.molstruc.2013.07.038
47. Sidorkin V.F., Belogolova E.F., Pestunovich V.A. // Chem. Eur. J. 2006. Vol. 12. N 7. P. 2021. doi 10.1002/chem.200500498
48. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 285. N 3–4. P. 170. doi 10.1016/S0009-2614(98)00036-0
49. Afonin A.V., Vashchenko A.V. Sigalov M.V. // Org. Biomol. Chem. 2016. Vol. 14. N 47. P. 11199. doi 10.1039/c6ob01604a
50. Anglada J.M., Bo C., Bofill J.M., Crehuet R., Poblet J.M. // Organometallics. 1999. Vol. 18. N 26. P. 5584. doi 10.1021/om9904697
51. Kuznetsov M.L. // Int. J. Quantum. Chem. 2019. V. 119. N 8. P. e25869. doi 10.1002/qua.25869
52. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of Laboratory Chemicals. Butterworth-Heinemann: Elsevier, 2009. 752 p.
53. Lane T.H., Frye C.L. // J. Org. Chem. 1978. Vol. 43. N 25. P. 4890. doi 10.1021/jo00419a044
54. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. D. 2008. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930.
55. Bader R.F.W., Matta C.F. // Found. Chem. 2013. Vol. 15. P. 253.
56. Keith T. A. AIMAll (Version 19.10.12). TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019. <https://www.aim.tkgristmill.com>
57. 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.Jr., 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 A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.

Pivalic Acid *N*-[Chloro(dimethyl)silylmethyl]-*N*-methyleamide: Synthesis and Structure

N. F. Lazareva^{a,*} and I. V. Sterkhova^a

^a *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 March 31, 2022; revised May 6, 2022; accepted May 10, 2022

Pivalic acid *N*-[chloro(dimethylsilyl)methyl]-*N*-methyleamide was synthesized by the reaction of pivalic acid *N*-methyleamide with (chloromethyl)dimethylchlorosilane in the presence of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene. Using the methods of multinuclear NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis, it was proved that the compound exists in the form of an (O–Si) chelate with an intramolecular dative bond C=O→Si, the length of which is 1.943(1) Å. The dative bond energy, according to the QTAIM analysis, is 17.6 kcal/mol. In the crystal, the molecules of the obtained amide form an endless zigzag chain due to the existence of weak non-covalent interactions (2.884 Å) between the chlorine atoms and the hydrogen atoms of the NMe group of the neighboring molecule.

Keywords: pivalic acid *N*-[chloro(dimethylsilyl)methyl]-*N*-methyleamide, (O–Si) chelate, dative bond, NMR spectroscopy, X-ray diffraction analysis