

СИНТЕЗ НОВЫХ КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МЕРКАПТОПРОИЗВОДНЫХ БЕНАЗОЛОВ И ТРИАЗОЛОВ

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

ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН»,
664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского 1
*e-mail: lara_zhilitskaya@irioch.irk.ru

Поступила в редакцию 31 января 2020 г.

После доработки 10 февраля 2020 г.

Принята к публикации 12 февраля 2020 г.

Взаимодействием меркаптопроизводных бензоксазола, бензотиазола, бензимидазола и триазола с 1-(иодметил)диметилфенилсиланом и 1-(иодметил)диметилэтинилсиланом синтезированы ранее неизвестные карбофункциональные кремнийорганические производные азолов.

Ключевые слова: 2-меркаптобензоксазол, 2-меркаптобензимидазол, 2-меркаптобензо-тиазол, 3-меркапто-1,2,4-триазол, 1-(иодметил)диметилэтинилсилан, 1-(иодметил)диметилфенилсилан, силилалкилирование.

DOI: 10.31857/S051474922005016X

Интерес к производным 2-меркаптобензоксазола (МБО), 2-меркаптобензимидазола (МБИ), 2-меркаптобензотиазола (МБТ) и 3-меркапто-1,2,4-триазола (МТА) вызван их активным применением в промышленности, сельском хозяйстве и медицине. Производные МБИ, МБО и МБТ используются в качестве ингибиторов коррозии свинца, алюминия, меди и их сплавов при контакте с различными средами [1–6], МБО, МБИ – коллекторов селективной флотации сульфидных руд при обработке минералов [7, 8], МБО – хелатирующих реагентов в аналитической химии для определения ионов металлов [9]. Производные МБТ являются перспективными люминесцентными материалами [10, 11], сорбентами микроэкстракции следовых количеств ионов меди, кадмия, свинца [12, 13] и представляют важный класс ускорителей вулканизации резины [14, 15].

В медицине они используются как биологически активные вещества широкого фармакологического спектра действия [16–25].

Кремнийорганические производные 2-меркаптобензозолов являются ценными реагентами и строительными блоками для создания более сложных структур в элементоорганическом синтезе [26–29]. В частности, алкоксисилановые производные МБИ, МБО и МБТ являются удобными прекурсорами в синтезе силатранов, оказывающих эффективное инсектицидное и нематоцидное действие [30], силсесквиоксанов, обладающих избирательной сорбционной активностью по отношению к благородным металлам – золота, палладия, платины в высших степенях окисления [31]. Производные МБТ, содержащие атомы кремния или германия в боковой цепи, способны влиять на уровень холестерина и проявляют вазодилатирующую и противоопухолевую активность [32–35].

Несмотря на значительное количество исследований в этой области кремнийорганические тиопроизводные азолов остаются малоизученными. Основной путь их синтеза базируется на

реакции алкилирования соответствующих азолов или их *S*-натриевых солей триорганил-(хлорметил)силанами в системе бензол/ДМФА или бис(хлорметил)тетраметилдисилоксаном в K_2CO_3 -ацетонитрил, в условиях фазового катализа в системе кремнийалкилгалогениды–KOH–18-краун-6–толуол [30–36], а также моно- или бис(иодметил)производными силоксанов или силанов в присутствии или отсутствии основных сред [37]. В литературе описан единичный пример двухстадийного синтеза 3-(гетарилтио)-1-пропинил(триметил)силанов из бензоксазол-, бензотиазолтиолов в толуоле с использованием K_2CO_3 , бромистого пропаргила, 18-краун-6, с последующим взаимодействием с *n*-BuLi и Me_3SiCl в эфире или ТГФ [34].

Широкое использование меркаптопроизводных азолов в различных областях науки и техники побудили нас исследовать возможность синтеза кремнийорганических карбофункциональных производных на основе реакции силалалкилирования меркаптобензоксазола, -бензотиазола, -бензимидазола и -триазола соответствующими кремнийорганическими иодметилпроизводными. Их получение в классических условиях оказалось невозможным из-за протекания побочных реакций иодметилсиланов под действием оснований. В отсутствие же оснований алкилирование сопровождается расщеплением связей $Si-C_{sp}$ и $Si-C_{sp^2}$ образовавшимся *in situ* иодоводородом [38–40]. Поэтому основной задачей при получении кремнийорганических меркаптопроизводных азолов явился поиск подходящего органического основания. Наиболее удачным для их синтеза оказался 2,4,6-триметилпиридин (коллидин). Выбор этого реагента объясняется его слабыми нуклеофильными свойствами (из-за стерических

затруднений) и хорошими основными свойствами, что позволяет использовать его в качестве акцептора иодоводорода.

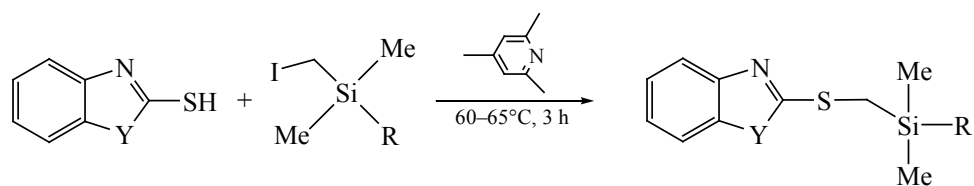
Так, при взаимодействии 2-меркаптобензоксазола **1a** и -тиазола **1b** с 1-(иодметил)-диметилфенилсиланом **2** и 1-(иодметил)диметилэтинилсиланом **3** в присутствии коллидина синтезированы ранее неизвестные органилсиллилпроизводные 2-меркаптобензоксазолов **4a**, **b** и **5a**, **b**, содержащие при атоме кремния фенильную группу или терминальный ацетиленовый фрагмент (схема 1).

S-Силалалкилирование азолов протекает при 60–65°C в отсутствие растворителя. Его роль выполняют кремнийорганические алкилирующие агенты и органическое основание. Об успешном использовании коллидина в этой реакции свидетельствует отсутствие продуктов расщепления связи $Si-C_{sp}$, что подтверждает наличие в этинильных производных **5a** и **5b** характерных для терминальной ацетиленовой группы сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C при 85.87, 87.15 м.д. ($C\equiv$) и 97.74, 96.75 м.д. ($\equiv CH$), а также сигналов атома кремния в спектрах ЯМР ^{29}Si при –17.4 и –17.5 м.д. и полос поглощений тройной связи в ИК спектрах при 3231 и 3255 cm^{-1} соответственно.

Взаимодействие 1-(иодметил)диметилфенилсилана **2** с 2-меркаптобензимидазолом **1c** идет аналогично его реакциям с 2-меркаптобензоксазолом и -тиазолом приводя к продукту силалалкилирования 2-[[диметил(фенил)силлил]метилсульфанил]-1*H*-1,3-бензимидазолу **6** (схема 2).

В отличие от этого, взаимодействие 2-меркаптобензимидазола **1c** с 1-(иодметил)диметилэтинилсиланом **3** неожиданно привело к бис(1*H*-1,3-бензимидазол-2-ил-сульфанилметил)-

Схема 1.



1a, b
2, 3
 Y = O (a), Y = S (b).
 R = Ph (2), R = C≡CH (3).

4a, b, 5a, b
 Y = O, R = Ph (4a); Y = O, R = C≡CH (5a);
 Y = S, R = Ph (4b); Y = S, R = C≡CH (5b);

Схема 2.

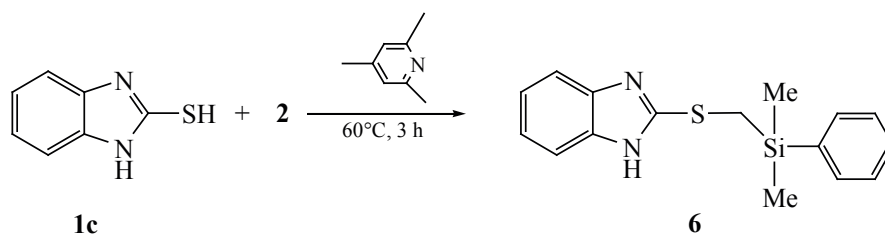
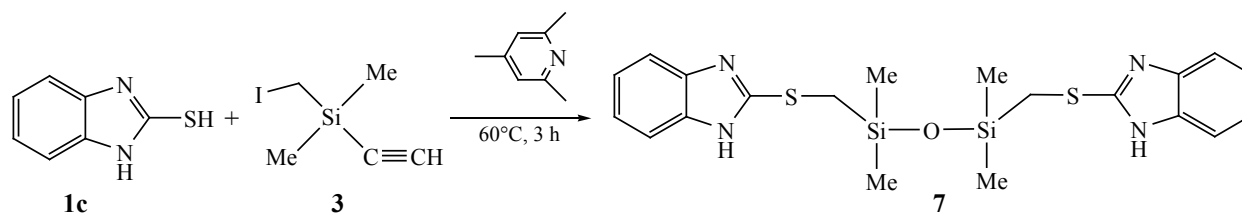


Схема 3.



1,1,3,3-тетраметилдисилоксану **7**, который упоминается в патенте [41] без указания способа получения и физико-химических характеристик (схема 3). На образование силоксанового производного **7** указывает наличие характеристической полосы поглощения в ИК спектре при 1078 см^{-1} (Si–O–Si) и отсутствие сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^{29}Si , отвечающих фрагменту $\text{SiC}\equiv\text{CH}$. Силоксан **7**, очевидно, является продуктом гидролиза первично образующегося продукта S-алкилирования **A** под действием влаги воздуха или растворителя при обработке реакционной смеси.

Аналогично идет взаимодействие 3-меркапто-1,2,4-триазола **1d** с иодметилсиланами **2** и **3** приводя в первом случае к продукту S-алкилирования 3-{[диметил(фенил)силил]метилсульфанил}-4H-1,2,4-триазолу **8**, а во втором – к бис(4H-1,2,4-

триазол-3-ил-сульфанилметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксану **9** (схема 4).

Неожиданное образование силоксановых производных **7** и **9** в реакции с иодметилсиланом **3** (схемы 3, 4), отличное от его поведения в реакциях с 2-меркаптобензоксазолом и -тиазолом **1a, b** (схема 1) побудило провести реакцию силана **3** с N-защищенным 1-метил-2-меркаптобензимидазолом **1e**. Оказалось, что в этом случае реакция останавливается на стадии образования продукта замещения – 2-{[этинил(диметил)силил]метилсульфанил}-1-метил-1H-1,3-бензимидазола **10** и силоксан не образуется (схема 5).

Сопоставление результатов, представленных на схемах 1–5, привело нас к выводу об участии в реакции кислого протона NH группы в соединениях **1c** и **1d** и позволило предположить следующий

Схема 4.

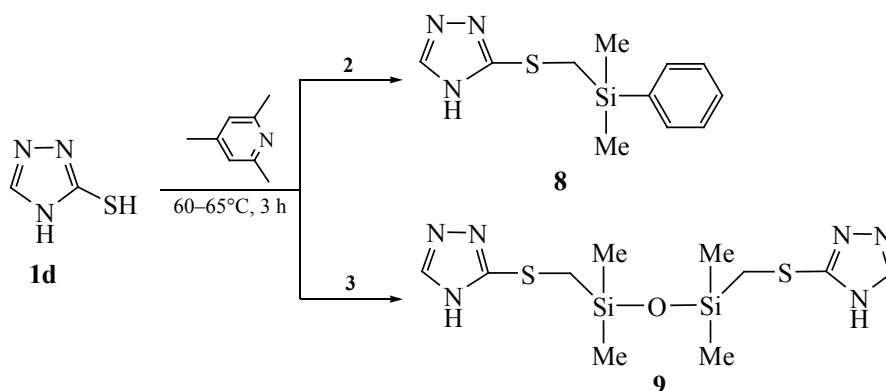
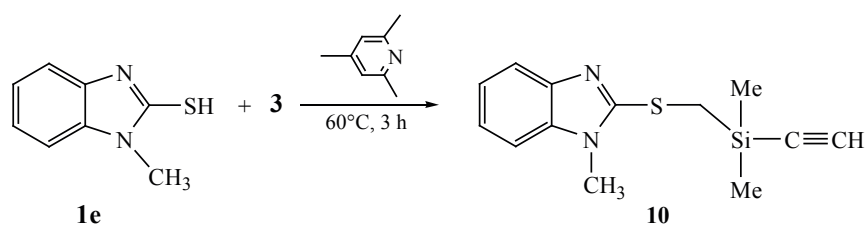


Схема 5.



механизм реакции (схема 6). Образование $\text{NH}\cdots\pi$ -водородной связи в интермедиате **A** способствует нуклеофильной атаке воды на тройную связь и дальнейшим превращениям с отщеплением молекулы ацетальдегида. Исследованию механизма образования силоксановых производных будет посвящено отдельное исследование.

Синтезированные соединения являются потенциально биологически активными веществами. Согласно прогнозу, выполненному с помощью программы PASS [42], соединения **4a**, **b**, **6**, **9** с большой долей вероятности могут обладать антисклеротической ($P_a = 0.966, 0.982, 0.996, 0.959$ соответственно) и антиоксидантной активностями ($P_a = 0.946, 0.971, 0.945, 0.958$), а соединения **5a**, **b**, **10** применяться при лечении стенокардии и ишемической болезни сердца (антиангинальные препараты, $P_a = 0.954, 0.958, 0.949$). Предполагается, что наличие в молекулах меркаптобензимидазола и -триазола тетраметилсилоксановых групп позволит придать изделиям на их основе эластичность, прочность, химическую инертность [26–29]. Органилсилилпроизводные 2-меркаптобензазолов **5a**, **b**, **10**, содержащие в молекуле реакционноспособную терминальную тройную

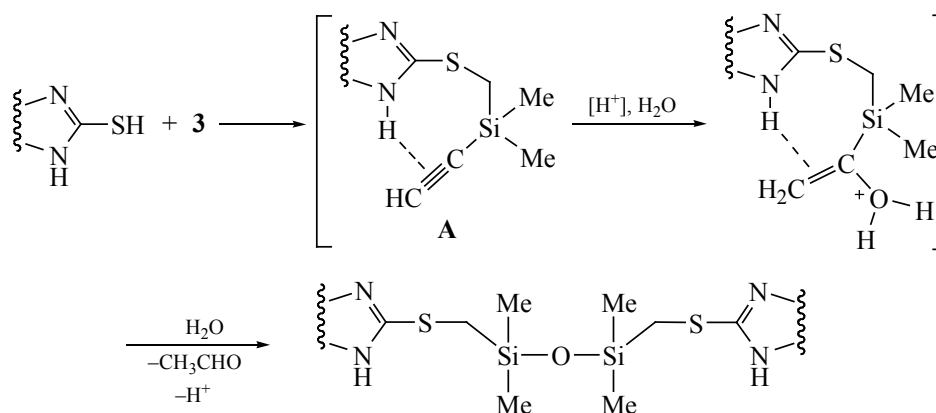
связь, являются перспективными прекурсорами при создании лекарственных средств и других практически полезных веществ.

Таким образом, предложен синтетический подход к синтезу кремнийорганических меркаптопроизводных бензазолов и -триазолов, что позволило получить серию новых карбофункциональных кремнийорганических соединений, содержащих при атоме кремния терминальный ацетиленовый или ароматический фрагмент. Экспериментально показано, что для получения ацетиленовых кремнийорганических меркаптопроизводных, необходимо использовать азолы, содержащие в структуре пиридиновый или пиридиновый и *N*-замещенный пиррольный атомы азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на спектрометре Varian 3100 FTIR в спектральном диапазоне от $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках КВг. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Thermo Scientific Flash 2000. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{29}Si синтезированных соединений зарегистрированы на спектрометрах Bruker DPX-

Схема 6.



400 (400.13, 100.61 и 79.5 МГц соответственно) в $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$. В качестве внутренних стандартов использовались остаточные сигналы ацетона в дейтеросольвенте. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu GCMS-QP5050A, температура инжектора 200–250°C, газ-носитель гелий, температура детектора 290°C, квадрупольный масс-анализатор, ионизация ЭУ (70 эВ). Температуры плавления определены на приборе Micro-Hot-Stage PolyTherm A. Контроль за ходом реакций осуществлен по спектрам ЯМР ^1H , ^{13}C и методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (элюент ацетон, визуализация хроматограмм параами иода).

2-Меркаптобензимидазол, 2-меркаптобензоксазол, 2-меркаптобензотиазол, 3-меркапто-1,2,4-триазол, (хлорметил)диметилфенилсилан—коммерческие продукты (Aldrich). Исходные 1-(иодметил)диметилэтинилсилан или 1-(иодметил)диметилфенилсилан синтезированы реакцией иодида натрия и 1-(хлорметил)диметилфенилсилана или 1-(хлорметил)диметилэтинилсилана [40], 1-метил-2-меркаптобензимидазол получен по известной методике [43].

Взаимодействие азола 1а–е с иодметилсиланом 2 или 3 в присутствии 2,4,6-триметилпиридина (общая методика). Смесь 1.2 ммоль азола 1а–е, 1.2 ммоль иодметилсилана 2 или 3 и 1.2 ммоль 2,4,6-триметилпиридина перемешивали при температуре 60–65°C 3 ч до полной конверсии азола 1а–е. Затвердевшую реакционную массу растворяли в 5 мл Me_2CO , выпавшую соль $(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_2\text{N}\cdot\text{HI}$ отфильтровывали, промывали Et_2O . Растворители фильтра отгоняли при пониженном давлении. Твердый остаток соединений 4а, б, 5а, б, 6–10 перекристаллизовывали из гексана, высушивали в вакууме.

2-{[Диметил(фенил)силил]метилсульфанил}-1,3-бензоксазол (4а). Выход 0.26 г (73%), светлый порошок, т.пл. 41–42°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 842, 1273, 1432 (Ph). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 0.48 с (6H, 2 CH_3), 2.88 с (2H, CH_2), 7.27–7.34 м (2H, $\text{H}^{5,6}$), 7.39–7.43 м (3H, *o,n*-Ph), 7.51–7.53 м (1H, H^4), 7.56–7.59 м (1H, H^7) 7.65–7.67 м (2H, *m*-Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м.д.: –4.17 (CH_3), 15.97 (CH_2), 109.77 (C^4), 118.16

(C^7), 123.85, 124.30 ($\text{C}^{5,6}$), 127.94 (*m*-C), 129.64 (*n*-C), 133.67 (*o*-C), 136.25 (*unco*-C), 142.08 (C^8), 152.09 (C^9), 166.44 (C^2). Спектр ЯМР ^{29}Si (ацетон- d_6), δ , м.д.: –2.8. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 299 (2.99) [M] $^+$, 284 (32.52) [$M - \text{CH}_3$] $^+$, 222 (45) [$M - \text{C}_6\text{H}_5$] $^+$, 135 (100) [$M - \text{C}_8\text{H}_6\text{NOS}$] $^+$. Найдено, %: С 63.95; Н 5.85; N 4.38; S 10.55; Si 9.48. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NOSSi}$. Вычислено, %: С 64.17; Н 5.72; N 4.68; S 10.71; Si 9.38.

2-{[Диметил(фенил)силил]метилсульфанил}-1,3-бензотиазол (4б). Выход 0.30 г (79%), светлый порошок, т.пл. 52–53°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 835, 1114, 1420 (Ph). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 0.42 с (6H, 2 CH_3), 2.90 с (2H, CH_2), 7.31 д.д (1H, H^6 , $^3J_{\text{HH}} 7.2$, $^3J_{\text{HH}} 8.0$ Гц), 7.34–7.47 м (4H, H^5 , *o,n*-Ph), 7.62–7.68 м (2H, *m*-Ph), 7.80 д (1H, H^4 , $^3J_{\text{HH}} 8.0$ Гц), 7.90 д (1H, H^7 , $^3J_{\text{HH}} 8.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м.д.: –3.13 (CH_3), 18.55 (CH_2), 121.97, 122.07 ($\text{C}^{4,7}$), 124.91, 126.92 ($\text{C}^{5,6}$), 128.77 (*m*-C), 130.44 (*n*-C), 134.49 (*o*-C), 136.08 (C^9), 137.24 (*unco*-C), 154.41 (C^8), 170.31 (C^2). Спектр ЯМР ^{29}Si (ацетон- d_6), δ , м.д.: –3.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 315 (6.15) [M] $^+$, 300 (42.89) [$M - \text{CH}_3$] $^+$, 135 (100) [$M - \text{C}_8\text{H}_6\text{S}_2\text{N}$] $^+$, 238 (42.71) [$M - \text{C}_6\text{H}_5$] $^+$. Найдено, %: С 60.77; Н 5.12; N 4.48 S 20.62; Si 8.61. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NS}_2\text{Si}$. Вычислено, %: С 60.90; Н 5.43; N 4.44; S 20.33; Si 8.90.

2-{[Этинил(диметил)силил]метилсульфанил}-1,3-бензоксазол (5а). Выход 0.24 г (81%), светлый порошок, т.пл. 68–70°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3231 ($\equiv\text{CH}$). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 0.35 с (6H, 2 CH_3), 2.76 с (2H, CH_2), 3.07 с (1H, $\equiv\text{CH}$), 7.28–7.35 м (2H, $\text{H}^{5,6}$), 7.54 д (1H, H^4 , $^3J_{\text{HH}} 7.4$ Гц), 7.58 д (1H, H^7 , $^3J_{\text{HH}} 7.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м.д.: –3.19 (CH_3), 15.45 (CH_2), 85.87 ($\text{C}\equiv$), 96.74 ($\equiv\text{CH}$), 109.60 (C^4), 117.98 (C^7), 123.72, 124.13 ($\text{C}^{5,6}$), 141.80 (C^8), 151.90 (C^9), 165.87 (C^2). Спектр ЯМР ^{29}Si (ацетон- d_6), δ , м.д.: –17.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 247 (32.85) [M] $^+$, 232 (100.00) [$M - \text{CH}_3$] $^+$, 208 (42.35) [$M - \text{C}_5\text{H}_9\text{Si}$] $^+$, 83 (99.05) [$M - \text{C}_8\text{H}_6\text{NSO}$] $^+$. Найдено, %: С 58.23; Н 5.12; N 5.28; S 12.78; Si 11.68. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NOSSi}$. Вычислено, %: С 58.26; Н 5.30; N 5.66; S 12.96; Si 11.35.

2-{[Этинил(диметил)силил]метилсульфанил}-1,3-бензотиазол (5б). Выход 0.26 г (82%),

светлый порошок, т.пл. 40–42°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3255 ($\equiv\text{CH}$). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 0.35 с (6H, 2CH₃), 2.80 с (2H, CH₂), 3.07 с (1H, $\equiv\text{CH}$), 7.34 д.д (1H, H⁶, $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, $^3J_{\text{HH}}$ 8.3 Гц), 7.46 д.д (1H, H⁵, $^3J_{\text{HH}}$ 7.4, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8 Гц), 7.82 д (1H, H⁴, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8 Гц), 7.92 д (1H, H⁷, $^3J_{\text{HH}}$ 8.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м.д.: -1.96 (CH₃), 18.13 (CH₂), 87.15 (C \equiv), 97.75($\equiv\text{CH}$), 122.01, 122.16 (C^{4,7}), 125.05, 127.00 (C^{5,6}), 136.14 (C⁹), 154.31 (C⁸), 169.72 (C²). Спектр ЯМР ^{29}Si (ацетон- d_6), δ , м.д.: -17.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 263 (27.10) [M]⁺, 248 (100) [$M - \text{CH}_3$]⁺, 224 (26.71) [$M - \text{C}_5\text{H}_9\text{Si}$]⁺, 131 (1.41) [$M - \text{C}_8\text{H}_6\text{S}_2\text{N}$]⁺. Найдено, %: С 54.56; Н 5.00; N 5.45; S 24.46; Si 10.70. C₁₂H₁₃NS₂Si. Вычислено, %: С 54.71; Н 4.97; N 5.32; S 24.34; Si 10.66.

2-{{Диметил(фенил)силил}метилсульфанил}-1H-1,3-бензимидазол (6). Выход 0.29 г (81%), светлый порошок, т.пл. 123–124°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 817, 1211, 1394 (Ph). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 0.43 с (6H, 2CH₃), 2.91 с (2H, CH₂), 7.14–7.17 м (2H, H^{5,6}), 7.36–7.39 м (3H, *o,n*-Ph), 7.48–7.52 м (2H, H^{4,7}), 7.61–7.64 м (2H, *m*-Ph), 8.17 уш.с. (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м.д.: -4.01 (CH₃), 15.81 (CH₂), 113.76 (C^{4,7}), 121.63 (C^{5,6}), 127.88 (*m*-C), 129.49 (*n*-C), 133.65 (*o*-C), 136.71 (*unco*-C), 139.65 (C^{8,9}), 152.67 (C²). Спектр ЯМР ^{29}Si (ацетон- d_6), δ , м.д.: -3.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 298 (10.46) [M]⁺, 283 (100.00) [$M - \text{CH}_3$]⁺, 221 (82.77) [$M - \text{C}_6\text{H}_5$]⁺. Найдено, %: С 64.28; Н 5.98; N 9.31; S 10.85; Si 9.15. C₁₆H₁₈N₂SSi. Вычислено, %: С 64.38; Н 6.08; N 9.39; S 10.74; Si 9.41.

2-{{3-[(1H-1,3-бензимидазол-2-ил-сульфанил)метил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанил}метилсульфанил}-1H-1,3-бензимидазол (7). Выход 0.20 г (73%), светлый порошок, т.пл. 194–195°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1078 (Si–O–Si). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 0.26 с (12H, 4CH₃), 2.72 с (4H, 2CH₂), 7.11–7.14 м (4H, H^{5,6}), 7.46–7.49 м (4H, H^{4,7}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: -0.60 (CH₃), 17.52 (CH₂), 113.85 (C^{4,7}), 121.54 (C^{5,6}), 139.96 (C^{8,9}), 152.46 (C²). Спектр ЯМР ^{29}Si (ацетон- d_6), δ , м.д.: 5.6. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 220 (100.00) [C₇H₅N₂SCH₂SiMeCH₂]⁺, 205 (49.84) [C₇H₅N₂SCH₂SiMeCH₂-CH₃]⁺, 190 (8.11) [C₇H₅N₂SCH₂SiMeCH₂-2CH₃]⁺, 75 (6.30) [Me₂SiOH]⁺, 43 (9.39) [SiCH₃]⁺. Найдено, %:

С 52.58; Н 5.30; N 12.55 S 14.06; Si 12.45. C₂₀H₂₆N₄S₂Si₂O. Вычислено, %: С 52.36; Н 5.71; N 12.21; S 13.98; Si 12.24.

3-{{1,1,3,3-Тетраметил-3[(4H-1,2,4-триазол-3-ил-сульфанил)]дисилоксанил}метил-сульфанил}-4H-1,2,4-триазол (8). Выход 0.13 г (60%), светлый порошок, т.пл. 112–114°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1076 (Si–O–Si). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 0.23 с (12H, 4CH₃), 2.52 с (4H, 2CH₂), 8.27 с (2H, H⁵). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м.д.: -0.79 (CH₃), 17.47 (CH₂), 146.76 (C⁵), 157.41 (C³). Спектр ЯМР ^{29}Si (ацетон- d_6), δ , м.д.: 5.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 171 (58.45) [C₂H₂N₃SCH₂SiMeCH₂-H]⁺, 156 (7.31) [C₂H₂N₃SCH₂SiMeCH₂-H-CH₃]⁺, 98 (100.00) [C₂H₂N₃SCH₂SiMeCH₂-H-CH₃-Me₂Si]⁺, 75 (14.40) [Me₂SiOH]⁺, 43 (31.08) [SiCH₃]⁺. Найдено, %: С 33.21; Н 5.32; N 23.05; S 17.63; Si 15.78. C₁₀H₂₀N₆S₂Si₂O. Вычислено, %: С 33.31; Н 5.59; N 23.31; S 17.78; Si 15.58.

3-{{Диметил(фенил)силил}метилсульфанил}-4H-1,2,4-триазол (9). Выход 0.23 г (78%), светлый порошок, т.пл. 48–50°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 833, 1259, 1461 (Ph). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 0.41 с (6H, 2CH₃), 2.71 с (2H, CH₂), 7.36–7.42 м (3H, *o,n*-Ph), 7.61–7.64 м (2H, *m*-Ph), 8.26 с (1H, H⁵). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м.д.: -4.11 (CH₃), 15.80 (CH₂), 127.80 (*m*-C), 129.37 (*n*-C), 133.55 (*o*-C), 136.90 (*unco*-C), 146.85 (C⁵), 156.67 (C³). Спектр ЯМР ^{29}Si (ацетон- d_6), δ , м.д.: -3.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 249 (5.45) [M]⁺, 234 (37.64) [$M - \text{CH}_3$]⁺, 172 (38.95) [$M - \text{C}_6\text{H}_5$]⁺, 135 (100.00) [$M - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_3\text{S}$]⁺. Найдено, %: С 52.67; Н 6.03; N 16.58; S 12.95; Si 11.75. C₁₁H₁₅N₃SSi. Вычислено, %: С 52.97; Н 6.06; N 16.85; S 12.86; Si 11.26.

2-{{Этинил(диметил)силил}метилсульфанил}-1-метил-1H-1,3-бензимидазол 10. Выход 0.24 г (76%), светлый порошок, т.пл. 64–65°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3280 ($\equiv\text{CH}$). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 0.33 с (6H, 2CH₃), 2.77 с (2H, CH₂), 3.03 с (1H, $\equiv\text{CH}$), 3.70 с (3H, NCH₃), 7.14–7.18 м (2H, H^{5,6}), 7.34–7.37 м (1H, H⁴), 7.54–7.55 м (1H, H⁷). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м.д.: -1.98 (CH₃), 16.34 (CH₂), 29.22 (NCH₃), 87.63 (C \equiv), 97.31 ($\equiv\text{CH}$), 109.54, 118.46 (C^{4,7}), 122.05, 123.43 (C^{5,6}), 138.31 (C⁸), 144.24 (C⁹), 154.07 (C²).

Спектр ЯМР ^{29}Si (ацетон- d_6), δ , м.д.: -17.2 . Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 260 (19.73) [M] $^+$, 245 (100.00) [$M - \text{CH}_3$] $^+$, 177 (13.98) [$M - \text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CH}$] $^+$, 83 (23.58) [$M - \text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$] $^+$. Найдено, %: С 59.78 ; Н 6.03 ; N 10.65 ; S 12.05 ; Si 10.85 . $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SSi}$. Вычислено, %: С 59.95 ; Н 6.19 ; N 10.76 ; S 12.31 Si 10.78 .

БЛАГОДАРНОСТИ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Finšgar M., Merl D.K. *Corros. Sci.* **2014**, *83*, 164–175. doi 10.1016/j.corsci.2014.02.016
- Finšgar M. *Corros. Sci.* **2013**, *72*, 90–98. doi 10.1016/j.corsci.2013.03.010
- Izquierdo J., Santana J.J., González S., Souto R.M. *Prog. Org. Coat.* **2012**, *74*, 526–533. doi 10.1016/j.porgcoat.2012.01.019
- More A.P., Mhaske Sh.T. *Arabian J. Sci. Eng.* **2016**, *41*, 2239–2248. doi 10.1007/s13369-015-1974-5
- Hazazi O.A., Fawzy A., Shaaban M.R., Awad M.I. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2014**, *9*, 1378–1389.
- Refaey S.A.M., Taha F., Abd El-Malak A.M. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *236*, 175–185. doi 10.1016/j.apsusc.2004.04.016
- Buckley A.N., Hope G.A., Parker G.K., Steyn J., Woods R. *Miner. Eng.* **2017**, *109*, 80–97. doi 10.1016/j.mineng.2017.03.002
- Contini G., Castro V.D., Polzonetti G., Comelli, G., Brena B., Marabini A.M. *Surf. Sci.* **1997**, *391*, 65–72. doi 10.1016/S0039-6028(97)00455-X
- Finšgar M., Merl D.K. *Corros. Sci.* **2014**, *80*, 82–95. doi 10.1016/j.corsci.2013.11.022
- Plichev V.A., Silantyeva L.I., Yablonskiy A.N., Andreev B.A., Romyantsev R.V., Fukina G.K., Bochkarev M.N. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1060–1066. doi 10.1039/c8dt04601h
- Plichev V.A., Blinova L.I., Rozhkov A.V., Balashova T.V., Romyantsev R.V., Fukin G.K., Bochkarev M.N. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1148*, 201–205. doi 10.1016/j.molstruc.2017.07.035
- Kazemi E., Dadfarnia Sh., Shabani A.M.H., Hashemi P.S. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2017**, *97*, 743–755. doi 10.1080/03067319.2017.1353087
- Dahaghin Z., Mousavi H.Z., Sajjadi S.M. *J. Mol. Liq.* **2017**, *231*, 386–395. doi 10.1016/j.molliq.2017.02.023
- Wu F.-L., Hussein W.M., Ross B.P., McGeary R.P. *Current Org. Chem.* **2012**, *16*, 1555–1580. doi 10.2174/138527212800840964
- Van Der Horst M., Hendrikse K.G., Woolard C.D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 47–54. doi 10.1002/app.11869
- Cano N.H., Ballari M.S., López A.G., Santiago A.N. *J. Agric. Food Chem.* **2015**, *63*, 3681–3686. doi 10.1021/acs.jafc.5b00150
- Azam M.A., Suresh B. *Sci Pharm.* **2012**, *80*, 789–824. doi 10.3797/scipharm.1204-27
- Ahmed M.R., Mohsin A.A. *Iraqi J. Sci.* **2015**, *56*, 303–315.
- Haider S., Alam M.S., Hamid H., Shafi S., Dhulap A., Hussain F., Alam P., Umar S., Pasha M.A.Q., Bano S., Nazreen S., Ali Y., Kharbanda C. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *81*, 204–217. doi 10.1016/j.ejmech.2014.05.012
- Gupta S., Gupta S.P., Upmanyu N., Garg G. *J. Drug Des. Med. Chem.* **2015**, *1*, 12–16. doi 10.11648/j.jddmc.20150102.11
- De Almeida M.V., Cardoso S.H., De Assis J.V., De Souza M.V.N. *J. Sulfur Chem.* **2007**, *28*, 17–22. doi 10.1080/17415990601055291
- Holla B.S., Veerendra B., Shivananda M.K., Poojary B. *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, *38*, 759–767. doi 10.1016/s0223-5234(03)00128-4
- Siwek A., Wujec M., Dobosz M., Jagiełło-Wójtowicz E., Chodkowska A., Kleinrok A., Paneth P. *Cent. Eur. J. Chem.* **2008**, *6*, 47–53. doi 10.2478/s11532-007-0058-0
- Wujec M., Pitucha M., Dobosz M., Kosikowska U., Malm A. *Acta Pharm.* **2004**, *54*, 251–260.
- Demirbas N., Karaoglu S.A., Demirbas A., Sancak K. *Eur. J. Med. Chem.* **2004**, *39*, 793–804. doi:10.1016/j.ejmech.2004.06.007
- Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*. Ed. M.A. Brook. New York: J. Wiley and Sons. **2000**.
- Zdrahala R.J., Zdrahala I.J. *J. Biomater. Appl.* **1999**, *14*, 67–90. doi 10.1177/088532829901400104
- Bernacca G.M., Straub I., Wheatley D.J. *J. Biomat. Mater. Res.* **2002**, *61*, 138–145. doi 10.1002/jbm.10149
- Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я. *Кремний и жизнь*. Рига: Зинатне. **1978**, 588.

30. Воронков М.Г., Трофимова О.М., Болгова Ю.И., Чернов Н.Ф. *ХГС*. **2001**, *31*, 1487–1449. [Vorontkov M.G., Trofimova O.M., Bolgova Y.I., Chernov N.F. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, *37*, 1358–1368.] doi 10.1023/A:1017994916574
31. Воронков М.Г., Чернов Н.Ф., Трофимова О.М., Аксаментова Т.Н. *Изв. АН. Сер. хим.* **1993**, *42*, 1965–1968. [Vorontkov M.G., Chernov N.F., Trofimova O.M., Aksamentova T.N. *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 1883–1886.]
32. Rubina K., Abele E., Arsenyan P., Abele R., Veveris M., Lukevics E. *Met. Based Drugs*. **2001**, *8*, 85–93. doi 10.1155/MBD.2001.85
33. Abele E., Rubina K., Abele R., Dzenitis O., Arsenyan P., Popelis J., Veveris M., Meirena D., Lukevics E. *Met. Based Drugs*. **2002**, *8*, 307–313. doi 10.1155/MBD.2002.307
34. Abele R., Abele E., Rubina K., Dzenitis O., Arsenyan P., Shestakova I., Nesterova A., Domracheva I., Popelis J., Grinberga S., Lukevics E. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2002**, *38*, 867–872. doi 10.1023/A:1020650224525
35. Гребнева Е.А., Болгова Ю.Я., Трофимова О.М., Альбанов А.И., Бородина Т.Н. *ХГС*. **2019**, *55*, 762–767. [Grebneva E.A., Bolgova Yu.I., Trofimova O.M., Albanov A.I., Borodina T.N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, *55*, 762–767.] doi 10.1007/s10593-019-02532-3
36. Абеле Э., Абеле Р., Арсенян П., Беяков С., Веверис М., Лукевич Э. *ХГС*. **2007**, *43*, 274–278. [Abele E., Abele R., Arsenyan P., Belyakov S., Veveris M., Lukevics E. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2007**, *43*, 220–224.] doi 10.1007/s10593-019-02532-310.1007/s10593-007-0034-9
37. Zhilitskaya L.V., Yarosh N.O., Shagun L.G., Dorofeev I.A., Larina L.I. *Mendeleev Commun.* **2017**, *27*, 352–354. doi 10.1016/j.mencom.2017.07.010
38. Жилицкая Л.В., Ярош Н.О., Шагун Л.Г., Дорофеев И.А. *ЖОХ*. **2019**, *89*, 1239–1244. [Zhilitskaya L.V., Yarosh N.O., Shagun L.G., Dorofeev I.A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2019**, *89*, 1625–1629.] doi 10.1134/S1070363219080127
39. Ярош Н.О., Жилицкая Л.В., Шагун Л.Г., Дорофеев И.А., Ларина Л.И. *ЖОрХ*. **2019**, *55*, 1157–1162. [Yarosh N.O., Zhilitskaya L.V., Shagun L.G., Dorofeev I.A., Larina L.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 1071–1076.] doi 10.1134/S0514749219080019
40. Ярош Н.О., Жилицкая Л.В., Шагун Л.Г., Дорофеев И.А., Ларина Л.И. *ЖОрХ*, **2017**, *53*, 413–417. [Yarosh N.O., Zhilitskaya L.V., Shagun L.G., Dorofeev I.A., Larina L.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 413–417.] doi 10.1134/S1070428017030162
41. Foreman K.W., Nguyen H.N., Ofori L.O., Wanner J., Werner D. Междунар. заявка WO 2016/183359 A1.
42. <http://www.pharmaexpert.ru/PASSOnline/>
43. Lee T.R., Kim K. *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, *26*, 747–751. doi 10.1002/jhet.5570260344

Synthesis of New Carbofunctional Organosilicon Mercapto Derivatives of Benzazole and Triazole

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

*Favorskii Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
664033, Russia, Irkutsk, ul. Favorskogo 1
e-mail: lara_zhilitskaya@irioch.irk.ru

Received January 31, 2020; revised February 10, 2020; accepted February 12, 2020

Reaction of mercapto derivatives of benzoxazole, benzothiazole, benzimidazole and triazole with 1-(iodomethyl)-dimethylphenylsilane and 1-(iodomethyl)dimethylethynylsilane, previously unknown carbofunctional organosilicon derivatives of azoles are synthesized.

Keywords: 2-mercaptobenzoxazole, 2-mercaptobenzimidazole, 2-mercaptobenzothiazole, 3-mercapto-1,2,4-triazole, 1-(iodomethyl)dimethylethynylsilane, 1-(iodomethyl)dimethylphenyl-silane, silylalkylation, bond cleavage