

Кремнийорганические производные азотистых гетероциклов, содержащие гипервалентный атом кремния

М.Г.Воронков, О.М.Трофимова, Ю.И.Болгова, Н.Ф.Чернов

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского

Сибирского отделения Российской академии наук

664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, факс (3952)39–6046

Иркутский государственный педагогический университет

664011 Иркутск, ул. Нижняя Набережная, 6, факс (3952)33–6397

Обобщены и систематизированы данные по методам синтеза, свойствам и превращениям кремнийорганических производных азотистых гетероциклов, содержащих гипервалентный атом кремния.

Библиография — 173 ссылки.

Оглавление

I. Введение	885
II. Внутриклеточные кремнийорганические производные азотсодержащих гетероциклов	886
III. Силатранильные производные азотсодержащих гетероциклов	897

I. Введение

Большинство известных кремнийорганических соединений содержат тетракоординированный атом кремния. Однако этот элемент способен увеличивать свое координационное число до 5 или 6, особенно в окружении электроотрицательных заместителей. Межмолекулярные комплексы, содержащие гексакоординированный атом кремния, стали известны еще в начале XIX века, когда Гей-Люссак и Тенар¹ получили продукт присоединения аммиака к тетрафторсилану — $2\text{H}_3\text{N} \cdot \text{SiF}_4$. Во второй половине прошлого столетия внимание ученых привлекли внутримолекулярные комплексные соединения пентакоординированного кремния. Среди них особый интерес представляют силатраны, детально изученные академиком М.Г.Воронковым и его учениками.^{2–16} Исследования силатранов внесли ценный вклад в теорети-

ческую, синтетическую, медицинскую и прикладную химию. Внутриклеточным кремнийорганическим соединениям посвящены обзоры^{17–22}. Эти соединения имеют необычную молекулярную структуру и характеризуются высокой реакционной способностью, а также обладают специфической биологической активностью.

В это же время многие исследователи заинтересовались кремнийорганическими производными азотсодержащих гетероциклов,^{23–27} которые начали применяться в качестве синтонов в органической химии, при получении биологически активных веществ, сорбентов и т.д. Как известно, многие азотсодержащие циклы — пиррольный, имидазольный, пиразольный, пиримидиновый, индольный, карбазольный и др., — являются основой алкалоидов, природных и синтетических антибиотиков и других лекарственных препаратов. Введение в молекулу азотсодержащих гетероциклических соединений кремнийорганического заместителя, содержащего гипервалентный атом кремния, существенно изменяет их электронное строение и реакционную способность. Наиболее существенные изменения наблюдаются при введении силатранильной (индуктивные константы $\sigma_1 = -0.56$,²⁸ $\sigma^* = -3.49$ (см.²⁹)) и силатранилметильной ($\sigma_1 = -0.36$,³⁰ $\sigma^* = -2.24$ (см.²⁹)) групп, обладающих большим электронодонорным индуктивным эффектом и высоким дипольным моментом. Такая модификация гетероциклического соединения приводит к новым классам биологически активных веществ, представляющих интерес для медицины и сельского хозяйства.

Кремнийорганические производные азотистых гетероциклов, содержащие гипервалентный атом кремния, можно разделить на три группы:

1. Межмолекулярные комплексы гетероциклических соединений с тетрагалогенсиланами и органилгалогенсиланами, например комплексы тетрафторсилана и органилфторсиланов с пиридином, пиколинами, 2,2'- и 4,4'-бипири-

М.Г.Воронков. Академик, главный научный сотрудник лаборатории элементоорганических соединений ИрИХ СО РАН. Телефон: (3952)42–6400, e-mail: voronkov@irioch.irk.ru
Область научных интересов: химия органических производных кремния и серы.

О.М.Трофимова. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (3952)42–7545, e-mail: omtrof@irioch.irk.ru

Ю.И.Болгова. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (3952)42–7545, e-mail: omtrof@irioch.irk.ru

Н.Ф.Чернов. Доктор химических наук, заведующий кафедрой химии ИрГПУ.

Область научных интересов авторов: химия кремнийорганических соединений, содержащих гетероциклический фрагмент в углеводородной цепи.

Дата поступления 30 марта 2007 г.

динами и 1,10-фенантролином, подробно рассмотренные в обзоре³¹.

2. Гетероциклические соединения, в которых атом кремния гипервалентен за счет внутримолекулярной координации с эндо(или экзо)циклическим гетероатомом — N или O.

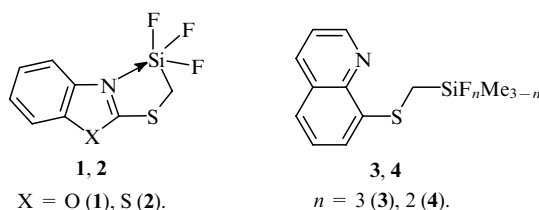
3. Гетероциклические соединения, в которых гипервалентный атом кремния находится в экзоциклическом заместителе. Основные представители этой группы — производные силатрана, атом кремния в которых связан с гетероциклом непосредственно или через мостик $(CH_2)_n$, CH_2NR , CH_2S , O и др.

В данной работе рассмотрены кремнийорганические производные азотистых гетероциклов двух последних групп, за исключением (*N*-диалкилхлорсилилметил)лактамов со связью O→Si и их производных, подробно изученных группой Баукова,^{25,32} а также цвиттер-ионных спироциклических λ^5 -Si-силикатов с фрагментом Si—C—N(Het), описанных Таке (Германия).^{33–35} Некоторые результаты исследований соединений второй и третьей групп, полученные авторами настоящего обзора, кратко обобщены ранее.^{36–38} Рассматриваемые ниже кремнийорганические соединения, содержащие одновременно азотистый гетероцикл и гипервалентный атом кремния, представляют значительный теоретический интерес для химиков-органиков. Молекулярная структура и физические свойства таких соединений позволяют расширить существующие представления как о стереоэлектронном строении производных гипервалентного кремния, так и о специфическом влиянии кремнийорганических заместителей, содержащих пента- или гексакоординированный атом Si, на характер и реакционную способность гетероцикла. Кроме того, многие из представленных соединений обладают высокой и специфической биологической активностью и являются потенциальными лекарственными препаратами и средствами химизации сельского хозяйства.

II. Внутрикмплексные кремнийорганические производные азотсодержащих гетероциклов

1. Методы синтеза

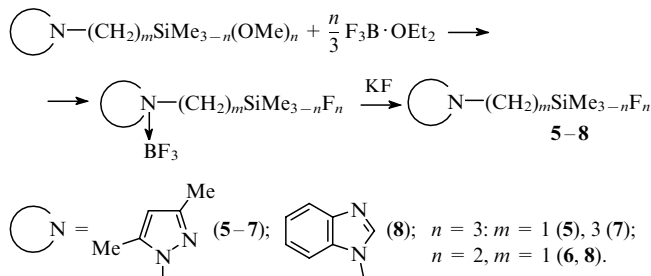
Наличие в азотсодержащем гетероцикле кремнийорганического заместителя $YSiX_nMe_{3-n}$ ($X = Cl, F$; $n = 1–3$; Y — углеводородная или гетероатомная группировка) при определенной структуре молекулы приводит к пентакоординированному атому кремния за счет донорно-акцепторного взаимодействия с эндоциклическим гетероатомом — азотом или кислородом. Этот эффект наблюдается, например, в трифторсилилметильных производных 2-меркаптобензоксазола (1) или 2-меркаптобензотиазола (2).³⁹



Соединения такого типа синтезированы взаимодействием *S*-триметоксисилилметильных производных соответствующих гетероциклов с эфиром трифторида бора. Аналогичным образом были получены трифтор(8-хинолиптиометил)- (3) и метилдифтор(8-хинолиптиометил)силаны (4).⁴⁰ Однако, согласно данным УФ- и ИК-спектроскопии, предположение о наличии в последних внутримолекулярной

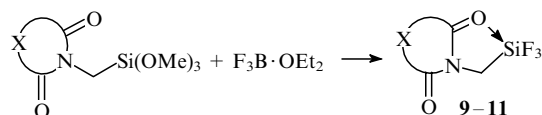
донорно-акцепторной связи $N \rightarrow Si$, замыкающей шестичленный координационный цикл, не подтвердилось.

При взаимодействии *N*-(триметоксисилилалкил)- или *N*-(метилдиметоксисилилметил)производных 3,5-диметилпиразола и бензимидазола с избытком эфира трифторида бора не только метоксигруппы замещаются на атомы фтора, но и происходит координация атома азота с молекулой BF_3 с образованием *B*-трифторборазана.^{37,38}



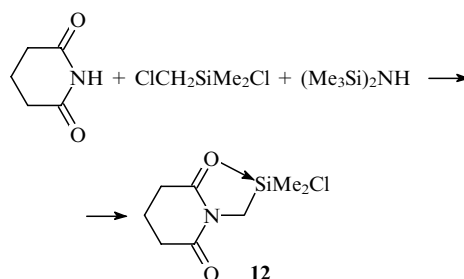
Под действием фторида калия или карбамида от боразана отщепляется BF_3 и образуются соединения 5–8.

Реакцией *N*-(триметоксисилилметил)имидов дикарбоновых кислот — янтарной, глутаровой и фталевой — с эфиром трифторида бора в отсутствие растворителя при 35–40°C получены внутримолекулярные комплексы — *N*-(трифторсилилметил)сукцинимид (9),^{41–43} -глутаримид (10)^{43,44} и -фталимид (11).⁴⁵ В этих соединениях атом кремния является пентакоординированным в результате образования дополнительной трансаннулярной донорно-акцепторной связи O→Si, наличие которой подтверждено методами РСА, мультитядерной спектроскопии ЯМР и ИК-спектроскопии.^{41,43–45} Данные соединения относятся к классу так называемых драконоидов.¹³

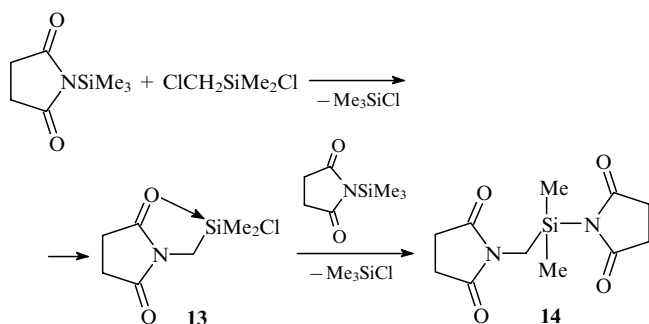


$X = (CH_2)_n$ ($n = 2$ (9), 3 (10)), *o*-фенилен (11).

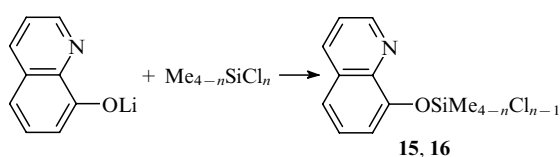
Взаимодействием *N*-(триметилсилил)глутаримида с диметил(хлорметил)хлорсиланом или реакцией незамещенного глутаримида со смесью гексаметилдисилазана и диметил(хлорметил)хлорсилана синтезирован *N*-(диметилхлорсилилметил)глутаримид (12).⁴⁶ Наличие пентакоординированного атома кремния в соединении 12 зафиксировано как в растворах, так и в кристаллическом состоянии.



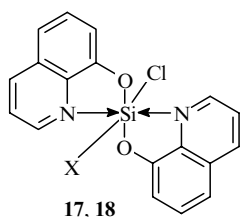
В случае *N*-(триметилсилил)сукцинимид наряду с ожидаемым *N*-(диметилхлорсилилметил)сукцинимидом (13) образуется кремнийорганический диимид 14 — продукт замещения атома хлора на имидный фрагмент. По данным ЯМР и РСА, атом кремния в соединении 14 тетракоординирован.



Хенсен и Клебе⁴⁷ установили, что взаимодействие *O*-литиевых производных 8-гидроксихинолина с метилхлорсиланами $\text{Cl}_n\text{SiMe}_{4-n}$ ($n = 1, 2$) приводит к замещению атома хлора на хинолиоксигруппу с образованием соединений **15** ($n = 1$) и **16** ($n = 2$) с тетраординированным атомом кремния.


$$n = 1 \text{ (15)}, 2 \text{ (16)}.$$

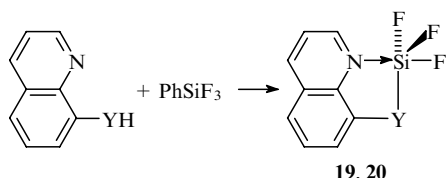
При аналогичной реакции с более хлорированными силанами ($n = 3$ и 4) замещаются два атома хлора, поскольку реагируют две молекулы литиевого производного 8-гидроксихинолина. В образующихся соединениях **17**, **18** атом кремния связан донорно-акцепторной связью $N \rightarrow Si$ с обеими молекулами гетероцикла.



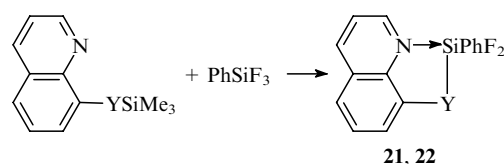
X = Me (**17**), Cl (**18**).

Авторы работы⁴⁸ установили, что в метил[бис(8-хинолилокси)]хлорсилане (17) координационный полиэдр атома кремния имеет геометрию искаженного октаэдра.

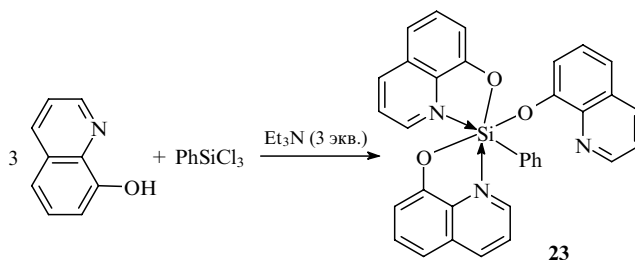
Нами предложен новый оригинальный метод синтеза внутрикомплексных кремнийорганических производных хинолина **19** и **20**, содержащих пентакоординированный атом кремния, протолитическим расщеплением связи Si—C в фенилтрифторсилане под действием 8-гидрокси- или 8-меркаптохинолина.^{38, 49}


$$Y = O(19), S(20).$$

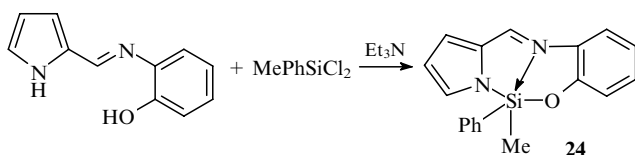
Взаимодействие фенилтрифторсилана с 8-(триметилсилилокси)хинолином и его тиааналогом протекает как реакция пересилилирования с элиминированием триметилфторсилана и образованием внутрикомплексных соединений **21** и **22**, содержащих донорно-акцепторную связь $N \rightarrow Si$.⁴⁹


$$Y = O \text{ (21), } S \text{ (22).}$$

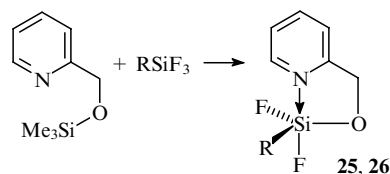
Для получения кремнийорганических производных азотистых гетероциклов может быть использован также фенилтрихлорсилан. Так, при взаимодействии с 3 экв. 8-гидроксихинолина в присутствии триэтиламина в качестве акцептора HCl он образует комплекс **23**, содержащий гексакоординированный атом кремния.⁵⁰



Реакция пиррол-2-*N*-(*o*-гидроксифенил)карбальдимида с метилфенилдихлорсиланом приводит к соединению **24**. В этом случае дополнительная координация атома кремния осуществляется посредством образования донорно-акцепторной связи с иминным атомом азота.⁵¹

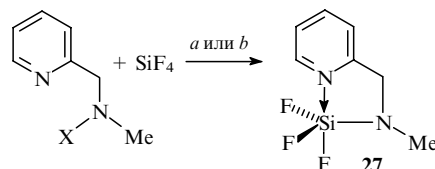


2-(Триметилсилоксиметил)пиридин реагирует с фенилтрифтор- и тетрафторсиланами с образованием соединений **25** и **26**, также содержащих внутримолекулярную координационную связь N→Si.⁵²



R = Ph (**25**), F (**26**).

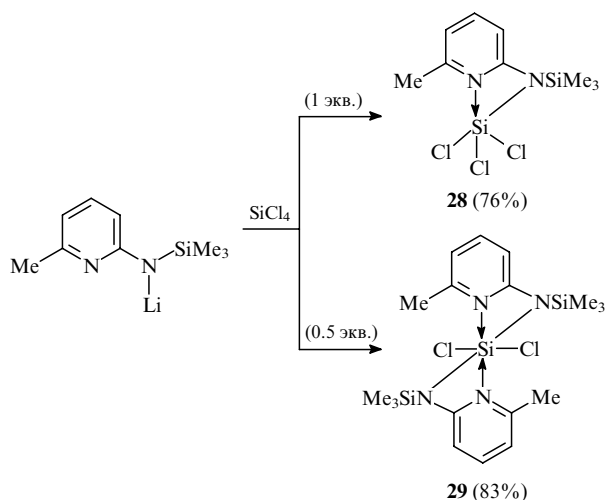
В результате взаимодействия метил(2-пиридилметил)-амида лития с SiF_4 в эфире с выходом 20% получается внутримолекулярный комплекс **27**, атом кремния в котором пентакоординирован.⁵³



$a - \text{Et}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{Li}$; $b - \text{CH}_2\text{Cl}_2$, -25°C , $\text{X} = \text{Me}_3\text{Si}$.

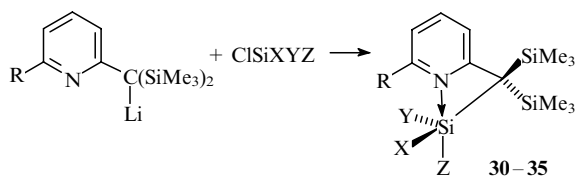
Отметим, что соединение **27** также образуется при обработке 2-[метил(триметилсилил)аминометил]пиридина тетрафторсиланом в хлористом метиле при -25°C (выход 62%).⁵³

Взаимодействие триметилсилил(6-метилпиридин-2-ил)-амида лития с тетрахлорсиланом в эфире в зависимости от молярного соотношения реагентов (1 : 1 или 2 : 1) приводит к внутрикомплексным соединениям **28** или **29** с хорошими выходами.⁵⁴



Соединение **28** содержит пентакоординированный, а димер **29** — гексакоординированный атом кремния. Димер **29** устойчив при нагревании до температуры 100°C, в то время как производное **28** разлагается уже при 50°C.

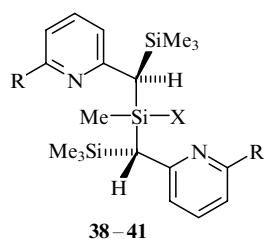
Анкер и Лапперт^{55, 56} установили, что при взаимодействии метилхлорсиланов $\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ ($n = 2, 3$) или HSiCl_3 с 2-[литообис(триметилсилил)]метилпиридином или его 6-метилпроизводным образуются соединения **30–35**. Такие внутримолекулярные комплексы содержат пентакоординированный атом кремния, включенный в четырехчленный (!) координационный цикл посредством связи $\text{N} \rightarrow \text{Si}$.



$\text{X} = \text{H}, \text{Y} = \text{Z} = \text{Cl}$: $\text{R} = \text{H}$ (**30**), Me (**31**); $\text{X} = \text{Me}, \text{Y} = \text{Z} = \text{Cl}$: $\text{R} = \text{H}$ (**32**), Me (**33**); $\text{X} = \text{Y} = \text{Me}, \text{Z} = \text{Cl}$: $\text{R} = \text{H}$ (**34**), Me (**35**).

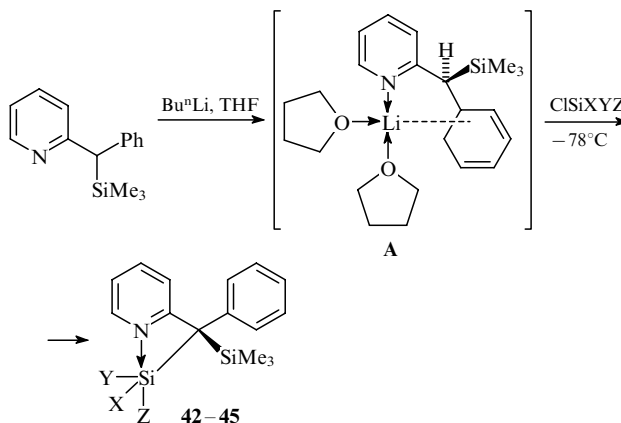
Следует отметить, что в близких по строению соединениях **36** ($\text{X} = \text{Y} = \text{Z} = \text{Me}$, $\text{R} = \text{H}$) и **37** ($\text{X} = \text{Y} = \text{Z} = \text{R} = \text{Me}$), полученных из триметилхлорсилана, координационная связь $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ не обнаружена.

Однако при взаимодействии аналогичных литиевых производных метилпиридина, содержащих одну триметилсилильную группу, с метилтрихлор- или диметилдихлорсиланом образуются кристаллические стереоизомеры тетракоординированного кремния — соединения **38–41**.⁵⁶



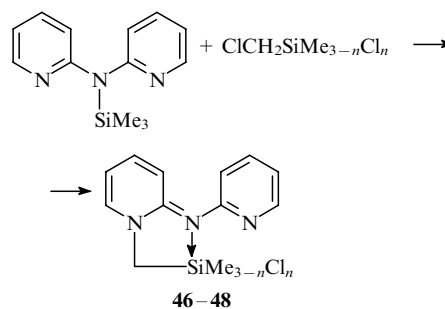
$\text{X} = \text{Cl}$: $\text{R} = \text{H}$ (**38**), Me (**39**); $\text{X} = \text{Me}$: $\text{R} = \text{H}$ (**40**), Me (**41**).

При металлизации 2-[(триметилсилил)фенил]метилпиридина под действием *n*-бутиллития в тетрагидрофуране образуется раствор комплекса **A** красного цвета. Дальнейшая реакция комплекса **A** с $\text{SiX}_{4-n}\text{Cl}_n$ ($\text{X} = \text{H}, n = 3$; $\text{X} = \text{Me}, n = 1-3$) в тетрагидрофуране при -78°C приводит к соединениям **42–45**, содержащим пентакоординированный атом кремния, раствор которых в ТГФ имеет темно-красный цвет.⁵⁶



$\text{X} = \text{H}, \text{Y} = \text{Z} = \text{Cl}$ (**42**); $\text{X} = \text{Me}, \text{Y} = \text{Z} = \text{Cl}$ (**43**); $\text{X} = \text{Y} = \text{Me}, \text{Z} = \text{Cl}$ (**44**); $\text{X} = \text{Y} = \text{Z} = \text{Me}$ (**45**).

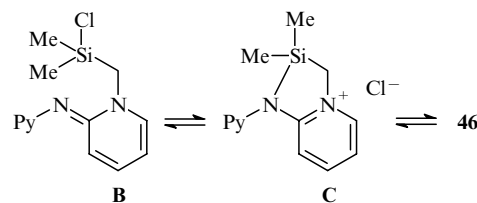
Внутрикомплексные кремнийорганические производные пиридина **46–48** синтезированы взаимодействием (триметилсилил)бис(2-пиридил)амин с (галогенметил)метилхлорсиланами $\text{XCH}_2\text{SiMe}_{3-n}\text{Cl}_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $n = 1-3$).⁵⁷ При $\text{X} = \text{Cl}$ реакция протекает по следующей схеме:



$n = 1$ (**46**), 2 (**47**), 3 (**48**).

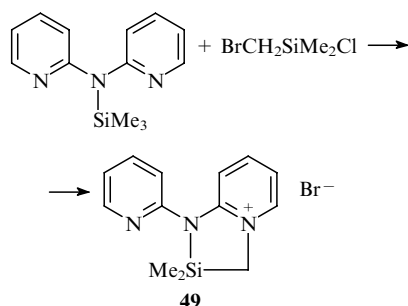
Процесс, очевидно, начинается с кватернизации и изомеризации пиридинового фрагмента, сопровождающихся отщеплением триметилхлорсилана. Формально происходит замещение группировки SiMe_3 на фрагмент $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (т.е. реакция пересилилирования²⁵) (схема 1).

Схема 1

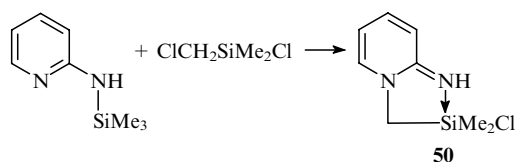


Образовавшееся соединение **B** далее изомеризуется в пиридиневую соль **C**. В интермедиатах **B** и **C** атом кремния тетракоординирован. Однако в продукте **46**, содержащем донорно-акцепторную связь $\text{N} \rightarrow \text{Si}$, атом кремния уже пентакоординирован.

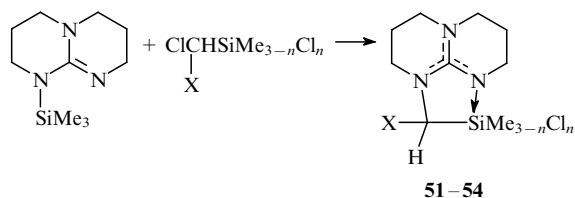
В противоположность данному механизму, при $X = \text{Br}$ реакционным центром оказывается пиридиновый атом азота, поэтому в результате реакции образуется стабильный бромид пиридиния **49**.⁵⁷



Аналогичным способом из *N*-триметилсилил-2-пиридил-амина и диметил(хлорметил)хлорсилана получено соединение **50**.²⁷

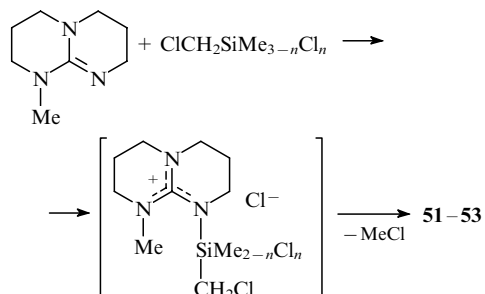


Изучено⁵⁸ взаимодействие метилхлор(хлорметил)силанов, трихлор(1-хлорэтил)силана и трихлор(хлорметил)силана с 1-триметилсилил-2*H*-1,3,4,6,7,8-гексагидропиримидо[1,2-*a*]пиримидином. В результате этих реакций с выходами, близкими к количественным (88–94%), образуются кристаллические внутрикомплексные соединения **51–54**, содержащие пентакоординированный атом кремния.



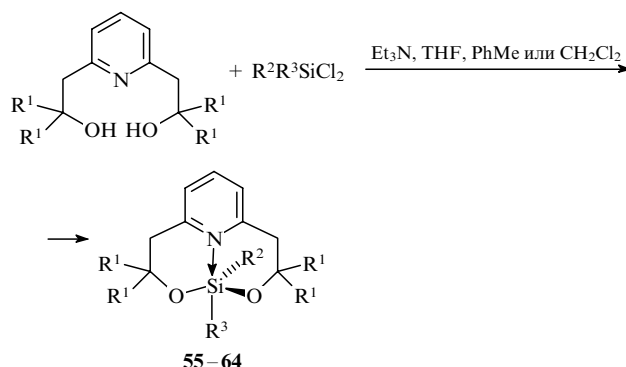
$X = \text{H}; n = 1$ (**51**), 2 (**52**), 3 (**53**); $X = \text{Me}, n = 3$ (**54**).

Соединения **51–53** были также получены (выходы 86–92%) из 1-метил-2*H*-1,3,4,6,7,8-гексагидропиримидо[1,2-*a*]пиримидина и соответствующих хлор(хлорметил)силанов.⁵⁸

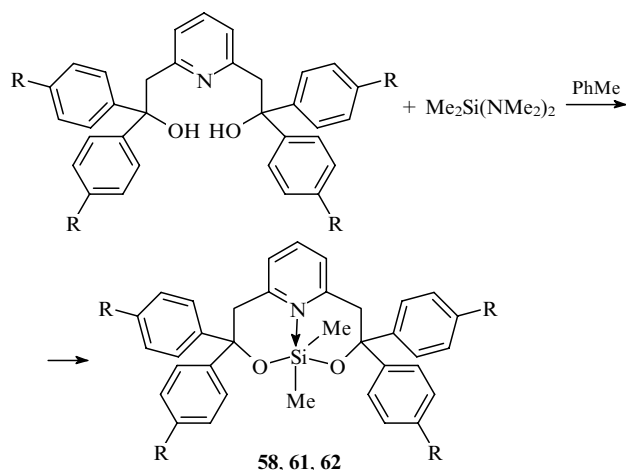


Реакции замещенных 2,6-бис(2-гидроксиэтил)пиридинов с диметил-, дифенил- и метилфенилдихлорсиланами, а также

с диметилбис(диметиламино)силаном приводят к соединениям **55–64**.^{59–63}



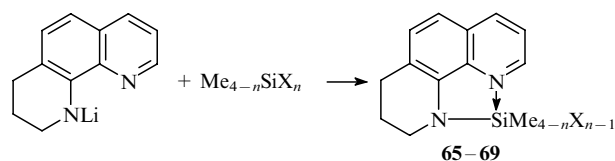
$R^1 = \text{Ph}; R^2 = R^3 = \text{Me}$ (**55**), Ph (**56**); $R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{Ph}$ (**57**);
 $R^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4; R^2 = R^3 = \text{Me}$ (**58**), Ph (**59**); $R^2 = \text{Me}, R^3 = \text{Ph}$ (**60**);
 $R^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-4, R^2 = R^3 = \text{Me}$ (**61**);
 $R^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Bu}^t-4, R^2 = R^3 = \text{Me}$ (**62**);
 $R^1_2\text{COH}$ — 2-гидроксиадамантан-2-ил: $R^2 = R^3 = \text{Me}$ (**63**), Ph (**64**).



$R = \text{F}$ (**58**), Br (**61**), Bu^t (**62**).

Соединение **63** явилось первым примером 1,3-диокса-7-аза-2-силациклодекановой системы, включающей гетероцикл (пиридин) и содержащий слабую трансаннулярную координационную связь $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ (длина 2.727 Å).⁵⁹ Строение этого соединения подтверждено методом ЯМР ^{29}Si (химический сдвиг атома кремния ($\delta(^{29}\text{Si})$) равен –41.9 м.д.). Геометрия атома кремния в молекуле **63** значительно ближе к тетраэдрической, чем к тригонально-бипирамидальной (см. раздел II.2.а). Атом кремния в соединении **55** также имеет координацию, промежуточную между тетраэдрической и тригонально-бипирамидальной.⁶⁰

Реакция *N*-литиевого производного 1,2,3,4-тетрагидро-1,10-фенантролина с метилгалогенсиланами $\text{Me}_{4-n}\text{SiX}_n$ ($X = \text{F}, \text{Cl}; n = 1–4$) протекает по следующей схеме:^{47, 64}

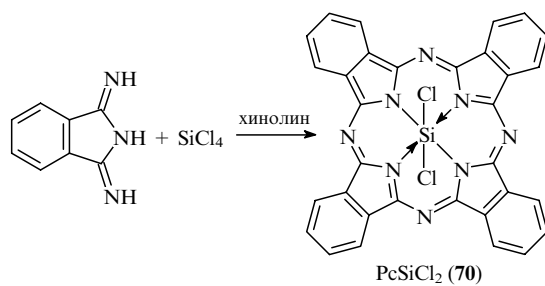


$X = \text{Cl}; n = 1$ (**65**), 2 (**66**), 3 (**67**); $n = 4; X = \text{F}$ (**68**), Cl (**69**).

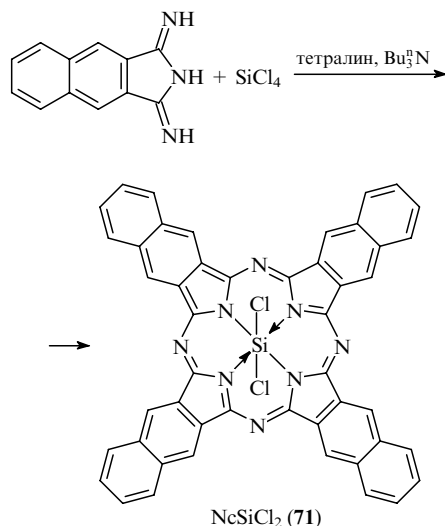
По данным рентгеновской дифракции,^{64–68} спектроскопии ЯМР ^{15}N , ^{29}Si (см.⁶⁹) и ^{19}F (см.⁷⁰), в соединениях **66–69** атом кремния пентакоординирован за счет образования внутримолекулярной координационной связи $\text{N} \rightarrow \text{Si}$. Это же относится и к изоструктурному им соединению, содержащему группировку SiF_2Cl .⁶⁷ В то же время в 1-триметилсилил-1,2,3,4-тетрагидро-1,10-фенантролине (**65**) внутримолекулярное взаимодействие $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ отсутствует либо является очень слабым.⁶⁷

Внутрикомплексные кремнийорганические производные фталоцианина (Pc), нафталоцианина (Nc), порфирина и др., центральный атом кремния в которых гексакоординирован, привлекли внимание ученых еще в начале второй половины XX века.^{71, 72} Такие соединения можно рассматривать как производные силикония(VI). Только за период с 1960 по 1965 гг. им было посвящено около 12 публикаций, среди которых пионерскими считаются работы Джоунера.^{73, 74} В настоящем обзоре рассмотрены лишь соединения, изученные в последние два десятилетия.

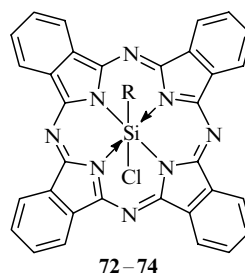
Одним из основных методов синтеза дихлоридов фталоцианино- или нафталоцианино- λ^6 -силикония является реакция тетрахлорида кремния с 1,3-дииминоизоиндолином⁷⁵



или 1,3-дииминобензоиндолином.⁷⁶

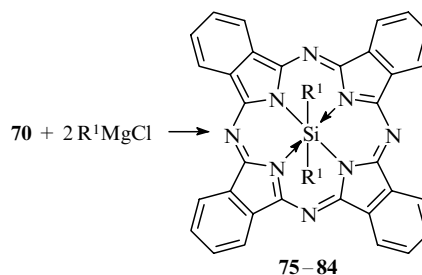


Значительно большее внимание в литературе уделено исследованию кремнийорганических фталоцианинов по сравнению с дихлоридами фталоцианино- λ^6 -силикония. Органилхлорсилильные производные фталоцианина **72–74** получены реакцией органилхлорсиланов с 1,3-дииминоиндо-лином (выходы до 80%).^{77, 78}



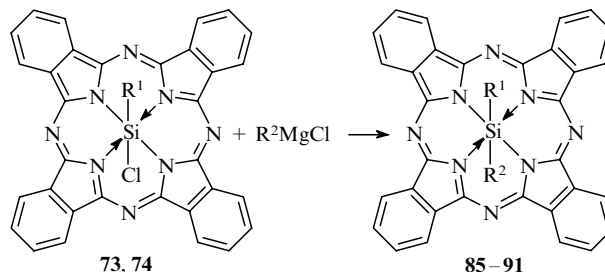
$\text{R} = \text{Me}$ (**72**), Ph (**73**), $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ (**74**).

Исходными соединениями для синтеза кремнийорганических фталоцианинов могут служить также хлориды фталоцианино- λ^6 -силикония. Например, симметричные производные фталоцианино- λ^6 -силикония **75–84** синтезированы из дихлорида **70** взаимодействием с реактивами Гриньяра.^{78, 79}



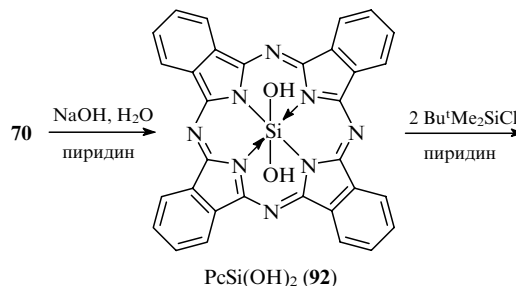
$\text{R}^1 = \text{Me}$ (**75**), $\text{R}^2\text{C}_6\text{H}_4$ ($\text{R}^2 = \text{H}$ (**76**), 4-Me (**77**), 4-MeO (**78**), 3- CF_3 (**79**)), $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ (**80**), $\text{R}^3\text{C} \equiv \text{C}$ ($\text{R}^3 = \text{H}$ (**81**), Me (**82**), Bu^t (**83**), Ph (**84**)).

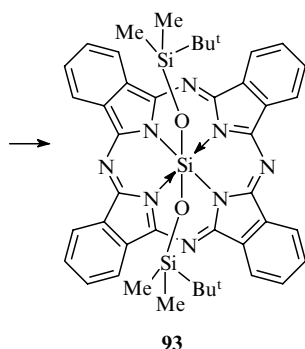
Аналогично из соответствующих хлорсодержащих предшественников PcSiR^1Cl получены несимметричные кремнийорганические производные фталоцианина **85–91**.⁷⁸



$\text{R}^1 = \text{Ph}$; $\text{R}^2 = \text{R}^3\text{C}_6\text{H}_4$ ($\text{R}^3 = 4\text{-Me}$ (**85**), 4-MeO (**86**), 3- CF_3 (**87**)), $\text{R}^1 = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$; $\text{R}^2 = \text{R}^4\text{C}_6\text{H}_4$ ($\text{R}^4 = \text{H}$ (**88**), 4-Me (**89**), 4-MeO (**90**), 3- CF_3 (**91**)).

Дихлорид PcSiCl_2 (**70**) под действием водного раствора пиридина или NaOH гидролизует до силандиола $\text{PcSi}(\text{OH})_2$ (**92**).⁸⁰ Взаимодействие последнего с *трет*-бутилдиметилхлорсиланом приводит к силоксипроизводному **93**.

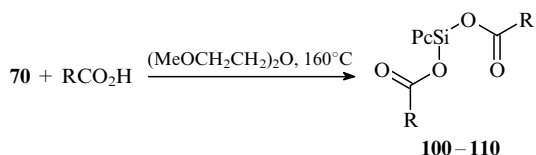




При взаимодействии фталоцианина **92** с избытком PcSiCl_2 (**70**) и последующем гидролизе продукта **94** образуется $[\text{HOPcSi}]_2\text{O}$ (**95**), в результате реакции которого с $\text{Bu}^t\text{Me}_2\text{SiCl}$ в сухом пиридине получается соединение **96** (схема 2).⁸⁰

Реакцией тригексилхлорсилана с $\text{PcSi}(\text{OH})_2$ (**92**) в присутствии трибутиламина в сухом γ -пикoline получен фталоцианин $\text{PcSi}[\text{OSi}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3]_2$ (**97**). Аналогичное превращение описано и для производного нафталоцианино- λ^6 -силикония. Например, при обработке дихлорида **71** конц. H_2SO_4 образуется соответствующий диол $\text{NcSi}(\text{OH})_2$ (**98**), взаимодействие которого с $(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3\text{SiCl}$ приводит к бис(тригексилсилокси)-нафталоцианино- λ^6 -силиконию $\text{NcSi}[\text{OSi}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3]_2$ (**99**).⁷⁶

Кремнийорганические производные фталоцианино- λ^6 -силикония **100–110** получены взаимодействием дихлорида **70** с соответствующими карбоновыми кислотами.⁸¹



$\text{R} = 4\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4$ (**100**), 3-CH=CHSCH=CCH_2 (**101**), $2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ (**102**), $3\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ (**103**), $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ (**104**), $2,5\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2$ (**105**), $3,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**106**), $3,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2$ (**107**), $3,4,5\text{-(MeO)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2$ (**108**), $3,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_2$ (**109**), $3,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_3$ (**110**).

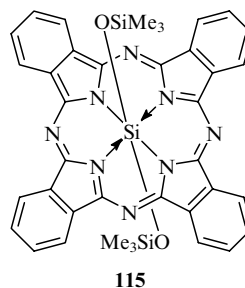
При $\text{R} = 4\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4$ образуется соединение **100** с жестким ортогональным расположением ароилоксигрупп. Бис(3-тиенилкарбоксилат) **101** конформационно более гибок. Изме-

нение природы ароматического заместителя во фталоцианино- λ^6 -силиконии вызывает изменение его спектроскопических свойств, которые связаны с энергией возбужденных состояний, а удлинение алифатической цепи вызывает изменения времени люминесценции и квантового выхода.⁸¹

Взаимодействием дихлорсилылфталоцианина (**70**) с 4-гидрокси-4'-нитроазобензолом в присутствии гидроксида натрия синтезирован кремнийорганический бис(азобензо)-фталоцианин **111**, центральный атом кремния в котором гексакоординирован. Соединение **111** является первым примером бензоазоконъюгированного фталоцианино- λ^6 -силикония (схема 3).⁸² Электрохимические свойства этого соединения свидетельствуют о перспективности его использования в устройствах типа фотореле.

Синтезированы Si -дизамещенные производные фталоцианино- λ^6 -силикония, содержащие у центрального атома кремния две 1,3-бис(диметиламино)изопропоксигруппы (соединение **112**),⁸³ один (**113**) или два (**114**) фрагмента 1,2;3,4-ди-*O*-изопропилиден- α -D-галактопиранозы.⁸⁴ Такие кремнийорганические производные фталоцианина, особенно несимметричные, оказались высокоэффективными канцеростатиками по отношению к клеткам человеческой карциномы HerG2, а также захватывались мышинным макрофагом J774. Фотодинамическая активность этих соединений обусловлена их поглощением раковыми клетками и эффективным генерированием синглетного кислорода.

При взаимодействии $\text{PcSi}(\text{OH})_2$ (**92**) с *N,N*-бис(триметилсилил)ацетамидом в присутствии пиридина образуется $\text{PcSi}(\text{OSiMe}_3)_2$ (**115**).⁸⁵ Аналогично из $\text{HO}(\text{PcSiO})_n\text{H}$ получены $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{PcSiO})_n\text{SiMe}_3$ ($n = 2-5$).



За последние 30 лет опубликовано более 100 статей, посвященных способам получения, строению и изучению свойств (химических, физических, оптических и электронных)

Схема 2

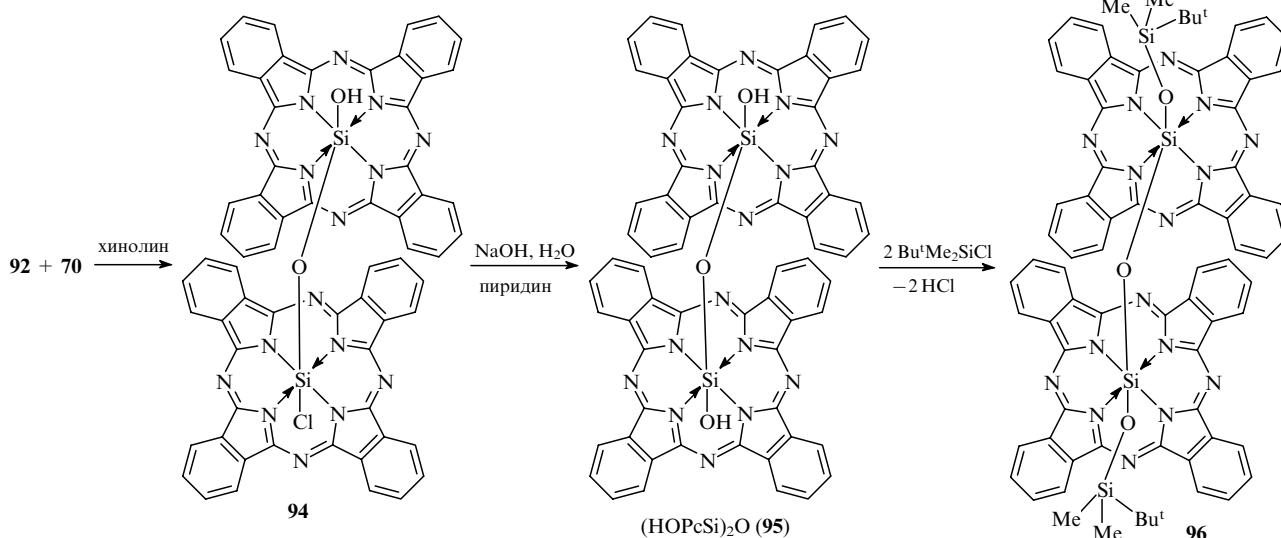
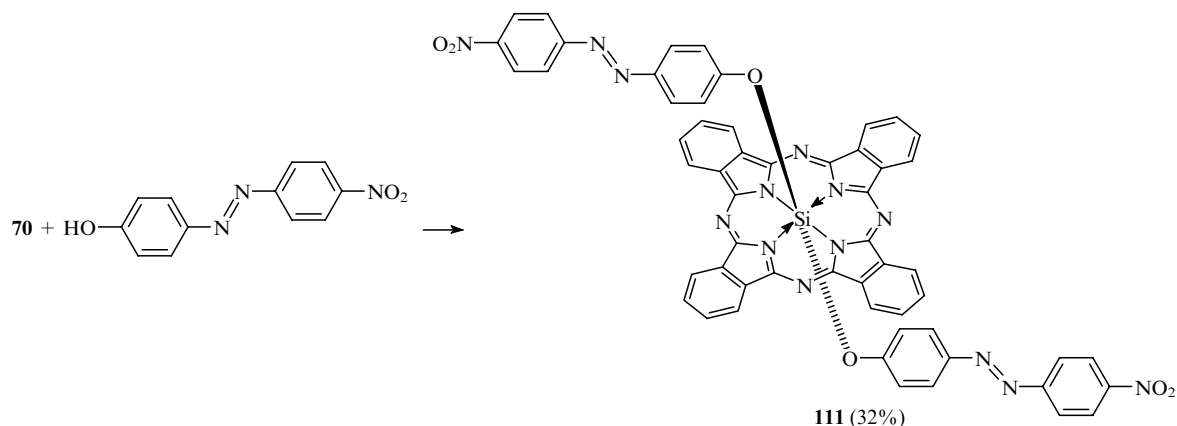


Схема 3



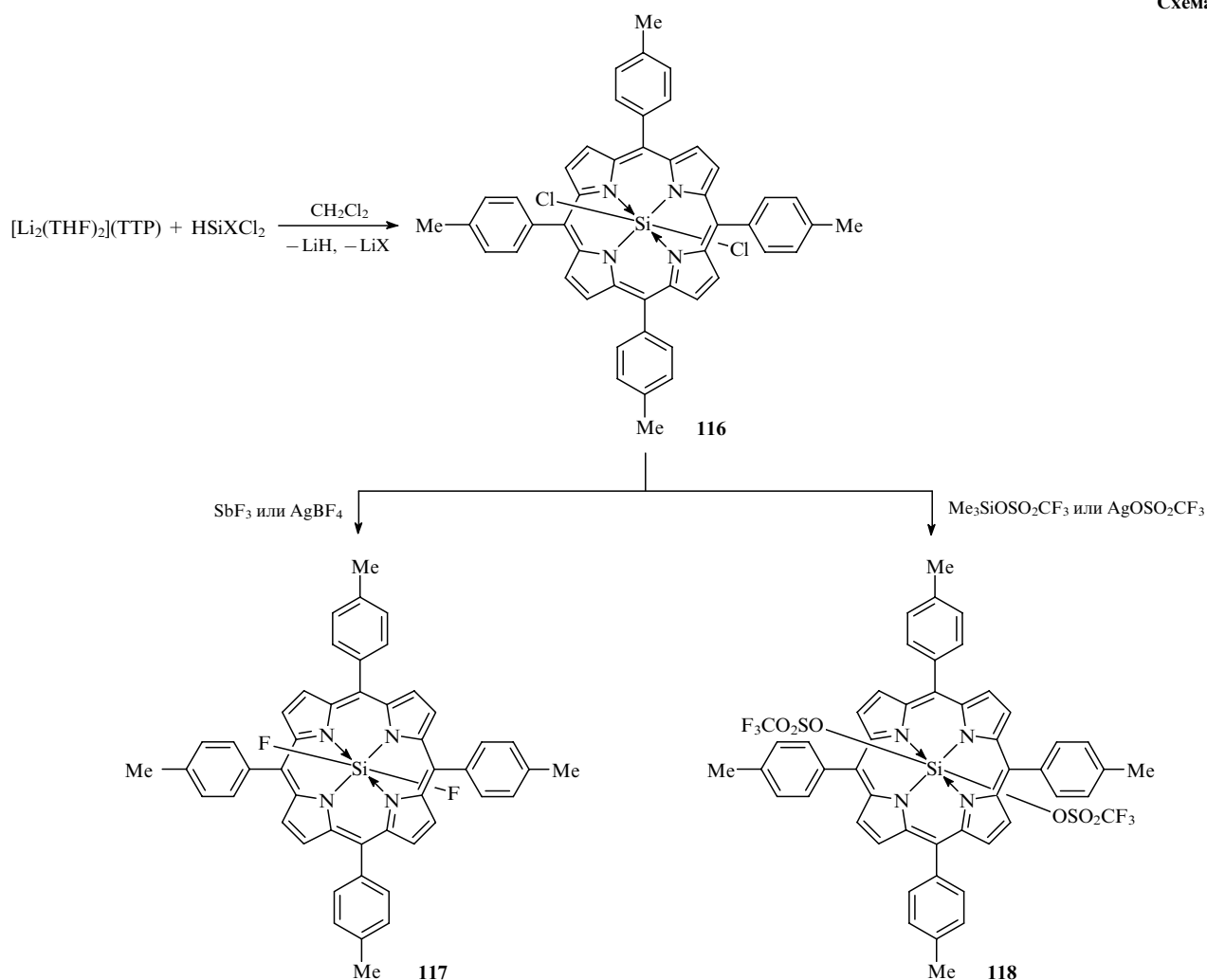
кремнийорганических фталоцианиновых полимеров, а также возможностям их применения в новейших областях техники и медицины.^{86–94}

Синтезированы аксиально дизамещенные производные фталоцианино-λ⁶-силикония со сложноэфирными группами при атоме кремния и содержащие фенильные, перфилльные, тиенильные, пиренильные^{95, 96} и фуллереновые⁹⁷ заместители. Изучены электрохимические, абсорбционные и пленкообразующие характеристики таких соединений и

зависимость их свойств от природы заместителей у гексакоординированного атома кремния.

Описаны также олигомеры фталоцианино-λ⁶-силикония R₃SiO(SiPcO)_nSiR₃ (n = 2–4), которые состоят из двух, трех или четырех мономеров, сшитых силоксановыми мостиками. Пространственное и электронное строение этих соединений охарактеризовано методом ЯМР, спектрами поглощения в УФ- и видимой области и другими физическими, кинетическими и расчетными методами.^{98–103}

Схема 4



X = H, Cl.

В заключение данного раздела приведем примеры кремнийсодержащих производных тетра(*n*-толил)порфирина (ТТР). Так, восстановлением $\text{Si}(\text{TTP})\text{Cl}_2$ (см.¹⁰⁴) системой $\text{Na}/\text{Hg}-\text{THF}$ был синтезирован тетратоллпорфирино- λ^6 -силиконий $\text{Si}(\text{TTP})(\text{THF})_2$.¹⁰⁵ Взаимодействие литиевого производного ТТР с трихлорсиланом в хлористом метиле при -78°C привело к соединению **116**.¹⁰⁴ Реакциями соединения **116** с SbF_3 (или AgBF_4) и с $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ (или $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$) в CH_2Cl_2 с количественными выходами получены соответствующие дифторид **117** и дитрифлат **118** (схема 4).

2. Исследование молекулярной структуры

а. Метод рентгеновской дифракции

Пентакоординированный атом кремния во внутрикомплексных кремнийорганических производных азотистых гетероциклов, содержащих эндоциклическую координационную связь $\text{N}\rightarrow\text{Si}$, находится в тригонально-бипирамидальном окружении. Длины связей атома кремния с двумя апикальными лигандами для некоторых таких молекул приведены в табл. 1.

Дативная связь $\text{N}\rightarrow\text{Si}$ и связь $\text{Si}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{O}, \text{N}$) обычно занимают аксиальные позиции. Если при атоме кремния содержатся два или три электроотрицательных атома, то в апикальной позиции находится атом с большей апикальной активностью (способностью занимать эту позицию и обеспечивать *транс*-координацию лигандов), убывающей в ряду: $\text{Cl}, \text{OCOR} > \text{F} \approx \text{SR} > \text{OR}, \text{NR}_2 > \text{Ar} > \text{Alk} > \text{H}$.^{108, 109} Положение атома или группы атомов в этом ряду обусловлено их электроотрицательностью и поляризуемостью их связей с атомом кремния.

Смещение атома кремния (ΔSi) из центральной плоскости, образованной тремя экваториальными лигандами, в

сторону аксиальной вершины Z (см. табл. 1) составляет от 0.01 до 0.380 Å.

Соединения пентакоординированного кремния содержат в основном пятичленный хелатный цикл. Известны также соединения, содержащие четырехчленные (**28**,⁵⁴ **30–35**,^{55, 56} **42–44**,⁵⁶) и шестичленные (**55–64**)^{59–63} координационные циклы.

Изменения межатомных расстояний $\text{N}\rightarrow\text{Si}$ и $\text{Si}-Z$ антибатны. Так, в молекулах **46**, **50**, **51**, **66** укорочение связи $\text{Si}-\text{Cl}$ в аксиальном фрагменте $\text{N}\rightarrow\text{Si}-\text{Cl}$ от 3.908 до 2.269 Å приводит к удлинению связи $\text{Si}-\text{N}$ от 1.766 до 2.028 Å. Это хорошо согласуется с теорией гипервалентности, предложенной Мушером¹¹⁰ и впоследствии развитой Пестуновичем, Сидоркиным и Воронковым.^{14, 15, 111} Согласно этой концепции, аксиальные атомы связаны с p_z -орбиталью атома кремния системой трехцентровых четырехэлектронных ($3c-4e$) молекулярных орбиталей.

Экваториальные заместители взаимодействуют с аксиальным фрагментом, укорачивая связь $\text{N}\rightarrow\text{Si}$ и удлиняя связь $\text{Si}-\text{Cl}$.¹⁴ Этот эффект незначителен, но, очевидно, играет важную роль. Однако в молекулах **66**, **67**, **69**, различающихся числом экваториальных атомов хлора (1, 2 и 3 соответственно), длины связи $\text{N}\rightarrow\text{Si}$ и аксиальной связи $\text{Si}-\text{Cl}$ уменьшаются с увеличением числа атомов хлора (см. табл. 1).⁶⁸ Экваториальные связи в идеальной тригональной бипирамиде (ТБП) с атомом кремния в экваториальной плоскости ($\Delta\text{Si} = 0$) ортогональны к трехцентровым МО. Укорочение связей, вероятно, вызывается электроноакцепторным эффектом атома кремния, в результате чего он сильно сближается с аксиальными заместителями.

В молекуле **51** атом кремния находится в центре разупорядоченной ТБП, в аксиальных положениях которой расположены атом азота гетероцикла и атом хлора (угол $\text{N}-\text{Si}-\text{Cl}$ равен 167.9°).⁵⁸ При этом длина очень короткой связи $\text{N}\rightarrow\text{Si}$ (1.852 Å) близка к длине ковалентной (1.796 Å), а очень длинная связь $\text{Si}-\text{Cl}$ (2.679 Å) свидетельствует о ее значительной поляризации.

Два межатомных расстояния $\text{N}-\text{Si}$ в 2-[метил(трифторсилил)аминометил]пиридине (**27**)⁵³ неравноценны — координационная связь $\text{N}\rightarrow\text{Si}$ значительно длиннее ковалентной. В ТБП молекулы **27** атом азота пиридинового кольца и атом фтора находятся в аксиальных положениях (угол NSiF равен 178.0°). Связь $\text{Si}-\text{F}_{\text{ax}}$ (1.621 Å) длиннее, чем связь $\text{Si}-\text{F}_{\text{eq}}$ (1.603 Å).

Обращает на себя внимание значительное различие длин связи $\text{O}\rightarrow\text{Si}$ в молекулах N -(трифторсилилметил)сукцинимид (**9**) и -глутаримида (**10**) по сравнению с N -(трифторсилилметил)фталимидом (**11**), что указывает на существенно большую прочность данной связи в молекулах **9** и **10** по сравнению с таковой в соединении **11**.^{41, 43–45, 107} Это вызвано тем, что пятичленный пирролин-2,5-дионовый цикл в молекуле кремнийорганического производного фталимида **11** является ароматической системой, так как содержит замкнутую электронную оболочку из шести π -электронов. Поэтому нуклеофильность карбонильных атомов кислорода в соединении **11** по сравнению с неароматическими молекулами **9** и **10** понижена.

Длина связи $\text{C}=\text{O}$, входящей в пятичленный координационный цикл молекул **9–11** (см. табл. 1), на 0.04, 0.038 и 0.02 Å длиннее экзоциклической связи $\text{C}=\text{O}$ (1.202, 1.202 и 1.210 Å соответственно), в которой атом кислорода некоординирован.⁴³ Вследствие донорно-акцепторного связывания атомов O и Si в молекулах **9–11** длины двух эндоциклических связей $\text{N}-\text{C}$ в гетероцикле разные. Связь $\text{N}-\text{C}$ в соединениях **9–11** (1.323, 1.357 и 1.367 Å соответственно), входящая в координационный цикл, значительно короче связи $\text{N}-\text{C}$ при второй карбонильной группе (1.400, 1.409 и 1.393 Å соответственно). Эти данные указывают на более высокую степень

Таблица 1. Длины связей $\text{N}\rightarrow\text{Si}$ и $\text{Si}-Z$ во фрагменте  внутрикомплексных кремнийсодержащих гетероциклов.

Соединение	X	Y	Z	$\text{N}\rightarrow\text{Si}$, Å	$\text{Si}-Z$, Å	ΔSi , Å	Ссылки
1	F	F	F	1.967	1.624		106
2	F	F	F	1.988	1.632		106
9	F	F	F	2.096 ^a	1.607	0.290	41
10	F	F	F	1.977 ^{a, b}	1.619	0.160	107
				1.992		0.180	
11	F	F	F	2.654 ^a	1.576	0.380	45
12	Me	Me	Cl	2.171	2.210	0.190	46
27	F	F	F	1.974	1.621		53
28	Cl	Cl	Cl	1.975	2.107		54
30	H	Cl	Cl	2.066	2.167		55
31	H	Cl	Cl	2.072	2.163		56
46	Me	Me	Cl	1.898	2.598	0.167	57
48	Cl	Cl	Cl	1.901	2.238	0.010	57
50	Me	Me	Cl	1.766	3.908		27
				1.777	4.111		
51	Me	Me	Cl	1.852	2.679	0.166	58
66	Me	Me	Cl	2.028	2.269		68
67	Me	Cl	Cl	2.027	2.207		68
68	F	F	F	1.969	1.621	0.195	64
69	Cl	Cl	Cl	1.984	2.150		65, 66, 68

^a Приведена длина связи $\text{O}\rightarrow\text{Si}$; ^b приведены значения длин связей для двух конформеров — с конвертообразной (α) и плоской (β) геометрией шестичленного гетероцикла.

р,п-сопряжения атома азота с карбонильной группой, входящей в состав координационного гетероцикла молекул **9–11**.

Окружение атома кремния в молекуле 2-дифенил(метилдихлорсилил)метилпиридина близко к тетраэдрическому, тогда как в молекуле 2-[бис(триметилсилил)дихлорсилилметил]пиридина (**30**) атом кремния дихлорсилильной группы находится в центре ТБП, а длина связи $N \rightarrow Si$ равна 2.066 Å.⁵⁵

Согласно рентгеноструктурным^{64–66} и нейтронографическим⁶⁴ данным, длина координационной связи $N \rightarrow Si$ в трифтор- (**68**) и трихлорсилильных (**69**) производных 1,2,3,4-тетрагидро-1,10-фенантролина (см. табл. 1) значительно больше длины валентной связи $Si-N$ (1.732 и 1.737 Å соответственно). Замена в молекуле **69** одного или двух атомов хлора на метильную группу приводит к незначительному увеличению расстояния $N \rightarrow Si$ (см. табл. 1).⁶⁸ В то же время при замене всех трех атомов Cl на Me (триметилсилильное производное фенантролина **65**) наблюдается значительное удлинение донорно-акцепторной связи $N \rightarrow Si$ (2.689 Å). Окружение атома кремния в молекуле **65** можно назвать сильно разупорядоченным тетраэдрическим, в отличие от геометрии аналогичных молекул **68** и **69**, где атом кремния находится в центре ТБП.⁶⁷

Структуры 2-(трифторсилилметил)тиобензоксазола (**1**) и -бензотиазола (**2**) во многом подобны. Полиэдр атома кремния в их молекулах имеет геометрию ТБП, а длина донорно-акцепторной связи $N \rightarrow Si$ составляет 1.967 и 1.988 Å соответственно. Связи $Si-F_{ax}$ в соединениях **1** и **2** (1.624 и 1.632 Å соответственно) длиннее экваториальных связей $Si-F_{eq}$ (1.594 и 1.589 Å соответственно).¹⁰⁶

В молекуле **28** атом кремния пентакоординирован и имеет искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию.⁵⁴ В аксиальных позициях бипирамиды находятся атомы N(Py) и Cl (угол $NSiCl$ равен 167.9°). Экваториальная валентная связь $N_{eq}-Si$ (1.753 Å) значительно короче связи $N_{ax}-Si$ (1.975 Å), что указывает на наличие дативного взаимодействия $N(Py) \rightarrow Si$.

В молекуле соединения **56** аксиальный угол $N \rightarrow Si-C$ равен 170°, что соответствует структуре искаженной ТБП.⁶¹ Экваториальная связь $Si-C$ на 0.1 Å короче, чем аналогичная аксиальная связь (табл. 2), что характерно для такой геометрии. В молекуле **56** связь $N \rightarrow Si$ немного длиннее, чем в соединениях **55** и **63** (на 0.087 и 0.063 Å соответственно) (см. табл. 2), что можно объяснить большим положительным зарядом атома кремния в группировке $SiPh_2$ по сравнению с $SiMe_2$.^{59–61}

В молекуле соединения **61**, являющегося бромфенильным аналогом соединения **56**, пентакоординированный атом кремния находится в вершине квадратной пирамиды. Такая геометрия в соединениях гипервалентного кремния встречается редко.⁶² Межатомное расстояние $N \rightarrow Si$ в молекуле **61** (1.950 Å, см. табл. 2) короче, чем во всех изученных соединениях (см. раздел III.2).¹⁵

В отличие от соединения **56**, в молекулах **58** и **60** полиэдром атома кремния является искаженная ТБП, в которой в апикальных позициях находятся атом азота и фенильная группа.⁶³ При этом межатомное расстояние $N \rightarrow Si$ (см. табл. 2) довольно велико, но все же значительно меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов этих элементов (3.65 Å). Исследование структуры соединения **58** показало,^{59,60} что расстояние $N \rightarrow Si$ в нем немного короче по сравнению с наблюдаемыми в соединениях **55** и **63**.

Атом кремния в молекуле **17** имеет искаженную октаэдрическую геометрию. Два бидентатных лиганда в метилбис(8-хинолилокси)хлорсилане (**17**) почти взаимно перпендикулярны друг другу и находятся в *цис*-положении, вследствие чего атом кремния является хиральным центром.⁴⁸ Связи $Si-O$ образуют угол 168.7°, а угол $NSiN$ (85.3°) близок к прямому. Координационные связи $N \rightarrow Si$ (см. табл. 2) значительно длиннее, чем ковалентная связь $N-Si$, т.е.

Таблица 2. Длины связей $N \rightarrow Si$ и $Si-X$ (или $Si-Y$) во фрагменте $N \rightarrow Si-X$ внутрикомплексных кремнийсодержащих гетероциклов.

Соединение	X	Y	$N \rightarrow Si$, Å	$Si-X$ или $Si-Y$, Å	Ссылки
17	Cl	Me	2.014 2.016	1.94 (C) 2.199 (Cl)	48
23	Ph	OC ₉ H ₆ N	2.034 1.966	1.754	50
55	Me	Me	2.703	1.859 1.852	60
56	Ph	Ph	2.790	1.970 1.871	61
58	Me	Me	2.665	1.862 1.856	63
60	Ph	Me	2.570	1.886 1.867	63
61	Me	Me	1.950	1.896 1.868	62
63	Me	Me	2.727	1.871 1.854	59
100	O ₂ CC ₆ H ₄ Bu ^t -4	O ₂ CC ₆ H ₄ Bu ^t -4	1.914 1.909	1.754	81
101	CH ₂ O ₂ C. .C ₄ H ₃ S-3	CH ₂ O ₂ C. .C ₄ H ₃ S-3	1.906 1.912	1.762	81
109	(CH ₂) ₂ O ₂ C. .C ₆ H ₃ (OMe) ₂	(CH ₂) ₂ O ₂ C. .C ₆ H ₃ (OMe) ₂	1.904 1.913 1.924	1.756	81
115	OSiMe ₃	OSiMe ₃	1.922 1.918 1.915 1.873	1.678 1.680	85
118	OSO ₂ CF ₃	OSO ₂ CF ₃	1.848 1.887 1.874	1.842 1.821	105

такие же, как во многих соединениях пента- и гексакоординированного кремния.

Разупорядоченная структура $Si(TTP)(THF)_2$ изучена методом рентгеновской дифракции.¹⁰⁴ Четыре атома азота и атом кремния в этой молекуле копланарны, причем атом Si находится в слегка искаженном октаэдрическом окружении, а мезо-атомы углерода располагаются выше или ниже плоскости SiN_4 . Атомы кислорода тетрагидрофурана находятся в аксиальном положении и связаны с атомом Si дативной связью.

Атом кремния в молекуле $(TTP)Si(OSO_2CF_3)_2$ (**118**) имеет слегка искаженную октаэдрическую геометрию с трифлатными группами в *транс*-положении. В этой молекуле порфириновые кольца имеют гофрированную геометрию, способствующую включению малого по размеру атома кремния. Угол $O-Si-O$ (178°) близок к линейному. Среднее расстояние $Si-N$ в молекуле **118** короче, чем в молекулах **17**⁴⁸ и **115**⁸⁵ (на 0.145 и 0.050 Å соответственно). Молекула $[Bu^tMe_2SiO(Pc)Si]_2O$ (**96**) представляет собой два димера, соединенных атомом кислорода.⁸⁰ В молекуле $PcSi(OSiMe_3)_2$ (**115**) центральный атом кремния находится в искаженном октаэдрическом окружении. Два симметрично независимых валентных угла $Si(Pc)-O-Si(Me)$ составляют 157.8 и 156.6°.⁸⁵

6. Спектроскопия ЯМР ²⁹Si

В спектрах ЯМР ²⁹Si соединений гипервалентного кремния наблюдается характерное для этого состояния смещение резонансных сигналов ²⁹Si в сильное поле по сравнению с

Таблица 3. Химические сдвиги (δ , м.д.) в спектрах ЯМР ^{29}Si гетероциклических производных пентакоординированного кремния Het – SiXYZ.

Соединение	X	Y	Z	$\delta(^{29}\text{Si})$, м.д.	Ссылки
9	F	F	F	–75.7	41, 43
10	F	F	F	–94.2	43, 44
11	F	F	F	–72.0	45
12	Me	Me	Cl	6.1	46
16	Cl	Me	Me	–21.0	47
22	F	F	Ph	–79.8	49
23	Ph	$\text{OC}_9\text{H}_6\text{N}$	$\text{OC}_9\text{H}_6\text{N}$	–149.8	50
30	H	Cl	Cl	–18.0	55, 56
31	H	Cl	Cl	–30.90	56
32	Me	Cl	Cl	–64.82	56
33	Me	Cl	Cl	–33.06	56
34	Me	Me	Cl	–14.72	56
35	Me	Me	Cl	–11.18	56
42	H	Cl	Cl	–27.03	56
43	Me	Cl	Cl	5.32	56
44	Me	Me	Cl	15.59	56
46	Me	Me	Cl	6.4	57
51	Me	Me	Cl	17.1	58
52	Me	Cl	Cl	–19.3	58
53	Cl	Cl	Cl	–81.9	58
54	Cl	Cl	Cl	–77.6	58
55	–	Me	Me	–32.4	60
56	–	Ph	Ph	–63.8	61
57	–	Ph	Me	–49.4	62
58	–	Me	Me	–31.7	63
59	–	Ph	Ph	–60.9	63
60	–	Ph	Me	–48.9	63
61	–	Me	Me	–56.5	62
62	–	Me	Me	–58.0	62
63	–	Me	Me	–41.6	59
64	–	Ph	Ph	–72.6	62
65	Me	Me	Me	–1.5	69
66	Cl	Me	Me	–53.6	69
67	Cl	Cl	Me	–75.9	69
68	F	F	F	–125.2	69
70	–	Cl	Cl	–217	71

соответствующими производными тетракоординированного кремния. Значения химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{29}Si гетероциклических производных пентакоординированного кремния приведены в табл. 3.

Исходя из данных ЯМР ^{29}Si , координационное взаимодействие $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ в изучаемых кремнийорганических соединениях Si(V) или Si(VI) отсутствует или является очень слабым, если координационное смещение химического сдвига ($\Delta\delta$), равное разности

$$\Delta\delta = \delta(^{29}\text{Si}(\text{V или VI})) - \delta(^{29}\text{Si}(\text{IV})),$$

близко к нулю.

Другой важной особенностью спектров ЯМР ^{29}Si гетероциклических производных гипервалентного кремния является резко выраженная температурная зависимость величины $\delta(^{29}\text{Si})$. При понижении температуры сигнал ^{29}Si смещается в сильное поле, что свидетельствует о повышении прочности координационной связи $\text{N} \rightarrow \text{Si}$. Низкотемпературный сдвиг $\delta(^{29}\text{Si})$ может быть обусловлен двумя процессами, протекающими при понижении температуры:

1) смещением равновесия между тетра- и пентакоординированными состояниями атома кремния в сторону последнего;

2) укорочением координационной связи $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ в координационном полиэдре гипервалентного кремния.^{112–114}

Тем не менее изменение химического сдвига ^{29}Si при понижении температуры иногда имеет противоположный характер. Например, в спектре ЯМР ^{29}Si соединения **46** химический сдвиг при 100°C равен –6.2 м.д., а при –80°C — –18.4 м.д.⁵⁷ Это объясняется равновесным взаимопревращением соединений **B** и **C** (см. схему 1), в результате которого координационное число атома кремния уменьшается до 4 вследствие образования стабильного иминихлорида **C**.

Обращает на себя внимание, что пентакоординированное состояние атома Si в *N*-трифторсилилметильных производных сукцинимиде (**9**), глутаримиде (**10**) и фталимиде (**11**) в растворах выражено гораздо слабее, чем в большинстве драконоидов, изученных методом ЯМР ^{29}Si .^{41–45} О наличии в кремнийорганических производных циклических имидов **9–11** внутримолекулярной координационной связи $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ свидетельствуют меньшие значения констант экранирования ядер ^{19}F ($\delta(^{19}\text{F}) = -133.5$ (для соединения **9**), -134.19 (**10**), -134.6 м.д. (**11**)) и констант спин-спинового взаимодействия $^1J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F})$ (248.8 (для соединения **9**), 224.5 (**10**), 256.3 Гц (**11**)), чем в тетракоординированном трифтор(хлорметил)силане ($\delta(^{19}\text{F}) = -143.99$ м.д., $^1J(^{29}\text{Si}-^{19}\text{F}) = 267$ Гц). В спектрах ЯМР ^{29}Si химический сдвиг атома кремния (–75.7 (**9**), –94.2 (**10**), –72.0 м.д. (**11**)) смещен в сильное поле по сравнению с трифтор(хлорметил)силаном ($\delta_{\text{Si}} = -71.3$ м.д.), содержащим тетракоординированный атом кремния. Это различие, наиболее выраженное в низкотемпературных спектрах, позволяет обнаружить характерное для тригонально-бипирамидальных производных кремния повышенное экранирование ядер ^{29}Si . Вместе с тем даже при –100°C спектры ЯМР соединения **11** свидетельствуют об эквивалентности ядер ^{13}C обеих карбонильных групп ($\delta(^{13}\text{C}) = -168.4$ м.д.), а также аксиального и экваториальных атомов фтора. Все это указывает на существенное ослабление координационной связи $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ в кремнийорганическом производном фталимиде **11** в малополярных средах и быструю (в шкале времени ЯМР) перекоординацию атома кремния с одного атома кислорода на другой (маятниковый эффект).⁴⁵ Аналогичный маятниковый эффект обнаружен в молекулах *N*-трифторсилилметильных производных сукцинимиде (**9**), глутаримиде (**10**) и *N*-(диметилхлорсилилметил)глутаримиде (**12**).^{41, 43, 44, 46} Существенное различие $\Delta\delta$ (относительно $\text{ClCH}_2\text{SiF}_3$) для соединения **10** (–23 м.д.) по сравнению с соединением **9** (–4 м.д.) указывает на наиболее сильное $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ -взаимодействие в первом.

По данным спектров ЯМР ^{29}Si , в соединении **30** при обычной температуре имеются две магнитно-неэквивалентные триметилсилильные группы, что согласуется со стерически более жесткой структурой в кристалле.⁵⁵ Это подтверждает, что атом азота в искаженной ТБП молекулы **30** апикально связан с атомом кремния внутримолекулярной координационной связью, замыкающей четырехчленный цикл. При этом атом углерода заместителя в положении 2 пиридинового цикла содержит две группы SiMe_3 , находящиеся в *цис*- и *транс*-положениях по отношению к экваториальным атомам H и Cl соответственно.⁵⁵ В отличие от этого соединения, химические сдвиги в спектре ЯМР ^{29}Si производного **31** зависят от температуры. Предельно низкочастотный сигнал центрального атома кремния наблюдается при –70°C. Он сопровождается ростом двух резонансных сигналов групп SiMe_3 ,⁵⁵ что свидетельствует о быстром равновесии между тетра- и пентакоординированными состояниями атома кремния.

Химические сдвиги центрального атома кремния в спектрах ЯМР ^{29}Si соединений **30–35** (см. табл. 3), содержащих у экзациклического атома углерода две триметилсилильные группы, имеют отрицательные величины.⁵⁶ В то же время в

спектрах ЯМР изоструктурных им производных **42–44**, в которых одна группа SiMe_3 заменена на фенильную, химические сдвиги ^{29}Si имеют как отрицательные, так и положительные значения. В первом случае они отвечают пентакоординированному атому кремния, во втором — тетракоординированному.⁵⁶ Отрицательное значение химического сдвига ^{29}Si в спектрах соединения **42** указывает, что атом кремния в этой молекуле пентакоординирован. Однако в молекулах **43** и **44** атом кремния, вероятно, тетракоординирован. Таким образом, данные ЯМР свидетельствуют, что атом Si переходит из тетракоординированного состояния в пентакоординированное. Координационное окружение центрального атома кремния зависит от химической природы и объема связанных с ним заместителей. В кремнийорганических производных пиридина **42–44** атом кремния обычно пентакоординирован, однако увеличение объема заместителей у центрального атома кремния приводит к его тетракоординированному состоянию.⁵⁶

Наличие при атоме кремния в молекулах **51** и **52** сильноосновного лиганда значительно изменяет его координацию по сравнению с координацией в соединениях **46** и **47**, содержащих малоосновный лиганд.⁵⁸ В соединениях **51–54** в кристаллическом состоянии (для двух последних — и в растворе) атом кремния пентакоординирован. В кристаллической структуре молекулы **51** ТБП-координация атома кремния сильно искажена в сторону тетраэдрической с ионизацией связи $\text{Si}-\text{Cl}$ (2.679 Å) по сравнению с соединением **46**. Соотношение структур, содержащих тетра- или пентакоординированный атом кремния, в растворах соединений **51–54** зависит от температуры и природы растворителя. Повышение температуры смещает равновесие в сторону пентакоординированной структуры и наоборот (энтропийный эффект). Влияние природы растворителя на соотношение пента- и тетракоординированного состояний атома Si (ионизация связи $\text{Si}-\text{Cl}$) коррелирует с электрооакцепторными свойствами заместителей при атоме кремния.⁵⁸

В спектрах ЯМР кремнийорганических производных 1,2,3,4-тетрагидро-1,10-фенантролина **65–68** при замене метильных групп у центрального атома Si на атом галогена (см. табл. 3) также наблюдается переход от тетра- к пентакоординированному состоянию атома кремния.⁶⁹

Значение $\delta(^{29}\text{Si})$ (–217 м.д.) в спектре ЯМР ^{29}Si кремнийорганического производного тетракис(4-толил)порфирина (**116**) свидетельствует в пользу гексакоордини-

рованного состояния атома кремния.¹⁰⁴ Отсутствие слабополюсного сигнала в спектре ЯМР ^1H и величина $J_{\text{Si}-\text{H}}$ в спектре ЯМР ^{29}Si соединения **116** указывают на то, что оно содержит группу SiCl_2 в *транс*-конфигурации.

Исследование фотофизических и вольтамметрических свойств кремнийорганических фталоцианинов, содержащих группировки $\text{OSi}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$ и $\text{OSiBu}_2(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})$, показало,⁷⁶ что они обладают максимальным значением первого окислительного потенциала, что обусловлено наибольшими стерическими затруднениями в их молекулах. В то же время величина первого восстановительного потенциала очень мало зависит от их пространственной структуры.

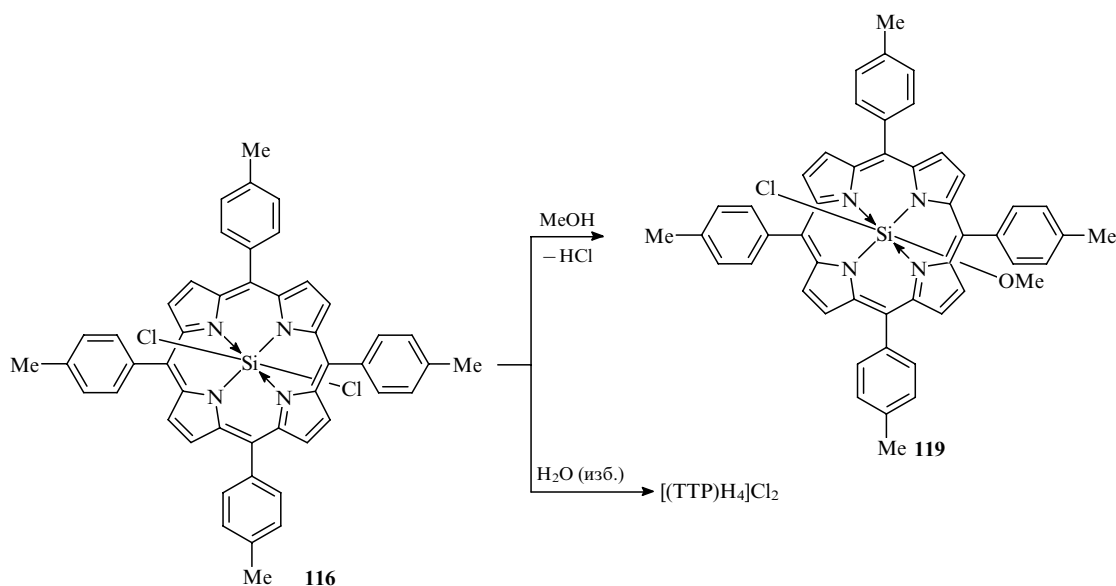
3. Химические свойства

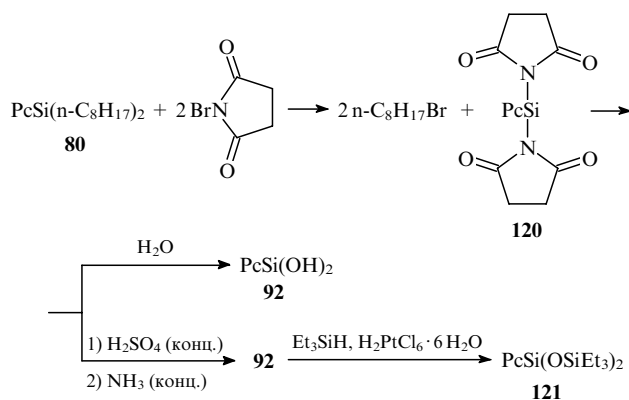
Как ни удивительно, к химическим свойствам внутрикомплексных кремнийорганических производных азотсодержащих гетероциклов исследователи проявили незначительный интерес, обратив основное внимание на их синтез, молекулярную структуру и стереоэлектронное строение. Работы, посвященные реакционной способности таких соединений, были сосредоточены в основном на изучении расщепления связей $\text{Si}-\text{C}$ и $\text{Si}-\text{X}$ в кремнийорганических комплексах порфиринов и фталоцианинов (реакций гидролиза, алколиза и галогенолиза).

Кремнийорганический комплекс порфирина **116**, содержащий центральную группу SiCl_2 , реагирует с протонными растворителями.¹⁰⁴ При его обработке метанолом лишь один атом хлора замещается на метоксигруппу и образуется $(\text{TTP})\text{Si}(\text{OMe})\text{Cl}$ (**119**) (схема 5). При гидролизе соединение **116** теряет центральный атом кремния.

При взаимодействии фталоцианино- λ^6 -силикония **80**, содержащего две октильные группы, с избытком *N*-бромсукцинимидом в бензоле (20°C) цвет реакционной смеси постепенно изменяется от темно-зеленого к насыщенному сине-фиолетовому.⁷⁸ По данным ГЖХ, реакция завершается за 2 часа образованием 1-бромоктана (выход 60%). В результате расщепляются обе связи $\text{Si}-\text{C}$. Сине-фиолетовый осадок после промывки водой, метанолом и диэтиловым эфиром оказался дигидроксипроизводным $\text{PcSi}(\text{OH})_2$ (**92**). После обработки интермедиата **120** конц. H_2SO_4 , NH_4OH , а затем Et_3SiH в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выделен фталоцианин $\text{PcSi}(\text{OSiEt}_3)_2$ (**121**). Последний, очевидно, является продуктом реакции Et_3SiH с диолом **92**.

Схема 5

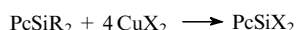




Связи Si—C в производных фталоцианино-λ⁶-силикония **76–80** расщепляются галогенами или монохлоридом иода уже при комнатной температуре.⁷⁸ При этом связь Si—C(Octyl) в соединении **80** расщепляется под действием брома легче, чем под действием хлора или иода. Реакционная способность связи Si—Ar в кремнийорганических комплексах фталоцианина **76–80** зависит от природы ароматического заместителя и уменьшается в ряду: 4-MeOC₆H₄ > 4-MeC₆H₄ > Ph >> 3-CF₃C₆H₄.

Расщепление связей Si—C(Alk) и Si—C(Ar) хлоридом иода протекает по-разному. В первом случае образуется смесь хлоралкана и иодалкана, а во втором — арилиодид.⁷⁸ Связь Si—C(Alk) в производных фталоцианино-λ⁶-силикония расщепляется труднее, чем связь Si—C(Ar). В результате разрыва связи Si—C(Alk) под действием галогена генерируются алкильные радикалы, тогда как расщепление связи Si—C(Ar) протекает по обычному механизму электрофильного замещения.

Связи Si—C в кремнийорганических комплексах **Рс 76–80** расщепляются в реакциях с CuCl₂ или CuBr₂ (ТГФ, 50°C) с образованием связи Si—X (X = Cl, Br).⁷⁸



76–80

X = Cl, Br.

Кремнийорганические комплексы фталоцианина **78** и **80** не реагируют с пербензойной кислотой.⁷⁸ Авторы объяснили этот факт высокой стабильностью данных комплексов с гексакоординированным атомом кремния вследствие жесткости макроциклического кольца.

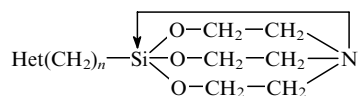
Особое внимание в литературе уделено кремнефталоцианиновым полисилоксанам.^{100, 115–117} Эти полимеры рассматривают как предшественники электропроводящих полимеров. Подробно изучены возможности их радиационного синтеза,¹⁰⁰ способность к образованию жидких кристаллов,¹¹⁶ темновая электропроводность, электрохимические свойства, а также проводимость микроволнового излучения.

Исследования химических свойств соединений гексакоординированного кремния дают ценную информацию о механизмах разрыва и образования связей Si—C и Si—X. Полученные данные могут помочь определить направление аналогичных реакций и в случае кремнийорганических комплексов Si(VI) более простой структуры.

III. Силатранильные производные азотсодержащих гетероциклов

1. Методы синтеза

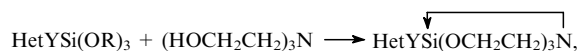
Первые представители силатранильных производных азотсодержащих гетероциклов — 1-(гетерилалкил)силатраны общей формулы



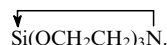
(n = 0–3)

были впервые синтезированы в 1970-х годах.^{118–124} С 1993 г. авторами настоящего обзора начали проводиться систематические исследования таких соединений.^{36–40}

Наиболее широко используемым методом синтеза 1-(гетерилалкил)силатранов является реакция перегетерификации соответствующих (гетерилалкил)триалкоксиланов под действием трис(2-гидроксиэтил)амин (ТЕА):^{5, 8, 10, 13, 15}

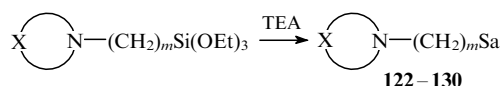


где Het — гетероциклический фрагмент, Y — углеводородный мостик (CH₂)_n (n = 0–3) или гетероатом (S, O, N), связывающий гетероцикл с атомом кремния силатранильной группы (Sa)



Реакцию проводят в присутствии основного катализатора (AlkONa, KOH и др.) или в его отсутствие и чаще всего с отгонкой образующегося спирта.

Этим методом впервые получены 1-[(N-азациклоалкил)-алкил]силатраны **122–130** (выходы 70–79%), в которых атом Si и атом N гетероцикла связаны одной, двумя или тремя метиленовыми группами. Процесс осуществляют в хлороформе, бензоле или о-ксилоле^{118–121} в отсутствие катализатора.

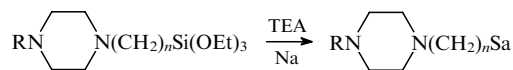


122–130

X = (CH₂)_n (n = 2 (**122**), 4 (**123**, **124**), 5 (**125**, **126**), 6 (**127**, **128**)), (CH₂)₂O(CH₂)₂ (**129**, **130**); m = 1 (**123**, **125**, **127**, **129**), 2 (**122**), 3 (**124**, **126**, **128**, **130**).

Следует отметить, что (N-пирролидинометил)- (**123**) и (N-пиперидинометил)силатраны (**125**) с n = 1 имеют температуру плавления выше, чем их гомологи с n = 3 (соединения **124** и **126** соответственно).¹²⁰ Однако низкоплавкие (N-пергидроазепиноалкил)силатраны (**127**, **128**) этой закономерности не подчиняются.

1-(N-Пиперазиноалкил)силатраны и их N'-производные (**131–135**) синтезированы взаимодействием соответствующих (N-пиперазиноалкил)триэтоксисиланов с трис(2-гидроксиэтил)амином в кипящем ксилоле в присутствии каталитических количеств металлического натрия.¹²²

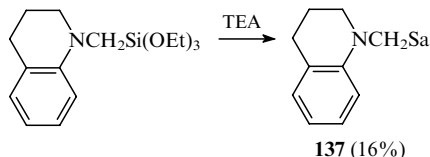


131–135 (75–90%)

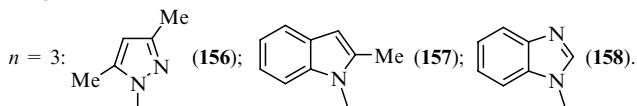
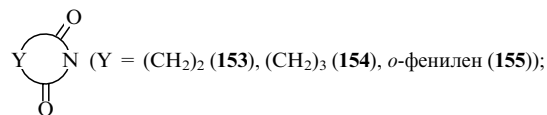
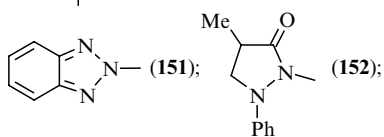
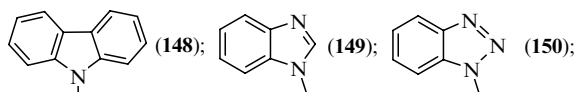
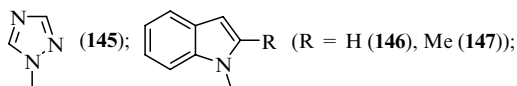
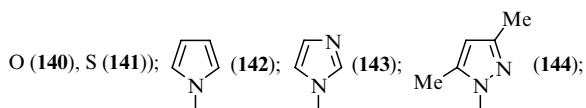
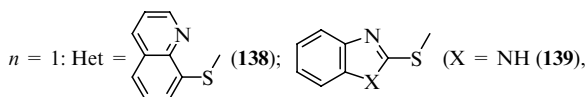
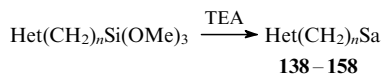
n = 1: R = H (**131**), Me (**132**); n = 3: R = H (**133**), Me (**134**), Ph (**135**).

Этим же путем *N,N'*-бис[(триэтоксисилил)пропил]пиперазин превращен в 1,4-бис(3-силатранилпропил)пиперазин (**136**) (выход 40%).¹²²

При нагревании тетрагидрохинолина с (хлорметил)-триэтоксисилоном в ксилоле с последующей переэтерификацией образовавшегося *N*-(триэтоксисилилметил)тетрагидрохинолина трис(2-гидроксиэтил)амином с небольшим выходом образуется 1-(*N*-тетрагидрохинолинометил)силатран (**137**).^{123, 124}

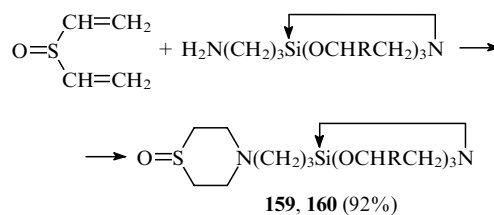


Переэтерификацией соответствующих (8-хинолилтиометил)-, (2-гетерилтиометил)- и (*N*-гетерилалкил)триметоксисилонов трис(2-гидроксиэтил)амином в отсутствие растворителя и катализатора синтезированы 1-(8-хинолилтиометил)- (**138**), 1-(2-гетерилтиометил)- (**139–141**) и 1-(*N*-гетерилалкил)силатраны (**142–158**) (выходы 73–92%) (см.^{37, 39, 40, 125}).



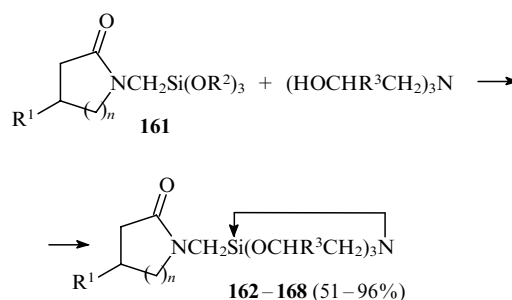
Реакция 4-(3-триэтоксисилилпропил)тиоморфин-1-оксида с трис(2-гидроксиэтил)амином в присутствии каталитических количеств насыщенного раствора метилата натрия в метаноле приводит к 4-[3-(1-силатранил)пропил]тиоморфин-1-оксиду (**159**) с выходом 40%.¹²⁶ Взаимодействием 1-(3-аминопропил)силатрана и его 3,7,10-триметилзамещенного аналога с дивинилсульфоксидом в спиртовой среде при

45–65°C синтезированы *N*-[3-(1-силатранил)пропил]производные тиоморфин-1-оксида **159**, **160**.¹²⁷



R = H (**159**), Me (**160**).

N-(Триалкоксисилилметил)лактамы **161** реагируют с трис(2-гидроксиэтил)- или трис(2-гидроксипропил)аминами в кипящем ксилоле в присутствии KOH с образованием соответствующих *N*-(силатранилметил)лактамов **162–168**.¹²⁸



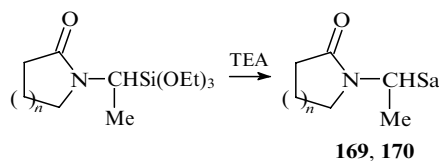
R¹ = R³ = H: $n = 1$ (**162**), 2 (**163**), 3 (**164**);

R¹ = H, R³ = Me: $n = 1$ (**165**), 2 (**166**), 3 (**167**);

R¹ = Ph, R³ = H, $n = 1$ (**168**); R² = Me, Et.

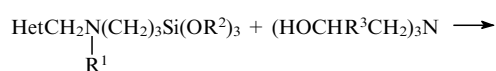
Такие силатраниллактамы удалось также получить одностадийным методом — взаимодействием *N*-(триметилсилил)лактамов с триметокси(хлорметил)сианом и трис(2-гидроксиэтил)амином без промежуточного выделения *N*-(триметоксисилил)метильных производных (выходы 30–63%).¹²⁸

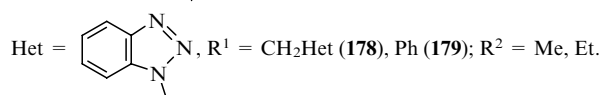
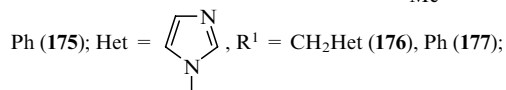
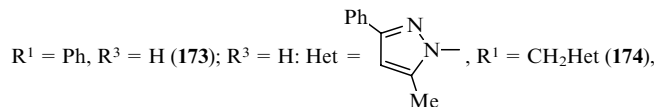
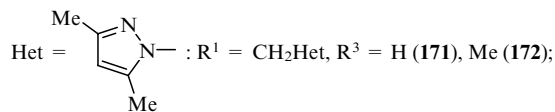
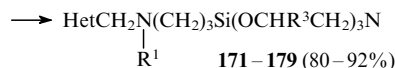
Переэтерификацией *N*-(триэтоксисилилэтил)лактамов трис(2-гидроксиэтил)амином в кипящем ксилоле в отсутствие катализатора синтезированы 1-[1-(2-оксопергидроазепино)этил]- (**169**) и 1-[1-(2-оксопирролидино)этил]силатраны (**170**).^{129, 130}



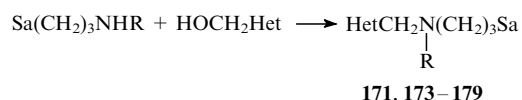
$n = 1$ (**169**), 3 (**170**).

Реакция переэтерификации *N*-(триалкоксисилилпропил)амино)метилпроизводных имидазола, 3,5-диметилпиразола, 5-метил-3-фенилпиразола и бензотриазола под действием трис(2-гидроксиэтил)амин или трис(2-гидроксипропил)амин использована для синтеза соответствующих производных силатрана **171–179**.¹³¹

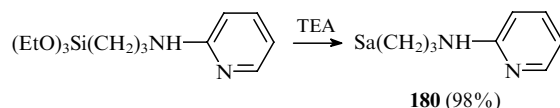




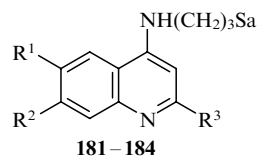
Другой путь синтеза соединений **171**, **173**–**179** основан на ангидроконденсации соответствующих 1-(3-аминопропил)-силатранов с 1-гидроксиметилзамещенными 3,5-диметилпиразолом, 5-метил-3-фенилпиразолом, имидазолом, бензотриазолом в дихлоране при комнатной температуре.¹³²



Конденсацией (3-аминопропил)триэтоксисилана с 2-аминопиридином был получен 2-[3-(триэтоксисил)пропил]-аминопиридин, который далее реакцией перэтерификации превращен в 2-[3-(1-силатранил)пропил]аминопиридин (180).¹³³

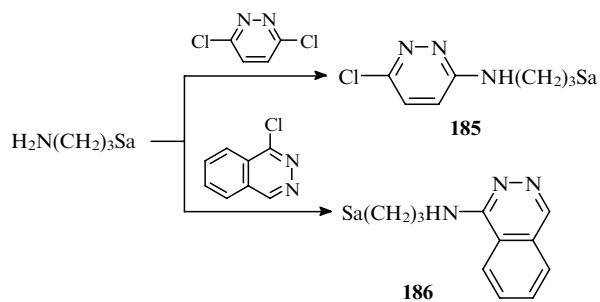


1-(Хинолиламиноалкил)силатраны **181–184** синтезированы двумя путями: перэтерификацией 4-[3-(триэтоксисилил)пропил]аминохинолинов под действием трис(2-гидроксипропил)амина или нагреванием 4-хлорхинолина с 1-(3-аминопропил)силатраном в диглиме (выходы 51–65%).¹²⁴

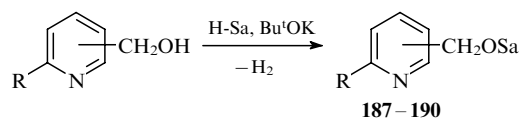


$R^1 = R^2 = R^3 = H$ (**181**); $R^2 = R^3 = H, R^1 = Me$ (**182**);
 $R^1 = R^3 = H, R^2 = Cl$ (**183**); $R^1 = H, R^2 = Cl, R^3 = Me$ (**184**).

При нагревании соответствующих 3-(*N*-гетериламино)пропил]триэтоксисиланов с трис(2-гидроксиэтил)амином в бензоле или ксилоле образуются 1-{3-[(6-хлорпиридазин-3-ил)амино]пропил}- (**185**) и 1-{3-[(фталазин-1-ил)амино]пропил}силатраны (**186**).¹²¹ Их низкие выходы (20–30%) авторы объяснили тем, что синтез проводился без выделения из реакционной смеси соответствующих триэтоксипроизводных. Выходы соединений **185** и **186** не удалось повысить и при их получении реакцией 1-(3-аминопропил)силатрана с 3,6-дихлорпиридазином или 1-хлорфталазином в присутствии K_2CO_3 :

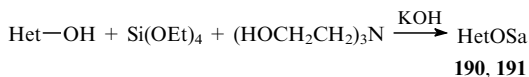


Силатраны **187–191**, содержащие пиридилокси- или пиридилметоксигруппу, могут быть получены двумя методами.^{134, 135} Так, дегидроконденсацией изомерных пиридилметанолов с 1-гидросилатраном в ксилоле при 130°C в присутствии 5 мол.% Bu^tOK синтезированы 1-(пиридилметокси)силатраны **187–190** (выходы 44–56%). (Следует отметить, что такие основания, как NaOH, KOH и NaOEt, эту реакцию не катализуют.)



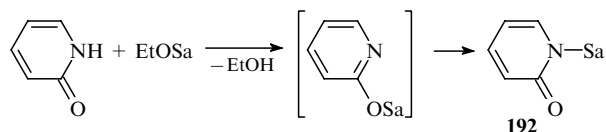
R = H: 2-пиридил (**187**), 3-пиридил (**188**), 4-пиридил (**189**);
R = Me, 2-пиридил (**190**).

Более эффективный метод синтеза 1-(6-метилпиридин-2-илметокси)- (**190**) и 1-(3-пиридилокси)силатранов (**191**) основан на взаимодействии гидрокси(метил)пиридинов с тетраэтоксисиланом и трис(2-гидроксиэтил)амином в ксилоле в присутствии 3.5 мол.% КОН с отгонкой образующегося этанола.¹³⁵

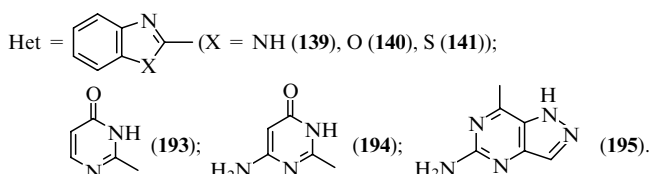
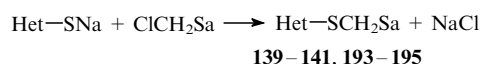


Нет — 6-метилпиридин-2-илметил (190), 3-пиридил (191).

Необычно протекает переэтерификация 1-этоксисилатрана под действием 2-гидроксипиридина, приводящая к 1-силатранил-2-пиридону (**192**).¹³⁶ Это соединение является первым представителем силатранов, содержащим аксиальный фрагмент N→Si—N, а механизм его образования — первым примером силатранотропной перегруппировки.

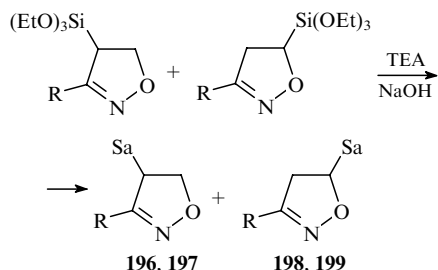


Взаимодействием *S*-натриевых производных гетарентиолов с 1-(хлорметил)силатраном в ДМФА с выходом 60–85% получены (4-гидроксипиримидин-2-ил)тиометил- (**193**), (6-амино-4-гидроксипиримидин-2-ил)тиометил- (**194**), (2-аминопурин-6-ил)тиометилсилатраны (**195**), а также 2-(1-силатрианилметилтиол)бензимидазол (**139**), -бензоксазол (**140**) и -бензотиазол (**141**).¹³⁷



Гетарентиолаты натрия по своей реакционной способности в реакции с 1-(хлорметил)силатраном занимают промежуточное положение между EtSNa и Et₂NCS₂Na.

Взаимодействие смеси 3-замещенных 4(5)-(триэтоксисил)-2-изоксазолинов с трис(2-гидроксиэтил)амином в кипящем толуоле в присутствии NaOH в качестве катализатора приводит к соответствующим силатранам **196–199** с выходами ~70%.^{138, 139} Соединения **196, 197** выделяют перекристаллизацией из хлороформа.



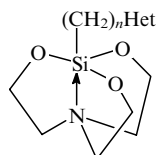
R = Me (**196, 198**), Ph (**197, 199**).

2. Исследование молекулярной и электронной структуры

а. Метод рентгеновской дифракции

Молекулярная структура силатранильных производных азотсодержащих гетероциклов, в которых группы Het и Sa связаны мостиком (CH₂)_n (n = 1, 3) или непосредственно, детально изучены методом рентгеновской дифракции.^{11, 12, 15, 18, 22}

Данные многочисленных рентгеноструктурных исследований таких соединений свидетельствуют, что силатрановый остов имеет искаженную тригонально-бипирамидальную структуру с почти экваториальным расположением трех атомов кислорода и аксиально локализованными атомами N и C заместителя (CH₂)_nHet при атоме кремния.



Угол N→Si—C составляет 174–179°, т.е. близок к линейному в идеальной ТБП (180°). Валентные углы O—Si—O и O—Si—C находятся в пределах 119.0–119.2 и 95.0–95.8°

соответственно. Смещение (ΔSi) атома кремния из экваториальной плоскости трех атомов кислорода в сторону заместителя (CH₂)_nHet составляет 0.11–0.18 Å. Средняя длина экваториальных связей Si—O (1.66–1.67 Å) больше, чем в органилтриалкоксисиланах, содержащих тетраэдрический атом кремния (например, в молекуле MeSi(OMe)₃ она равна 1.63 Å).¹⁴⁰ В кристаллическом состоянии длина дативной связи N→Si в силатранах обычно находится в пределах 1.965–2.24 Å, что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кремния и азота (3.65 Å).

Межатомное расстояние N→Si в силатранах Het(CH₂)_nSa находится в довольно узком интервале (2.09–2.15 Å) и является линейной функцией от величины индуктивной константы σ* заместителя Het.²⁹ В этом же пределе находится длина связи N→Si в молекулах HetSa — 2.12 Å. Длина связи Si—C в этих молекулах (1.89–1.94 Å) значительно больше, чем в соединениях тетракоординированного кремния и в силатранах, содержащих у атома кремния насыщенный или ненасыщенный заместитель из двух атомов углерода (1.77–1.78 Å).¹⁴¹ Поскольку длины трансаннулярной связи N→Si и связи Si—C в молекулах Het(CH₂)_nSa близки, следует признать, что независимо от природы заместителя Het одинаково влияет на структуру аксиального фрагмента N→Si—C.

Основные геометрические параметры силатранильных производных азотсодержащих гетероциклов приведены в табл. 4.

Длина трансаннулярной связи N→Si в молекулах N-(1-силатранилалкил)пиразолов Het(CH₂)_nSa при n = 1 (соединение **144**) на 0.036 Å короче, чем при n = 3 (**156**). Связь Si—C при n = 1 (соединение **144**), напротив, на 0.026 Å длиннее, чем при n = 3 (**156**). Это вызвано уменьшением индуктивного влияния заместителя Het на группу Sa при увеличении числа разделяющих их метиленовых групп.¹⁴⁶

В молекуле 8-(1-силатранилметилтио)хинолина (**138**) связь S—CH₂ находится в почти идеальном скрещенном положении по отношению к силатрановому фрагменту, торсионный угол SCSiO равен 179° (см.⁴⁰). Кроме того, близка к идеальной *транс*-конфигурация мостика SiCSC (торсионный угол равен 178°). Плоскость мостика находится практически в одной плоскости с хинолиновым циклом (угол CCCC равен 3°).

В 1-(2-бензотиазолилтиометил)силатране (**141**)¹⁴² длины связей силатранильной группы, за исключением связей Si—C, близки к стандартным значениям для молекул XCH₂Sa.¹⁵³ Как и в других силатранах этого типа, экзоциклическая связь Si—C удлинена (1.912 Å).¹⁴¹ Геометрические параметры три-

Таблица 4. Геометрические параметры молекул Het(CH₂)_nSa (n = 0, 1, 3).

Соединение	Длина связи, Å			Валентный угол, град			ΔSi, Å	Ссылки
	N→Si	Si—C	Si—O	C—Si—N	C—Si—O	O—Si—O		
138	2.111	1.893	1.667	175.0	95.8	119.0	0.169	40
141	2.100	1.912	1.663	176.7	95.2	119.2	—	142
142	2.089	1.902	1.665	177.9	95.4	119.1	0.16	143, 144
143	2.088	1.898	1.664	176.1	95.6	119.2	0.15	145
144	2.118	1.913	1.663	178.0	—	—	—	146
145	2.095	1.906	1.661	177.4	95.2	119.2	0.15	147
146	2.11	1.910	1.657	176.8	95.2	119.2	0.11–0.12	144, 148
148	2.097	1.897	1.664	177.8	95.4	119.1	0.16	144, 149
149	2.088	1.909	1.667	177.2	95.2	119.2	—	150
151	2.089	1.908	1.658	176.2	95.0	119.2	0.14	151, 152
156	2.154	1.887	1.664	179.7	—	—	—	146
170	2.122	1.909	1.665	177.3	—	—	0.176	129
196	2.119	1.920	1.644	177.5	—	119.0	0.170	139
197	2.118	1.897	1.657	176.1	—	119.0	0.168	139

гонально-бипирамидального координационного окружения атома Si аналогичны установленным для молекулы **138**.⁴⁰ Ориентация плоского бензотиазолилметильного заместителя в соединении **141** — скрещенная относительно связей Si—O и также подобна наблюдаемой в молекуле **138**. Полный разностный синтез Фурье указывает, что на линии трансаннулярной связи N→Si на расстоянии 0.65 Å от атома N наблюдается отчетливый пик электронной плотности высотой 0.25 е·Å⁻³. В кристаллах 1-галогенсилатранов XSa (X = F, Cl) этот пик делокализованной электронной плотности, отражающий силу донорно-акцепторного взаимодействия N→Si, находится примерно на том же расстоянии от атома азота.¹⁵⁴

Примечательно, что все межуглеродные связи в пиррольном цикле молекулы *N*-(1-силатранилметил)пиррола (**142**) (особенно связь C(3)—C(4)) выравнены и по длине короче, чем в самом пирроле и *N*-метилпирроле, а также в молекулах *N*-(1-силатранилметил)индола (**146**) и -карбазола (**148**).^{143, 144, 148, 149} В то же время связи N—C (1.37 Å) примерно такие же, как в пирроле и *N*-метилпирроле. Различие длин связей C(3)—C(4) и C(2)=C(3), C(4)=C(5) в молекуле **142** по сравнению с таковыми в пирроле и *N*-метилпирроле можно рассматривать как меру делокализации электронной плотности в пиррольном цикле. На выравненность всех связей в пиррольном кольце *N*-(1-силатранилметил)пиррола (**142**) указывают также одинаковые величины валентных углов в пиррольном цикле (~108°). Все эти данные свидетельствуют о том, что пиррольный цикл в молекуле **142** более ароматичен, чем в пирроле и *N*-метилпирроле, что позволяет сравнить соединение **142** с анионом цикlopentadiена, а не 1-азациклопентадиена. Это подтверждают и квантово-химические расчеты.¹⁵⁵

При переходе от *N*-(1-силатранилметил)пиррола (**142**) к *N*-(1-силатранилметил)индолу (**146**) и -карбазолу (**148**) исчезает выравнивание длин связей в пиррольном гетероцикле, что указывает на меньшую ароматичность пиррольного фрагмента в этих молекулах. Напротив, средняя длина связей между атомами углерода бензольных колец в соединениях **146** и **148** (1.390 (α), 1.386 (β) и 1.390, 1.393 Å соответственно),[†] меньше, чем в бензоле. Это указывает на то, что введение *N*-силатранилметильной группы к атому азота индола и карбазола повышает ароматический характер бензольных колец.^{148, 149}

6. Другие физико-химические методы

Наличие внутримолекулярной связи N→Si в *N*-(1-силатранилалкил)азациклоалканах **123–128** подтверждается и спектрами ЯМР ¹H.¹²⁰ Об этом свидетельствуют более низкие значения химических сдвигов протонов группы SiCH₂ в соединениях с *m* = 1 (**123**, **125**, **127**) и с *m* = 3 (**124**, **126**, **128**) по сравнению с исходными триалкоксисилильными производными. Разница между химическими сдвигами протонов групп NCH₂ и CH₂O в спектрах производных **123–128** практически не зависит от размера гетероцикла — она почти постоянна и в среднем составляет 0.97 м.д. Это указывает на передачу электронного влияния заместителя (CH₂)_{*n*}N на всю силатранильную группировку, т.е. изменение электронного состояния происходит как у атома Si, так и у атома N. Степень (*p*–*d*)σ-взаимодействия во фрагменте N→Si—C, судя по изменению разницы химических сдвигов Δδ(SiCH₂)

и Δδ(NCH₂) в спектрах соединений (CH₂)_{*n*}NCH₂Si.(OCH₂CH₂)₃N (**123**, **125**, **127**) и (CH₂)_{*n*}NCH₂Si(OR)₃, увеличивается с ростом отрицательного индуктивного эффекта группы (CH₂)_{*n*}NCH₂.

Изменение химических сдвигов экзоциклических протонов NCH₂ гетероциклических фрагментов (CH₂)_{*n*}N производных силатрана **123**, **125** и **127** в спектрах ЯМР подтверждает, что основность эндоциклического атома азота увеличивается с изменением *n* в ряду 5 < 4 < 6. При этом основность атома азота гетероцикла возрастает при переходе от (CH₂)_{*n*}NCH₂Si(OR)₃ к (CH₂)_{*n*}NCH₂Si.(OCH₂CH₂)₃N.¹²⁰

Химические сдвиги протонов в спектрах ЯМР ¹H растворов 1-[(*N*-азациклоалкил)метил]силатранов (CH₂)_{*n*}NCH₂Са (*n* = 4–6) (**123**, **125**, **127**) зависят от природы растворителя.¹²⁰ При переходе от CCl₄ к DCCl₃ образуются водородные связи типа ODCCl₃ и NDCCl₃, причем последняя прочнее. Это подтверждается также сдвигами частот Δν(C—D...N) и Δν(C—D...O) DCCl₃ в ИК-спектрах растворов соединений **123**, **125**, **127** (~70 и 10 см⁻¹ соответственно). Предположение об образовании водородной связи между молекулами хлороформа и силатранов, атомы кислорода которых выступают в качестве донорных центров, согласуется с увеличением дипольных моментов алкил-, алкокси- и арилоксисилатранов в хлороформе¹⁵⁶ по сравнению со значениями в этилацетате или бензоле. 1-[(*N*-Азациклоалкил)метил]силатраны **123**, **125**, **127** образуют с донорами протонов сильную водородную связь посредством атома азота гетероцикла. В то же время водородная связь между атомом D хлороформа и атомом азота силатранового цикла не осуществляется из-за недоступности электронной пары атома азота, вовлеченного в трансаннулярное взаимодействие с атомом кремния.

Спектры ЯМР ¹H *N*-(1-силатранилметил)лактамов кроме сигналов протонов лактамных циклов и группы Si(OCH₂CH₂)₃N содержат синглетные сигналы метиленовых протонов фрагмента NCH₂Si в области δ = 2.39–2.98 м.д.¹²⁸

В спектрах ЯМР ¹H незамещенных (**187–189**) и 6-метилпроизводного (**190**) пиридилметоксисилатранов сигналы протонов экзоциклической группы CH₂ смещены в слабое поле по сравнению с соответствующими сигналами в спектрах исходных пиридилметанолов. Это обусловлено взаимодействием атома кислорода с атомом кремния силатранильной группы.¹³⁴

В спектрах ЯМР ¹⁵N *N*-(1-силатранилметил)производных имидазола (**143**), 3,5-диметилпиразола (**144**), 1,2,4-триазола (**145**), 2-метилиндола (**147**), бензимидазола (**149**) и фталимида (**155**) влияние группы CH₂Са мало сказывается на величине химических сдвигов ядер атома азота гетероцикла по сравнению с соответствующими *N*-метилазолами.¹⁵⁷ С увеличением электроакцепторного эффекта гетероцикла (зависящего от числа, расположения и характера связывания эндоциклических атомов азота) увеличиваются экранирование ядра ²⁹Si и дезэкранирование ядра ¹⁵N в силатрановом остове. Такие зависимости δ(¹⁵N) и δ(²⁹Si) характерны для Si-замещенных силатранов XCH₂Са.¹⁵

Сравнение спектров ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁵N 1- и 2-замещенных (триметоксисилилметил)бензотриазола и 1- (**150**) и 2-(1-силатранилметил)бензотриазола (**151**) свидетельствует о том, что природа кремнийорганического заместителя мало влияет на электронную плотность всех атомов азота, но значительно зависит от его положения (1 или 2). Различие химических сдвигов 1- (**150**) и 2-изомеров (**151**) в спектрах ЯМР ¹⁵N составляет более 100 м.д.^{152, 158}

ИК-Спектроскопия часто используется для подтверждения строения силатранильных производных азотсодержащих гетероциклов. Колебаниям силатранового остова в ИК-спектрах соединений Het(CH₂)_{*n*}Са соответствуют сле-

[†] Элементарная ячейка монокристалла *N*-(1-силатранилметил)индола (**146**) содержит 4 пары кристаллографически независимых молекул α- и β-модификаций, в случае *N*-(1-силатранилметил)-карбазола (**148**) приведено значение средней длины связей для каждого из бензольных колец карбазольного цикла.

дующие полосы поглощения (ν): 340–390 ($\text{N} \rightarrow \text{Si}$), 730–790 cm^{-1} — маятниковые колебания группы CH_2 , 2870–3000 cm^{-1} — валентные колебания CH_2 , 1020–1250 cm^{-1} — асимметричные валентные колебания NC_3 , 750–820, 1040–1180 и 1270–1280 cm^{-1} — скелетные колебания группы $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ с преимущественным вкладом колебаний связей $\text{C}-\text{O}$ и $\text{Si}-\text{C}$.¹⁵⁹ Поглощения колебаний связи $\text{Si}-\text{C}$ типичны для большинства силатранов. Они смещены в низкочастотную область по сравнению с соответствующими сигналами соединений тетракоординированного атома кремния. Батохромный сдвиг указывает на повышенный положительный заряд на атоме кремния и поляризацию связи $\text{Si}-\text{C}$. Скелетным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{C})$ соответствуют полосы в области 1020, 940, 1050 cm^{-1} . Последние две полосы обычно дублетные.

Методами УФ- и ИК-спектроскопии оценено взаимное влияние кремнийорганического заместителя и гетероциклического фрагмента на экзоциклический атом серы в (1-силатранилметилтио)производных хинолина **138**, бензоксазола **140** и бензотиазола **141**, содержащих группу SCH_2-Sa в положении 8, 2 и 2 гетероцикла соответственно.¹⁶⁰ В ИК-спектрах этих соединений полосы поглощения силатранового остова не зависят от природы гетероцикла. В УФ-спектрах соединений **138**, **140** и **141** наблюдается значительный батохромный сдвиг полос гетероциклического кольца (хинолина, бензоксазола и бензотиазола) по сравнению со спектрами поглощения их аналогов, в которых заместитель содержит тетракоординированный атом кремния. Этот сдвиг обусловлен высоким электронодонорным индуктивным эффектом силатранилметильной группы с пентакоординированным атомом кремния.

1- (**150**) и 2-(1-Силатранилметил)бензотриазолы (**151**) различаются как по числу полос в УФ спектрах, так и по их интенсивности.^{152, 161} В УФ-спектрах раствора **150** (бензойная структура) в MeCN наблюдается два максимума поглощения в областях 270–290 и 250–270 нм. Их положение совпадает с максимумами в спектрах незамещенного и 1-метилзамещенного бензотриазолов. В УФ-спектре раствора соединения **151** (хиноидная структура) имеется лишь один максимум в области 270–285 нм, как и в УФ-спектрах незамещенного, 2-метильного и 2-натриевого производных бензотриазола.^{152, 161} Бензойная и хиноидная структуры бензотриазолов **150**, **151** проявляются и в их ИК-спектрах. В спектрах 1-замещенного бензотриазола **150** наблюдаются частоты, характеризующие колебания кольца, при 665–670, 1565–1590, 1614–1616 cm^{-1} , а в спектрах 2-замещенного бензотриазола **151** — при 620–630, 1567–1569 cm^{-1} . ИК-Спектры поглощения заместителя $\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ в соединениях **150**, **151** практически не зависят от его положения (1 или 2).

В ИК-спектре соединений $\text{O}=\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\cdot\text{Si}(\text{OCH}_2\text{RCH}_2)_3\text{N}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) (**159** и **160**) интенсивные полосы в областях 830 и 1035–1130 cm^{-1} относятся к группировкам $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$. В этом интервале (1040–1060 cm^{-1}) также находятся интенсивные полосы $\text{S}=\text{O}$. В области 489 cm^{-1} проявляются частоты деформационных колебаний группы $\text{S}=\text{O}$ средней интенсивности. Полосы при 570–580 cm^{-1} отвечают деформационным колебаниям силатранового скелета.¹²⁷

В ИК-спектрах N -(1-силатранилметил)лактамов (**162**–**167**)¹²⁸ в отличие от соответствующих N -(триалкоксил) и N -(триметилсил)метилпроизводных поглощение карбонильной группы смещено в длинноволновую область на 20–40 cm^{-1} . Этот эффект усиливается при наличии в силатранильной группировке трех метильных групп в положениях 3, 7 и 10. Так, для замещенных силатранов в спектрах соединений **165**–**167** $\nu(\text{C}=\text{O})$ проявляется в области

1610 cm^{-1} , что на 25–80 cm^{-1} выше, чем для незамещенных аналогов. Отсутствие в ИК-спектрах N -(1-силатранилметил)лактамов полосы поглощения в области 1500–1520 cm^{-1} , характерной для Si -замещенных N -(диметилсил)метиллактамов с внутримолекулярной координацией $\text{O} \rightarrow \text{Si}$, подтверждает отсутствие данной координационной связи.

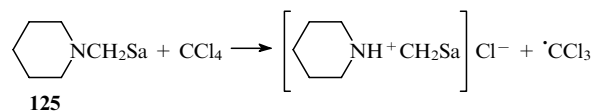
Высокие дипольные моменты (μ) силатранов (5–7 Д) указывают на то, что перенос заряда от атома азота к атому кремния составляет 0.1–0.3 е.^{5, 8} В соответствии с этим дипольные моменты соединений $(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{Si}\cdot(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ($n = 4-6$; $m = 1, 3$) (**123**–**128**) находятся в пределах $\mu = 5.0-5.6$ Д.¹²⁰ Эти значения на 3.2–3.4 Д превышают дипольные моменты соответствующих (N -азациклоалкил)триэтоксисиланов $(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OEt})_3$ ($n = 4-6$; $m = 1, 3$).

Дипольные моменты N -(1-силатранилметил)замещенных пиррола (**142**), индола (**146**), 2-метилиндола (**147**) и карбазола (**148**) зависят от строения гетероциклического заместителя.¹⁴⁴ Значения дипольных моментов силатранилметильных производных увеличиваются в ряду **148** < **146** < **147** < **142**, чего не наблюдается в случае N -(триметоксисил)метилзамещенных пиррола, индола и 2-метилиндола, а также самих гетероциклов (пиррола, индола, карбазола), 2-метилиндола и их N -метильных производных. Этот эффект, скорее всего, вызван спецификой электронного взаимодействия фрагментов Het и Sa в соединениях **142**, **146**–**148**. Нельзя, однако, исключить и особенности их пространственного строения в растворе.

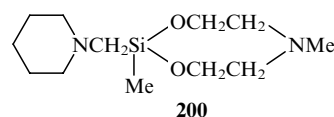
3. Химические свойства

Особый интерес своей специфической реакционной способностью вызывают 1-(N -гетерилметил)силатраны $\text{Het}(\text{CH}_2)_n\text{Sa}$, связь $\text{Si}-\text{C}$ в которых поляризована.

Например, в результате реакции 1-(пиперидинметил)-силатрана (**125**) с CCl_4 в бензоле уже при дневном освещении $((18-20) \cdot 10^3$ лк) получается соответствующий гидрохлорид.¹⁶² При этом атом водорода легко отщепляется от метиленовой группы, связанной с атомом кремния, с образованием хлороводорода, который присоединяется к другой молекуле **125**. Дальнейшая судьба радикалов $\text{Cl}_3\text{C}^\cdot$ и дегидрированного исходного силатрана, а также состав и строение образовавшихся полимерных продуктов и точный механизм этой реакции пока не установлены. Индукционный период этого фотохимического процесса составляет 0.2 ч.



Индукционный период аналогичной реакции с участием 5-метил-(N -пиперидинметил)-1-метилквазисилатрана (**200**)

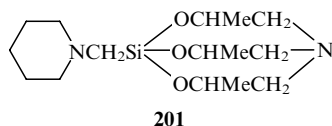


при той же освещенности равен 96 ч. Фотохимическая реакция CCl_4 с $(\text{CH}_2)_5\text{NCH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ или Et_3N при освещенности $(18-20) \cdot 10^3$ лк начинается лишь через 120 или 144 ч соответственно.

Основность атома азота в 1-(N -гетерилметил)силатранах $\text{Het}(\text{CH}_2)_n\text{Sa}$ значительно повышена по сравнению с $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ и алифатическими аминами. Это вызвано высоким электронодонорным эффектом группы CH_2Sa ^{29, 30}

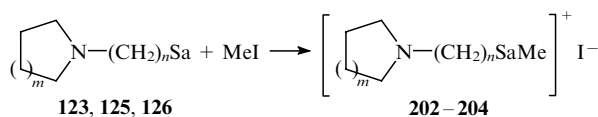
и эффектом π, σ -гиперконъюгации в фрагменте NCH_2Si .^{162–167}

В молекулах типа $\text{NCH}_2\text{Si}(\text{OR})_3$ наряду с электроно-донорным индуктивным эффектом группы $\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})_3$ проявляется эффект π, σ -взаимодействия, понижающий основность атома азота.^{168–170} О повышенной основности атома азота в фрагменте NCH_2Sa свидетельствует потенциал ионизации (7.46 эВ) неподеленной электронной пары атома азота в *N*-пиперидинометил-3,7,10-триметилсилатране (**201**),



что значительно меньше, чем в *N*-метилпиперидине (8.30 эВ).^{162, 168} Величины потенциала ионизации молекул $(\text{CH}_2)_5\text{NCH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ и $(\text{CH}_2)_5\text{NCH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ (**200**) также повышены (7.95 и 8.15 эВ соответственно). Константы равновесия комплексов фенола с $(\text{CH}_2)_5\text{NCH}_2\text{Si}(\text{OCHMeCH}_2)_3\text{N}$ ($1100 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$), $(\text{CH}_2)_5\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ ($110 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$), $(\text{CH}_2)_5\text{NCH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2 \cdot \text{NMe}$ (**200**) ($150 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$) и Et_3N ($52 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$) подтверждают этот эффект.^{162, 171} Следует отметить, что основность атома N в метилбис(1-силатранилметил)амине еще выше.

(Пирролидинометил)- (**123**) и (пиперидиноалкил)силатраны (**125**, **126**) при взаимодействии с раствором метилиодида в этаноле или толуоле образуют соответствующие иодметилаты **202–204** с температурами плавления выше 200°C .¹¹⁸

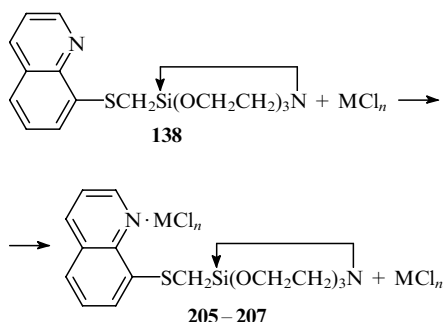


$m = 1, n = 1$ (**123**, **202**);

$m = 2; n = 1$ (**125**, **203**), 3 (**126**, **204**).

Аналогично реагируют с MeI силатранилалкилпроизводные тетрагидро-1,4-тиазин-1-оксида, образуя четвертичные аммониевые соли.¹²⁶

Реакция 1-(8-хинолилтиометил)силатрана (**138**) с хлоридами меди(II), цинка(II) и олова(IV) в хлороформе приводит к комплексам **205–207** состава 1 : 1.^{172, 173}

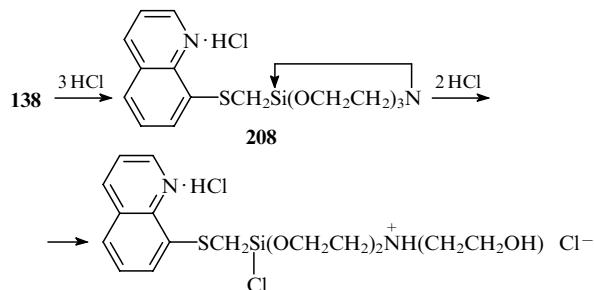


$\text{MCl}_n = \text{CuCl}_2$ (**205**), ZnCl_2 (**206**), SnCl_4 (**207**).

Комплекс силатрана **138** с SnCl_4 (**207**) содержит прочную донорно-акцепторную связь $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$. Комплекс с ZnCl_2 (**206**) имеет хелатное строение (атом цинка образует донорно-акцепторную связь с атомами азота и серы). Продукт взаимодействия соединения **138** с CuCl_2 — комплекс **205** — в растворе существует в виде комплексов двух типов: со связью

$\text{N} \rightarrow \text{Cu}$ и в виде хелата, в котором атом Cu координационно связан с атомами N и S.

1-(8-Хинолилтиометил)силатран (**138**) реагирует с эквивалентным количеством HCl в эфире с образованием гидрохлорида **208** состава 1 : 1. При избытке хлороводорода в группе Sa расщепляется одна эндоциклическая связь $\text{Si} - \text{O}$.^{172, 173}



Заметим, что в силатрановых производных азотсодержащих гетероциклов $\text{Het}(\text{CH}_2)_n\text{Sa}$ отрицательно заряженные атомы кислорода силатранового фрагмента обладают большей склонностью к образованию водородных связей, чем атом азота гетероцикла. В кристаллогидрате *N*-[1-(1-силатранил)этил]пирролидона (**169**) молекула воды связана водородными связями $\text{O} \cdots \text{HO}$ с атомом кислорода силатранильной группы.¹³⁰ К сожалению, образование водородных связей силатрановыми производными азотсодержащих гетероциклов почти не изучено.

* * *

Силатраны как соединения, обладающие клеточной структурой и содержащие микроэлемент — кремний, оказывают физиологическое действие на все живые организмы, которые находятся на разных этапах эволюционного развития (от микроорганизмов до человека).¹⁶ Биологическое действие силатранильных производных азотсодержащих гетероциклов обусловлено как наличием гетероциклической системы, так и присутствием гипервалентного атома кремния в соответствующем окружении. К сожалению, биологическая активность 1-(*N*-гетерилалкил)силатранов пока недостаточно изучена. Однако мы не сомневаемся, что в скором времени среди соединений этого типа будут найдены ценные лекарственные препараты и средства защиты сельскохозяйственных растений.

Литература

1. J.L.Gay-Lussac, L.J.Thenard. *Mem. Phys. Chim. Soc. d'Arcueil*, **2**, 317 (1809)
2. M.G.Voronkov. In *Organosilicon Chemistry*. (Ed. V.Bazhant). Butterworths, London, 1966. P. 35
3. M.G.Voronkov. *Pure Appl. Chem.*, **19**, 399 (1969)
4. М.Г.Воронков, Г.И.Зелчан, Э.Я.Лукевич. *Кремний и жизнь*. Зинатне, Рига, 1978
5. М.Г.Воронков, В.М.Дьяков. *Силатраны*. Наука, Новосибирск, 1978
6. M.G.Voronkov. *Top. Curr. Chem.*, **84**, 77 (1979)
7. В.Ф.Сидоркин, В.А.Пестунович, М.Г.Воронков. *Успехи химии*, **49**, 789 (1980)
8. M.G.Voronkov, V.M.Dyakov, S.V.Kirpichenko. *J. Organomet. Chem.*, **233**, 1 (1982)
9. S.N.Tandura, M.G.Voronkov, N.V.Alekseev. In *Structural Chemistry of Boron and Silicon*. (Topics in Current Chemistry. Vol. 131). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1986. P. 99
10. M.G.Voronkov, V.P.Baryshok, L.P.Petukhov, V.I.Raklin, R.G.Mirskov, V.A.Pestunovich. *J. Organomet. Chem.*, **358**, 39 (1988)

11. V.E.Shklover, Yu.T.Struchkov, M.G.Voronkov. *Main Group Met. Chem.*, **11**, 109 (1988)
12. В.Е.Шклов, Ю.Т.Стручков, М.Г.Воронков. *Успехи химии*, **58**, 353 (1989)
13. М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2664 (1991)
14. V.A.Pestunovich, V.F.Sidorkin, M.G.Voronkov. In *Progress in Organosilicon Chemistry*. (Eds B.Marciniec, J.Chojnowski). Gordon and Breach, New York, 1995. P. 9
15. V.Pestunovich, S.Kirpichenko, M.Voronkov. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds. Vol. 2*. (Eds Z.Rappoport, Y.Apeloig). Wiley, New York, 1998. P. 1447
16. М.Г.Воронков, В.П.Барышок. *Силатраны в медицине и сельском хозяйстве*. Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2005
17. P.Hencsei, L.Parkanyi. *Kém. Köz.*, **61**, 319 (1984); *Chem. Abstr.*, **103**, 105019 (1985)
18. Э.Я.Лукевич, О.А.Пудова, Р.Я.Стуркович. *Молекулярная структура кремнийорганических соединений*. Зинатне, Рига, 1988
19. C.Chuit, R.J.P.Corriu, C.Reye, J.C.Young. *Chem. Rev.*, **93**, 1371 (1993)
20. J.G.Verkaide. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 483 (1993)
21. J.G.Verkaide. *Coord. Chem. Rev.*, **137**, 233 (1994)
22. Э.Я.Лукевич, О.А.Пудова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1605 (1996)
23. Э.Я.Лукевич, А.Е.Пестунович. *Успехи химии*, **41**, 1994 (1972)
24. E.Lukevics, I.D.Segal. *Organomet. Chem. Rev.*, **69** (1988)
25. М.Г.Воронков, В.А.Пестунович, Ю.И.Бауков. *Металлоорг. химия*, **4**, 1210 (1991)
26. A.R.Katritzky, X.Lan, J.Z.Yang, O.V.Denisko. *Chem. Rev.*, **98**, 409 (1998)
27. D.Kost, I.Kalikhman. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds. Vol. 2*. (Eds Z.Rappoport, Y.Apeloig). Wiley, New York, 1998. P. 1339
28. В.И.Глухих, М.Г.Воронков, О.Г.Ярош, С.Н.Тандура, Н.В.Алексеев, Н.Ю.Хромова, Т.К.Гар. *Докл. АН СССР*, **258**, 387 (1981)
29. М.Г.Воронков, В.В.Беляева. *Журн. общ. химии*, **72**, 2012 (2002)
30. A.Daneshrad, C.Eaborn, D.R.M.Walton. *J. Organomet. Chem.*, **85**, 35 (1975)
31. M.G.Voronkov, L.I.Gubanova. *Main Group Met. Chem.*, **10**, 209 (1987)
32. В.В.Негребецкий, Ю.И.Бауков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1912 (1997)
33. R.Tacke, M.Pülm, B.Wagner. *Adv. Organomet. Chem.*, **44**, 221 (1999)
34. D.Kost, I.Kalikhman, S.Krivosos, R.Bertermann, C.Burschka, R.E.Neugebauer, M.Pülm, R.Willeke, R.Tacke. *Organometallics*, **19**, 1083 (2000)
35. R.Tacke, R.Bertermann, C.Burschka, S.Dragota, M.Penka, I.Richter. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14493 (2004)
36. О.М.Трофимова, Н.Ф.Чернов, М.Г.Воронков. *Успехи химии*, **68**, 318 (1999)
37. М.Г.Воронков, О.М.Трофимова, Ю.И.Болгова, Н.Ф.Чернов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1487 (2001)
38. М.Г.Воронков, О.М.Трофимова, Н.Ф.Чернов. В кн. *Успехи органического катализа и химии гетероциклов*. Химия, Москва, 2006. С. 110
39. М.Г.Воронков, Н.Ф.Чернов, О.М.Трофимова, Т.Н.Аксаментова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1965 (1993)
40. М.Г.Воронков, Н.Ф.Чернов, О.М.Трофимова, Ю.Э.Овчинников, Ю.Т.Стручков, Г.А.Гаврилова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 758 (1993)
41. М.Г.Воронков, Э.А.Зельбст, Ю.В.Каткевич, А.А.Кашаев, В.С.Фундаменский, Ю.И.Болгова, О.М.Трофимова, Н.Ф.Чернов, А.И.Албанов, Ю.И.Бауков, В.А.Пестунович. *Докл. АН*, **402**, 344 (2005)
42. Т.Н.Аксаментова, М.Г.Воронков, О.М.Трофимова, Н.Н.Чипанина, Ю.И.Болгова, Н.Ф.Чернов, Э.А.Зельбст, В.К.Турчанинов. *Журн. структ. химии*, **46**, 257 (2005)
43. M.G.Voronkov, O.M.Trofimova, N.F.Chernov, Yu.I.Bolgov, A.I.Albanov, N.N.Chipanina, E.A.Zelbst. *Heteroat. Chem.*, **17**, 567 (2006)
44. М.Г.Воронков, А.И.Албанов, Н.Ф.Чернов, О.М.Трофимова, Ю.И.Болгова, Л.В.Шерстянникова. *Журн. общ. химии*, **76**, 1948 (2006)
45. М.Г.Воронков, Э.А.Зельбст, А.А.Кашаев, Ю.В.Каткевич, В.С.Фундаменский, Ю.И.Болгова, О.М.Трофимова, А.И.Албанов, Н.Ф.Чернов, В.А.Пестунович. *Докл. АН*, **393**, 493 (2003)
46. С.А.Погожих, Ю.Э.Овчинников, Е.П.Крамарева, В.В.Негребецкий, А.Г.Шипов, А.И.Албанов, М.Г.Воронков, В.А.Пестунович, Ю.И.Бауков. *Журн. общ. химии*, **74**, 1617 (2004)
47. K.Hensen, G.Klebe. *J. Organomet. Chem.*, **209**, 17 (1981)
48. G.Klebe, D.T.Qui. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **40**, 476 (1984)
49. M.G.Voronkov, O.M.Trofimova, N.F.Chernov, A.I.Albanov, N.N.Chipanina, E.A.Grebneva. *Appl. Organomet. Chem.*, **19**, 538 (2005)
50. J.Wagler, D.Gerlach, G.Roewer. *Химия гетероцикл. соединений*, 1826 (2006)
51. D.Gerlach, E.Brendler, T.Heine, J.Wagler. *Organometallics*, **26**, 234 (2007)
52. R.Krebs, D.Schomburg, R.Schmutzler. *Z. Naturforsch., B*, **40**, 282 (1985)
53. G.Klebe, M.Nix, K.Hensen. *Chem. Ber.*, **117**, 797 (1984)
54. C.Jones, P.C.Junk, S.G.Leary, N.A.Smithies, J.W.Steed. *Inorg. Chem. Commun.*, **5**, 533 (2002)
55. T.van den Ancker, B.S.Jolly, M.F.Lappert, C.L.Raston, B.W.Skelton, A.H.White. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1006 (1990)
56. T.van den Ancker, C.L.Raston, B.W.Skelton, A.H.White. *Organometallics*, **19**, 4437 (2000)
57. D.Kummer, S.C.Chaudhry, J.Seifert, B.Deppisch, G.Mattern. *J. Organomet. Chem.*, **382**, 345 (1990)
58. D.Kummer, S.H.A.Halim, W.Kuhs, G.Mattern. *J. Organomet. Chem.*, **446**, 51 (1993)
59. J.J.H.Edema, R.Libbers, A.Ridder, R.M.Kellogg, A.L.Spek. *J. Organomet. Chem.*, **464**, 127 (1994)
60. T.K.Prakasha, A.Chandrasekaran, R.O.Day, R.R.Holmes. *Inorg. Chem.*, **35**, 4342 (1996)
61. E.Gómez, V.Santes, V.de la Luz, N.Farfán. *J. Organomet. Chem.*, **590**, 237 (1999)
62. E.Gómez, V.Santes, V.de la Luz, N.Farfán. *J. Organomet. Chem.*, **622**, 54 (2001)
63. E.Gómez, Z.Hernández, C.Alvarez-Toledano, R.A.Toscano, V.Santes, P.Sharma. *J. Organomet. Chem.*, **648**, 280 (2002)
64. G.Klebe, K.Hensen, H.Fuess. *Chem. Ber.*, **116**, 3125 (1983)
65. G.Klebe, J.W.Bats, K.Hensen. *Z. Naturforsch., B*, **38**, 825 (1983)
66. G.Klebe, J.W.Bats, H.Fuess. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5202 (1984)
67. G.Klebe. *J. Organomet. Chem.*, **293**, 147 (1985)
68. G.Klebe, J.W.Bats, K.Hensen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1** (1985)
69. G.Klebe, K.Hensen, J.Von Jouanne. *J. Organomet. Chem.*, **258**, 137 (1983)
70. G.Klebe, K.Hensen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **5** (1985)
71. J.E.Falk. *Porphyrins and Metalloporphyrins*. Elsevier, Amsterdam; London; New York, 1964
72. *The Porphyrins. Structure and Synthesis. Vol. 1*. (Ed. D.Dolphin). Academic Press, London; New York, 1978. Pt. A
73. R.D.Joyner, J.Cekada, R.G.Linck, M.E.Kenney. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 387 (1960)
74. R.D.Joyner. *Diss. Abstr.*, **22**, 731 (1961)
75. M.K.Lowery, A.J.Starshak, J.N.Esposito, P.C.Krueger, M.E.Kenney. *Inorg. Chem.*, **4**, 128 (1965)
76. B.L.Wheeler, G.Nagasubramanian, A.J.Bard, L.A.Schechtman, D.R.Dinny, M.E.Kenney. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7404 (1984)
77. J.N.Esposito, J.E.Lloyd, M.E.Kenney. *Inorg. Chem.*, **5**, 1979 (1966)
78. K.Tamao, M.Akita, H.Kato, M.Kumada. *J. Organomet. Chem.*, **341**, 165 (1988)
79. M.Hanack, K.Mitulla, G.Pawlowski, L.R.Subramanian. *J. Organomet. Chem.*, **204**, 315 (1981)

80. E.Ciliberto, K.A.Doris, W.J.Pietro, G.M.Reisner, D.E.Ellis, I.Fragala, F.H.Herbstein, M.A.Ratner, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7748 (1984)
81. C.Farren, S.Fitzgerald, M.R.Bryce, A.Beeby, A.S.Batsanov. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 59 (2002)
82. J.L.Rodríguez-Redondo, Á.Sastre-Santos, F.Fernández-Lázaro, D.Soaes, G.C.Azzellini, B.Elliott, L.Echegoyen. *Chem. Commun.*, 1265 (2006)
83. P.-C.Lo, J.-D.Huang, D.Y.Y.Cheng, E.Y.M.Chan, W.-P.Fong, W.-H.Ko, D.K.P.Ng. *Chem. – Eur. J.*, **10**, 4831 (2004)
84. P.P.S.Lee, P.-C.Lo, E.Y.M.Chan, W.-P.Fong, W.-H.Ko, D.K.P.Ng. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 1551 (2005)
85. J.R.Mooney, C.K.Choy, K.Knox, M.E.Kenney. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3033 (1975)
86. M.A.Brook. In *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*. Wiley, New York, 2000. P. 466
87. N.B.McKeown. *J. Mater. Chem.*, **10**, 1979 (2000)
88. R.Bonnett, D.G.Buckley, T.Burrow, A.B.B.Galia, B.Saville, S.P.Songca. *J. Mater. Chem.*, **3**, 323 (1993)
89. H.L.Anderson. *Chem. Commun.*, 2323 (1999)
90. E.M.Maya, P.Vázquez, T.Torres. *Chem. – Eur. J.*, **5**, 2004 (1999)
91. A.González, P.Vázquez, T.Torres. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 3263 (1999)
92. E.M.Maya, P.Haisch, P.Vázquez, T.Torres. *Tetrahedron*, **54**, 4397 (1998)
93. E.M.Maya, P.Vázquez, T.Torres. *Chem. Commun.*, 1175 (1997)
94. R.Jung, K.H.Schweikart, M.Hanack. *Eur. J. Org. Chem.*, 1687 (1999)
95. G.Cheng, X.Peng, G.Hao, V.O.Kennedy, I.N.Ivanov, K.Knappenberger, T.J.Hill, M.A.J.Rodgers, M.E.Kenney. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 3503 (2003)
96. C.A.Barker, K.S.Findlay, S.Bettington, A.S.Batsanov, I.F.Perepichka, M.R.Bryce, A.Beeby. *Tetrahedron*, **62**, 9433 (2006)
97. K.N.Kim, C.S.Choi, K.-Y.Kay. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 6791 (2005)
98. E.Orthmann, G.Wegner. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 243 (1986)
99. D.W.DeWulf, J.K.Leland, B.L.Wheeler, A.J.Bard, D.A.Batzel, D.R.Dininny, M.E.Kenney. *Inorg. Chem.*, **26**, 266 (1987)
100. P.G.Schouten, J.M.Warman, M.P.De Haas, J.F.Van der Pol, J.W.Zwicker. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9028 (1992)
101. J.Kleinwächter, M.Hanack. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10684 (1997)
102. T.Gunaratne, V.O.Kennedy, M.E.Kenney, M.A.J.Rodgers. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 2576 (2004)
103. A.N.Cammidge, F.Nekelson, M.Helliwell, M.J.Heeney, M.J.Cook. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16382 (2005)
104. K.M.Kane, F.R.Lemke, J.L.Petersen. *Inorg. Chem.*, **34**, 4085 (1995)
105. J.A.Cissell, T.P.Vaid, A.L.Rheingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12212 (2005)
106. Yu.E.Ovchinnikov, Yu.T.Struchkov, N.F.Chernov, O.M.Trofimova, M.G.Voronkov. *J. Organomet. Chem.*, **461**, 27 (1993)
107. М.Г.Воронков, Э.А.Зельбст, А.А.Кашаев, А.В.Каткевич, В.С.Фундаменский, О.М.Трофимова, Н.Ф.Чернов. *Журн. структ. химии*, **48**, 394 (2007)
108. R.R.Holmes. *Chem. Rev.*, **90**, 17 (1990)
109. R.R.Holmes. *Chem. Rev.*, **96**, 927 (1996)
110. J.I.Musher. *Angew. Chem.*, **81**, 68 (1969)
111. В.Ф.Сидоркин, В.А.Пестунович, М.Г.Воронков. *Докл. АН СССР*, **235**, 1363 (1977)
112. B.J.Helmer, R.West, R.J.P.Corriu, M.Poirier, G.Royo, A.De Saxce. *J. Organomet. Chem.*, **251**, 295 (1983)
113. В.А.Пестунович, Б.З.Штеренберг, Э.Т.Липпмаа, Я.Мяги, М.А.Алла, С.Н.Тандура, В.П.Барышок, Л.П.Петухов, М.Г.Воронков. *Докл. АН СССР*, **258**, 1410 (1981)
114. В.А.Пестунович, Б.З.Штеренберг, С.Н.Тандура, В.П.Барышок, Э.И.Бродская, Н.Г.Комаленкова, М.Г.Воронков. *Докл. АН СССР*, **264**, 632 (1982)
115. C.W.Dirk, T.Inabe, K.F.Schoch Jr., T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1539 (1983)
116. C.Sirlin, L.Bosio, J.Simon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 236 (1988)
117. P.Gattinger, H.Rengel, D.Neher, M.Gurka, M.Buck, A.M.van de Craats, J.M.Warman. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3179 (1999)
118. Э.Я.Лукевиц, Л.И.Либерт, М.Г.Воронков. *Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим.*, 451 (1972)
119. А.с. 321120 СССР; *РЖХим.*, 8Н94П (1974)
120. Э.Я.Лукевиц, Р.Я.Москович, Э.Лиеспиныш, И.С.Янковская. *Журн. общ. химии*, **46**, 604 (1976)
121. Э.Я.Лукевиц, А.Ф.Лапсиня, Г.И.Зелчан, А.Ж.Дауварте, А.А.Зидермане. *Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим.*, 338 (1978)
122. Э.Я.Лукевиц, Э.П.Попова. *Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим.*, 207 (1978)
123. А.с. 579275 СССР; *Бюл. изобрет.*, (41), 86 (1977)
124. Э.Я.Лукевиц, А.А.Зидерман, А.Ж.Дауварте, Т.В.Лапина, Л.Н.Хохлова, И.Д.Сегал. *Хим.-фарм. журн.*, (12), 62 (1978)
125. Н.Ф.Чернов, Ю.И.Болгова, О.М.Трофимова, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **69**, 1453 (1999)
126. М.Г.Воронков, А.Е.Пестунович, Н.Н.Власова, Т.В.Кашик, Т.И.Никифорова, А.И.Албанов, Ю.Н.Пожидаев, С.В.Амосова. *Журн. общ. химии*, **63**, 869 (1993)
127. А.с. 722913 СССР; *Бюл. изобрет.*, (11), 82 (1980)
128. В.П.Крамарова, А.Г.Шипов, Ю.И.Бауков. *Журн. общ. химии*, **62**, 2559 (1992)
129. В.Е.Шкловер, Ю.Э.Овчинников, Ю.Т.Стручков, В.М.Копылов, Т.Г.Ковязина, М.Г.Воронков. *Докл. АН СССР*, **284**, 131 (1985)
130. Ю.Э.Овчинников, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, В.М.Копылов, Т.Г.Ковязина, М.Г.Воронков. *Журн. структ. химии*, **27**, 133 (1986)
131. M.Nasim, P.Tharmaraj, P.S.Venkataramani. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **29**, 1249 (1999)
132. S.C.Verma, M.Nasim, P.S.Venkataramani. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31**, 527 (2001)
133. Л.И.Белоусова, Н.Н.Власова, Ю.Н.Пожидаев, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **71**, 1984 (2001)
134. Э.Лукевиц, И.Шмуксте, И.Иовель, Л.Игнатович. *Химия гетероцикл. соединений*, 839 (1998)
135. И.Иовель, Л.Голомба, Ю.Попелис, С.Гринберга, Э.Лукевиц. *Химия гетероцикл. соединений*, 1203 (1999)
136. М.Г.Воронков, Ю.А.Лукина, С.Н.Тандура, В.К.Воронов, В.М.Дьяков. *Журн. общ. химии*, **49**, 1278 (1979)
137. М.С.Сорокин, В.А.Лопырев, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **69**, 407 (1999)
138. E.Lukevics, V.Dirnens, N.Pokrovskaya, J.Popelis, A.Kemme. *Main Group Met. Chem.*, **18**, 337 (1995)
139. E.Lukevics, V.Dirnens, A.Kemme, J.Popelis. *J. Organomet. Chem.*, **521**, 235 (1996)
140. É.Gergö, I.Hargittai, G.Schultz. *J. Organomet. Chem.*, **112**, 29 (1976)
141. М.Г.Воронков, Э.А.Зельбст, А.А.Кашаев, В.С.Фундаменский, В.А.Брусков, П.Ф.Абумов, В.В.Беляева. *Докл. АН*, (2007) (в печати)
142. Ю.Э.Овчинников, Ю.Т.Стручков, Н.Ф.Чернов, О.М.Трофимова, М.Г.Воронков. *Докл. АН*, **328**, 330 (1993)
143. М.Г.Воронков, Э.А.Зельбст, А.А.Кашаев, Ю.В.Каткевич, В.С.Фундаменский, Ю.И.Болгова, О.М.Трофимова, Н.Ф.Чернов. *Докл. АН*, **386**, 56 (2002)
144. М.Г.Воронков, О.М.Трофимова, В.К.Турчанинов, Э.А.Зельбст, Ю.И.Болгова, В.В.Беляева, Л.И.Ларина, Т.Н.Аксаментова, А.И.Михалева, Н.Ф.Чернов. *Журн. орг. химии*, **39**, 1527 (2003)
145. М.Г.Воронков, В.С.Фундаменский, Э.А.Зельбст, Ю.В.Каткевич, О.М.Трофимова, Ю.И.Болгова, Н.Ф.Чернов. *Докл. АН*, **401**, 41 (2005)
146. М.Г.Воронков, Э.А.Зельбст, А.А.Кашаев, Ю.В.Каткевич, В.С.Фундаменский, Ю.И.Болгова, О.М.Трофимова, Н.Ф.Чернов. *Докл. АН*, **397**, 57 (2004)
147. М.Г.Воронков, Э.А.Зельбст, А.А.Кашаев, О.М.Трофимова, Ю.И.Болгова, В.С.Фундаменский, Н.Ф.Чернов. *Докл. АН*, **376**, 204 (2001)

148. М.Г.Воронков, Э.А.Зельбст, А.А.Кашаев, Ю.В.Каткевич, В.С.Фундаменский, В.А.Брусков, Ю.И.Болгова, О.М.Трофимова, Н.Ф.Чернов. *Докл. АН*, **391**, 772 (2003)
149. М.Г.Воронков, Э.А.Зельбст, А.А.Кашаев, Ю.В.Каткевич, В.С.Фундаменский, Ю.И.Болгова, О.М.Трофимова, В.В.Беляева, Н.Ф.Чернов. *Докл. АН*, **389**, 478 (2003)
150. М.Г.Воронков, Э.А.Зельбст, В.С.Фундаменский, Ю.В.Каткевич, Ю.И.Болгова, О.М.Трофимова, Н.Ф.Чернов. *Журн. структ. химии*, **46**, 1165 (2005)
151. М.Г.Воронков, Э.А.Зельбст, В.С.Фундаменский, А.А.Кашаев, О.М.Трофимова, Ю.И.Болгова, Н.Ф.Чернов. *Докл. АН*, **381**, 348 (2001)
152. M.G.Voronkov, O.M.Trofimova, E.I.Brodskaya, Yu.I.Bolgova, L.I.Larina, L.V.Klyba, E.A.Zelbst, N.F.Chernov. *Arkivoc*, (xiii), 125 (2003)
153. F.H.Allen, O.Kennard, D.G.Watson, L.Brammer, A.G.Orpen, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, S1 (1987)
154. L.Párkányi, P.Hencsei, L.Bihátsi, T.Müller. *J. Organomet. Chem.*, **269**, 1 (1984)
155. М.Г.Воронков, Б.А.Шаинян, О.М.Трофимова. *Докл. АН*, **396**, 779 (2004)
156. В.А.Четверикова, В.А.Коган, Г.И.Зелчан, М.Г.Воронков, О.А.Осипов. *Химия гетероцикл. соединений*, 446 (1969)
157. М.Г.Воронков, Л.И.Ларина, Ю.И.Болгова, О.М.Трофимова, Н.Ф.Чернов, В.А.Пестунович. *Химия гетероцикл. соединений*, 1857 (2006)
158. М.Г.Воронков, О.М.Трофимова, Ю.И.Болгова, Л.В.Клыба, Л.И.Ларина, А.И.Албанов, В.А.Пестунович, Н.Ф.Чернов, К.Б.Петрушенко. *Химия гетероцикл. соединений*, 1861 (2003)
159. М.Г.Воронков, С.Г.Шевченко, Э.И.Бродская, В.П.Барышок, В.М.Дьяков, Ю.Л.Фролов, П.Райх, И.Л.Анисимова. *Атлас спектров органических соединений*. (Под ред. В.А.Коптюга). НИОХ СО АН СССР, Новосибирск, 1985
160. Э.И.Бродская, В.В.Беляева, О.М.Трофимова, Н.Ф.Чернов, В.Б.Пухнаревич, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **70**, 1139 (2000)
161. О.М.Трофимова, Э.И.Бродская, Ю.И.Болгова, Н.Ф.Чернов, М.Г.Воронков. *Докл. АН*, **388**, 208 (2003)
162. Н.Ф.Лазарева, Э.И.Бродская, В.В.Беляева, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **70**, 1645 (2000)
163. C.Eaborn. *Organosilicon Compounds*. Butterworth, London, 1960
164. L.H.Sommer, J.Rockett. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5130 (1951)
165. H.Bock, W.Kaim, M.Kira, H.Osawa, H.Sakurai. *J. Organomet. Chem.*, **164**, 295 (1979)
166. E.Hasegawa, W.Xu, P.S.Mariano, U.C.Yoon, J.-U.Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8099 (1988)
167. W.Xu, Y.T.Jeon, E.Hasegawa, U.C.Yoon, P.S.Mariano. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 406 (1989)
168. Э.И.Бродская, М.Г.Воронков, В.В.Беляева, В.П.Барышок, Н.Ф.Лазарева. *Журн. общ. химии*, **63**, 2252 (1993)
169. Э.И.Бродская, В.В.Беляева, Н.Ф.Лазарева, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **69**, 403 (1999)
170. V.Fialova, V.Bazant, V.Chvalovsky. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 3837 (1973)
171. Э.И.Бродская, Н.Ф.Лазарева, Г.В.Ратовский. *Журн. общ. химии*, **73**, 1123 (2003)
172. Н.Н.Чипанина, Л.В.Шерстянникова, О.М.Трофимова, Н.Ф.Чернов, В.М.Турчанинов, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **70**, 1147 (2000)
173. M.G.Voronkov, N.F.Chernov, O.M.Trofimova, N.N.Chipanina, L.V.Sherstyannikova, V.K.Turchaninov. *J. Organomet. Chem.*, **642**, 91 (2002)

HYPERVALENT SILICON-CONTAINING ORGANOSILICON DERIVATIVES OF NITROGEN HETEROCYCLES

M.G.Voronkov, O.M.Trofimova, Yu.I.Bolgova, N.F.Chernov

A.E.Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

1, Ul. Favorskogo, 664033 Irkutsk, Russian Federation, Fax +7(3952)39-6046

Irkutsk State Pedagogical University

6, Ul. Nizhnyaya Naberezhnaya, 664011 Irkutsk, Russian Federation, Fax +7(3952)33-6397

Published data on the methods of synthesis, properties and transformations of organosilicon derivatives of nitrogenous heterocycles containing a hypervalent silicon atom are generalised and described systematically.

Bibliography — 173 references.

Received 30 March 2007