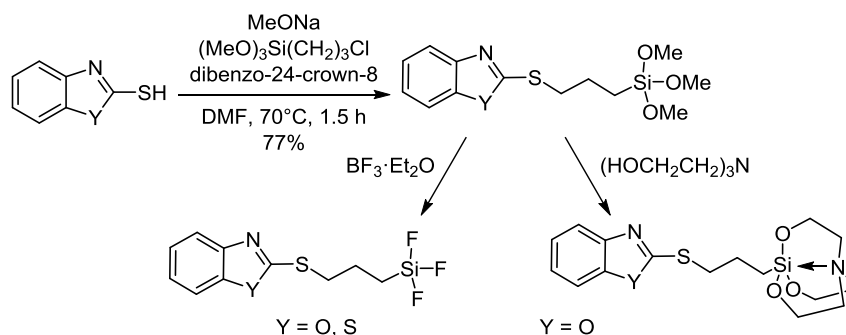


Синтез и строение новых Si-замещенных силилпропилпроизводных 2-меркаптобензоксазола и 2-меркаптобензотиазола

Екатерина А. Гребнева¹, Юлия И. Болгова¹, Ольга М. Трофимова^{1*},
Александр И. Албанов¹, Татьяна Н. Бородина¹

¹ Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия; e-mail: omtrof@iriioch.irk.ru

Поступило 6.02.2019
Принято после доработки 3.04.2019



Реакцией нуклеофильного замещения атома хлора в (3-хлорпропил)триметоксисилане на бензоксазол-2-илсульфанильную группу синтезировано ранее неизвестное карбофункциональное (триметоксисилил)пропилпроизводное 2-меркаптобензоксазола $C_6H_4NOCS(CH_2)_3Si(OMe)_3$, содержащее тетракоординированный атом кремния. Взаимодействие 2-[(триметоксисилил)пропилсульфанил]бензоксазола или -бензотиазола с эфиром трехфтористого бора приводит к ранее неизвестным гидролитически неустойчивым трифторсилилпропилпроизводным 2-меркаптобензоксазола или 2-меркаптобензотиазола $C_6H_4N(Y)CS(CH_2)_3SiF_3$ ($Y = O, S$). Перезтерификацией 2-[(триметоксисилил)пропилсульфанил]бензоксазола трис(2-гидроксиэтил)амином получено новое силатранилпропилпроизводное 2-меркаптобензоксазола $C_6H_4NOCS(CH_2)_3Si(OCH_2CH_2)_3N$, содержащее внутримолекулярную координационную связь $N \rightarrow Si$ и пентакоординированный атом кремния.

Ключевые слова: 2-меркаптобензоксазол, 2-меркаптобензотиазол, (3-хлорпропил)триметоксисилан, силатран, трифторсилан.

Интерес к азотсодержащим гетероциклам вызван их широким применением в промышленности, сельском хозяйстве и медицине. В частности, 2-меркапто-1,3-бензоксазол (МБО) и его производные используются для защиты металлов от коррозионного воздействия окружающей среды,^{1–4} как хелатирующие агенты в аналитической химии для определения ионов металлов¹ и как коллекторы для селективной флотации сульфидных руд при обработке минералов.⁵ 2-Меркапто-1,3-бензотиазол (МБТ) и его производные представляют собой важный класс ускорителей вулканизации резины.^{6,7} МБТ проявляет высокую степень ингибирования коррозии по отношению к металлам и используется для защиты свинца, меди и ее сплавов при контакте с различными средами.^{8,9} МБТ используется для модификации многослойной углеродной нано-

трубки, которая применяется в качестве сорбента для одновременной магнитной твердофазной микроэкстракции следовых количеств ионов меди, кадмия и свинца.^{10,11} МБТ и некоторые его производные проявляют потенциальную биологическую активность, включая противовоспалительное, анальгетическое и антибактериальное действие.^{12–17}

Кремнийорганические соединения являются ценными реагентами и строительными блоками для других более сложных структур в органическом синтезе, а также занимают важное место в химии полимеров и материаловедении.¹⁸ Введение в молекулу МБО или МБТ кремнийорганического заместителя, содержащего биогенные элементы, может придать соединениям новые свойства интересные как в научном, так и прикладном аспектах. Ранее нами синтезированы кремний-

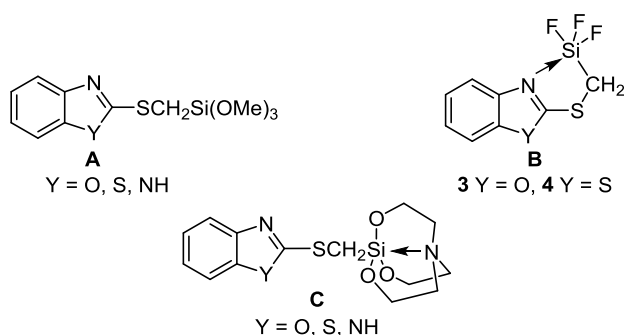


Рисунок 1. Кремнийорганические производные МБО, МБТ и 2-меркаптобензимидазола А–С.

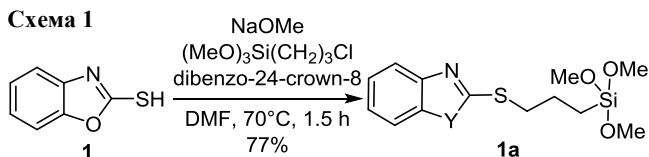
органические производные МБО, МБТ и 2-меркаптобензимидазола, А–С в которых гетероциклический фрагмент связан с атомом кремния метиленовым мостиком $C_6H_4NYCSCH_2SiR_3$ (Y = O, S, NH; R = OMe, F, 1/3 $(OCH_2CH_2)_3N$)¹⁹ (рис. 1).

2-(1-Силатранилметил)тиобензоксазол, -бензотиазол и -бензимидазол оказывают эффективное инсектицидное действие на жуков рисового долгоносика (гибель насекомых 100%) и комнатных мух (гибель насекомых 35–45%). Силатранилметилпроизводные МБО и бензимидазола обладают высокой нематоцидной активностью, вызывая гибель 65–100% нематод.²⁰

Кремнийорганические карбофункциональные производные МБО и трифторпроизводное МБТ, в которых гетероциклический фрагмент связан с кремнийорганическим заместителем углеводородным мостиком $(CH_2)_3$, мало изучены.

Целью настоящей работы является синтез и изучение строения и свойств кремнийорганических производных МБО и МБТ общей формулы $C_6H_4NYCS(CH_2)_3SiR_3$ (Y = O, S; R = OMe, F, 1/3 $(OCH_2CH_2)_3N$), содержащих тетра- или пентакоординированный атом кремния, соединенный с 2-тиобензоксазолом пропильным мостиком $(CH_2)_3$.

Реакцией нуклеофильного замещения атома хлора (3-хлорпропил)триметоксисилана на бензоксазол-2-илсульфанильную группу синтезирован ранее неизвестный 2-[[3-(триметоксисилил)пропил]сульфанил]-1,3-бензоксазол (**1a**), содержащий тетракоординированный атом кремния (схема 1).

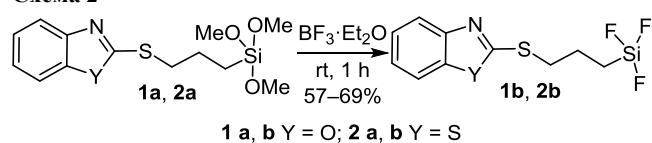


Реакция 2-сульфанилбензоксазола (**1**) протекает в полярном растворителе (ДМФА) в присутствии катализатора дибензо-24-краун-8-эфира при температуре 70 °С в течение 1.5 ч. Состав и строение синтезированного силана **1a** подтверждены элементным анализом, ИК и ЯМР спектроскопией и масс-спектрометрией. В ИК спектре соединения **1a** присутствуют характерные полосы поглощения

группы $Si(OMe)_3$, а также полосы поглощения соответствующего гетероциклического фрагмента. Химический сдвиг –43.3 м. д. в спектре ЯМР ²⁹Si соединения **1a** свидетельствует о наличии тетракоординированного атома кремния. Масс-спектр соединения **1a** характеризуется малой интенсивностью молекулярного иона m/z 313 (3%), пик иона $[Si(OMe)_3]^+$ с m/z 121 имеет наибольшую интенсивность (100%).

Соединение **1a** является исходным соединением в синтезе новых Si-фторпропил- (соединение **1b**) и силатранилпропилпроизводных МБО (соединение **1c**). Взаимодействие 2-[(триметоксисилил)пропилсульфанил]бензоксазола (**1a**) и 2-[(триметоксисилил)пропилсульфанил]бензотиазола (**2a**)²¹ с $BF_3 \cdot Et_2O$ приводит к ранее неизвестным Si-фторпропилпроизводным МБО (соединение **1b**) и МБТ (соединение **2b**) (схема 2).

Схема 2



Реакция протекает в течение 1 ч с выделением эфира и триметоксисорбата. Перегонкой при пониженном давлении выделены легкогидролизующиеся на воздухе жидкости **1b** и **2b** с выходами 69 и 57% соответственно. Наличие в трифторсиланах **1b** и **2b** высокоэлектроотрицательных атомов фтора у атома кремния указывает на возможность существования внутримолекулярной координационной связи N→Si, замыкающей семичленный цикл NCSCCSi.

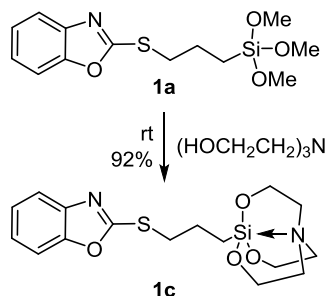
Ранее показано, что 2-[(трифторсилилметил)сульфанил]бензоксазол и 2-[(трифторсилилметил)сульфанил]бензотиазол (рис. 1, структуры **B**) представляют собой нейтральные пентакоординированные кремниевые комплексы с пятичленным циклом NCSCSi и внутримолекулярной координационной связью N→Si.²² Так, рентгеноструктурный анализ молекул $C_6H_4NOCSCCH_2SiF_3$ (**3**) и $C_6H_4NSCSCCH_2SiF_3$ (**4**) показал, что координационный полиэдр атома кремния в молекулах – искаженная тригональная бипирамида, связь N–Si в которой равна 1.967 Å (соединение **3**) и 1.988 Å (соединение **4**), что соответствует относительно сильному взаимодействию N→Si. Это взаимодействие сохраняется и в растворе $CDCl_3$, что подтверждается химическими сдвигами в спектрах ЯМР ²⁹Si соединений **3** (–105.7 м. д.) и **4** (–99.1 м. д.) и соответствует значениям сдвигов пентакоординированного атома кремния в спектрах типичных родственных соединений.^{23,24} В связи с этим соединения **3** и **4** можно использовать в качестве эталонных моделей.

Химические сдвиги в спектрах ЯМР ²⁹Si соединений **1b** и **2b** смещаются в высокочастотную область (на 46.4 и 39.9 м. д. соответственно), по сравнению со спектрами соединений **3** и **4**, содержащими пентакоординированный атом кремния. В спектрах ЯМР ¹⁹F соединений **1b** и **2b** наблюдается смещение химических сдвигов атомов ¹⁹F в низкочастотную область на

~12 м. д. по сравнению со спектрами соединений **3** и **4**. Такая же закономерность наблюдается и для значений констант спин-спинового взаимодействия $J_{\text{Si-F}}$. В спектрах соединений **1b** и **2b** наблюдается увеличение значения КССВ (на 69 и 59 Гц соответственно) по сравнению со спектрами соединений **3** и **4**, содержащими внутримолекулярную координационную связь N→Si. То есть значения химических сдвигов в спектрах соединений **1b** и **2b** попадают в область химических сдвигов, характерных для тетраэдрических карбофункциональных силанов с группой SiF₃, что указывает на отсутствие координации атома азота с атомом кремния в растворе CDCl₃. Наблюдаемые химические сдвиги в спектрах ЯМР ²⁹Si соединений **1b** и **2b** схожи с наблюдаемым химическим сдвигом в спектре ациклического (3-хлорпропил)трифторсилана Cl(CH₂)₃SiF₃ (-59.0 м. д.).²⁵ Более того, значения КССВ $J_{\text{Si-F}}$ в спектрах соединений **1b** и **2b** близки к значению КССВ $J_{\text{Si-F}}$ в спектре модельного соединения (281 Гц). Таким образом, трифторсиланы **1b** и **2b** – это соединения с тетраординированным атомом кремния. В масс-спектрах соединений **1b** и **2b** присутствуют пики молекулярных ионов с m/z 277 (19%) и 293 (14%) соответственно. В масс-спектре соединения **1b** пик иона [C₆H₄NOCSH]⁺ с m/z 151 имеет наибольшую интенсивность (100%), такую же интенсивность (100%) имеет и пик иона [C₆H₄NCSH]⁺ с m/z 167 в масс-спектре соединения **2b**.

Переэтерификацией силана **1a** 2,2',2"-нитрилотриэтанолом синтезирован новый силатран: 1-[3-(1,3-бензоксазол-2-илсульфанил)пропил]-2,8,9-триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]ундекан (**1c**), содержащий внутримолекулярную координационную связь N→Si и пентаординированный атом кремния (схема 3).

Схема 3



Реакция протекает при комнатной температуре в отсутствие катализатора. Образовавшийся бесцветный кристаллический продукт **1c** хорошо растворим в спиртах, CHCl₃, Me₂CO, ДМФА и ДМСО, легко сублимируется при пониженном давлении. Выход силатрана **1c** составляет 92%. В ИК спектре соединения **1c** присутствуют интенсивные полосы поглощения в области 581–1127 см⁻¹, принадлежащие деформационным колебаниям силатранового скелета. Метод масс-спектрометрии также использован для подтверждения состава и строения соединения **1c**. Особенностью фрагментации силатрана **1c** является наличие в масс-спектрах неустойчивого молекулярного иона [M]⁺ с

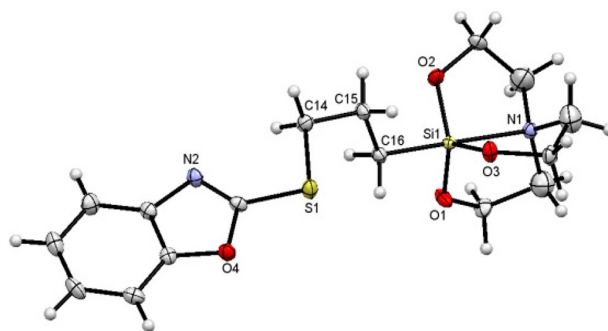


Рисунок 2. Молекулярная структура силатрана **1c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

m/z 366 (1%). Основное направление фрагментации соединения **1c** связано с разрывом связи C–Si в молекулярном ионе с образованием высокостабильного аналога ониевых ионов [N(CH₂CH₂O)₃Si]⁺ с m/z 174 (100%). Методом рентгеноструктурного анализа установлена молекулярная структура силатрана **1c** (рис. 2), которая свидетельствует об отчетливо выраженной пентаординации атома кремния.

Силатран **1c** существует в эндоформе, в которой неподеленная электронная пара атома азота ориентирована в сторону атома кремния. Координационный полиэдр атома кремния в молекуле **1c** – искаженная тригональная бипирамида (ТБП), как и в молекулах других силатранов.²⁶ Смещение атома кремния ΔSi в молекуле **1c** из экваториальной плоскости бипирамиды, образованной тремя атомами кислорода O(1), O(2) и O(3), в сторону аксиально расположенного атома углерода составляет 0.197 Å. Значение ΔSi связано с длиной связи N→Si: чем больше выход атома кремния из экваториальной плоскости ТБП, тем длиннее расстояние N→Si. Такая же закономерность прослеживается и в синтезированных нами ранее 1-(N-гетерилалкил)силатранах.^{20,27–30} В молекуле **1c** межатомное расстояние N…Si (2.155 Å) существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов азота и кремния (3.5 Å³¹), но длиннее, чем обычная связь N–Si (1.7–1.8 Å), и попадает в интервал значений, типичных для электроноакцепторных заместителей при атоме кремния. При этом расстояние между атомами Si(1)–C(16) (1.882 Å) в силатране **1c** короче расстояния N–Si на 0.273 Å. Такое же короткое межатомное расстояние N…Si наблюдается и в силатранах Het(CH₂)_nSi(OCH₂CH₂)₃N (2.100–2.154 Å).^{27–30} Выход атома азота ΔN из плоскости трех обрамляющих его атомов углерода C(4), C(5) и C(6) в молекуле **1c** составляет 0.387 Å. Аксиальный валентный угол N(1)–Si(1)–C(16) в молекуле **1c** практически линейный (179.3°) и близок к идеальному значению для ТБП (180°). Длина всех эндоциклических связей в силатрановом скелете молекулы **1c** (Si–O, O–C, C–C и C–N) обычная для силатранов.¹⁸ Длина связи C(14)–S(1) в молекуле **1c** (1.828 Å) близка к средним значениям связи C–S (1.80 Å³¹). Проведенный анализ межатомных контактов в кристаллической структуре силатрана **1c** указывает на существование сокращенных межатомных контактов между атомом азота бензоксазольного

цикла и атомом водорода силатранильного фрагмента соседней молекулы N(2)··H(3A) (2.628 Å), которые сильнее обычных вандерваальсовых взаимодействий.³² Кристаллическая упаковка силатрана **1c** формируется также за счет коротких контактов между атомами углерода бензоксазольного цикла и атомом водорода углеводородной цепочки C(8)··H(14B) (2.807 Å) и C(9)··H(14B) (2.752 Å).

Синтезированные соединения являются потенциально биологически активными веществами. Согласно программе PASS,³³ соединения **1a–c** и **2b** обладают потенциальной противоопухолевой активностью, а также могут применяться при лечении аутоиммунных расстройств, ревматоидного артрита и других заболеваний и перспективны для дальнейшего изучения биологических свойств.

Таким образом, получена серия новых карбофункциональных кремнийорганических производных 2-меркаптобензоксазола и 2-меркаптобензотиазола, содержащих триметоксисилильную, трифторсилильную или силатранильную группу, атом кремния в которых соединен с атомом серы 2-меркаптобензазола пропильным мостиком (CH₂)₃.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Varian 3100 FTIR в спектральном диапазоне от 4000–400 см⁻¹ в тонком слое или таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F и ²⁹Si зарегистрированы на спектрометре Bruker DPX-400 (400, 101, 41, 377 и 80 МГц соответственно) при 297 К в CDCl₃. Для спектров ЯМР ¹H внутренний стандарт ГМДС (0.05 м. д.), в спектрах ЯМР ¹³C химические сдвиги определены относительно сигнала дейтерорастворителя CDCl₃ (77.0 м. д.), для спектров ЯМР ¹⁹F внешний стандарт CCl₃F, для спектров ЯМР ¹⁵N стандарт MeNO₂. Химические сдвиги ¹⁵N были получены с помощью методики гетероядерной инверсной двумерной спектроскопии с градиентным импульсом – ¹H–¹⁵N HMBC-*gr*, в ампулах с диаметром 5 мм при концентрации 0.6 моль/л. Отнесения в спектрах ЯМР ¹³C сделаны на основании литературных данных.³⁴ Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu GCMS-QP5050A, температура инжектора 200–250 °С, газ-носитель гелий, температура детектора 290 °С, квадрупольный масс-анализатор, ионизация ЭУ (70 эВ). Хроматографическое разделение исследуемых соединений проведено на капиллярной колонке SPB-5 (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель гелий, скорость потока 0.7 мл/мин, температура испарителя 230 °С, давление 280 кПа, режим программирования от 60 до 250 °С со скоростью 10 град./мин. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе Thermo Scientific Flash 2000. Содержание фтора определено титриметрическим методом Шёнигера, гравиметрическое определение содержания кремния проведено по литературной методике.³⁵ Температуры плавления определены на микронагревательном столике Voetius.

2-[(Триметоксисилил)пропилсульфанил]бензоксазол (**2a**) получен как описано ранее²¹ и его физико-

химические характеристики соответствуют литературным. 2-Меркаптобензоксазол и 2-меркаптобензотиазол – коммерческие продукты (Aldrich). Все растворители очищены по стандартным методикам.

Исходный (3-хлорпропил)триметоксисилан синтезирован реакцией алкоксилрования (3-хлорпропил)трихлорсилана, полученного по литературной методике.³⁶ К раствору 244.76 г (4.08 моль) мочевины в 130.63 г (4.08 моль) абсолютного MeOH в течение 1 ч прикапывают смесь 288.06 г (1.36 моль) (3-хлорпропил)трихлорсилана с 138.82 г (1.61 моль) гексана (соотношение по объему 1:1). Реакционную смесь кипятят в течение 4 ч. С помощью делительной воронки отделяют верхний слой и разгоняют простой перегонкой. Выход 205.25 г (76%), прозрачная жидкость, т. кип. 195 °С, n_D²⁵ 1.4183 (т. кип. 195 °С, n_D²⁵ 1.4183³⁶).

2-{{3-(Триметоксисилил)пропил}сульфанил}-1,3-бензоксазол (1a). Взаимодействием MeONa, полученного растворением 1.61 г (0.07 моль) Na в 2.24 г (0.07 моль) MeOH, с 10.58 г (0.07 моль) 2-сульфанилбензоксазола (**1**) получают 12.12 г (0.07 моль) натриевой соли 1,3-бензоксазол-2-тиола. К раствору полученной натриевой соли в 30 мл ДМФА в присутствии 18 мг (0.04 ммоль) дибензо-24-краун-8-эфира прикапывают 13.91 г (0.07 моль) (3-хлорпропил)триметоксисилана. Реакционную смесь перемешивают на магнитной мешалке при 70 °С в течение 1.5 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, фильтрат перегоняют при пониженном давлении. Выход 16.89 г (77%), светло-желтая жидкость, т. кип. 165–168 °С (3 мм рт. ст.), n_D²⁰ 1.4700. ИК спектр (тонкий слой), ν, см⁻¹: 811 (Si(OMe)₃), 1003, 1088 (Si(OMe)₃), 1126, 1238, 1305, 1453, 1500 (бензоксазол), 2841 (Si(OMe)₃). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 0.78–0.82 (2H, м, SiCH₂); 1.88–1.96 (2H, м, CCH₂C); 3.30 (2H, т, ³J = 7.2, SCH₂); 3.55 (9H, с, 3OCH₃); 7.18 (1H, т, ³J₅₋₆ ≈ ³J₅₋₄ = 7.8, H-5); 7.23 (1H, т, ³J₆₋₅ ≈ ³J₆₋₇ = 7.8, H-6); 7.38 (1H, д, ³J₇₋₆ = 7.8, H-7); 7.55 (1H, д, ³J₄₋₅ = 7.8, H-4). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 8.4 (SiCH₂); 22.8 (CCH₂C); 34.8 (SCH₂); 50.3 (OCH₃); 109.6 (C-7); 118.1 (C-4); 123.5 (C-6); 124.0 (C-5); 141.9 (C-3a); 151.6 (C-7a); 164.8 (C-2). Спектр ЯМР ²⁹Si, δ, м. д.: –43.3. Спектр ЯМР ¹⁵N, δ, м. д.: –145.9. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 313 [M]⁺ (3), 281 [M–S]⁺ (12), 266 [M–SCH₂–H]⁺ (13), 238 [M–SCH₂CH₂CH₂–H]⁺ (5), 234 [M–(OMe)₂–O–H]⁺ (7), 208 [M–Si(OMe)₂–Me]⁺ (5), 192 [M–Si(OMe)₃]⁺ (2), 178 [M–CH₂Si(OMe)₃]⁺ (8), 165 [M–CH₂CH₂Si(OMe)₃+H]⁺ (9), 151 [M–CH₂CH₂CH₂Si(OMe)₃+H]⁺ (51), 121 [Si(OMe)₃]⁺ (100), 91 [Si(OMe)₃–OMe+H]⁺ (53), 77 [Si(OMe)₃–Me₃+H]⁺ (8), 61 [Si(OMe)₃–OMe–Me₂+H]⁺ (15), 59 [Si(OMe)₃–(OMe)₂]⁺ (17). Найдено, %: C 49.65; H 6.29; N 4.62; S 9.90; Si 9.35. C₁₃H₁₉NO₄SSi. Вычислено, %: C 49.81; H 6.11; N 4.47; S 10.23; Si 8.96.

2-{{3-(Трифторсилил)пропил}сульфанил}-1,3-бензоксазол (1b). К 2.57 г (8.2 ммоль) 2-{{3-(триметоксисилил)пропил}сульфанил}-1,3-бензоксазола (**1a**) прикапывают 1.75 г (12.3 ммоль) BF₃·Et₂O. Реакционную смесь перемешивают на магнитной мешалке в течение 1 ч при комнатной температуре. Перегонкой в вакууме над сухим KF выделяют гидролитически неустойчивый

продукт **1b**. Выход 1.57 г (69%), прозрачная жидкость, т. кип. 116–118 °С (3 мм рт. ст.). ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 889, 948 (SiF_3), 1133, 1239, 1313, 1453, 1500 (бензоксазол). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.15–1.19 (2H, м, SiCH_2); 2.03–2.11 (2H, м, CCH_2C); 3.31 (2H, т, $^3J = 7.1$, SCH_2); 7.19–7.23 (1H, м, H-5); 7.23–7.27 (1H, м, H-6); 7.40 (1H, д, $^3J_{7-6} = 7.8$, H-7); 7.57 (1H, д, $^3J_{4-5} = 7.6$, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 6.0 (SiCH_2); 21.3 (CCH_2C); 34.0 (SCH_2); 109.6 (C-7); 118.3 (C-4); 124.0 (C-6); 124.3 (C-5); 141.6 (C-3a); 151.8 (C-7a); 164.2 (C-2). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м. д. (J , Гц): –59.9 ($^1J_{\text{Si-F}} = 278.0$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: –136.50. Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: –145.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 277 $[\text{M}]^+$ (19), 230 $[\text{M}-\text{SCH}_2-\text{H}]^+$ (7), 165 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3+\text{H}]^+$ (6), 151 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 43.30; H 3.64; F 20.64; N 5.20; S 11.73; Si 9.83. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NOSSi}$. Вычислено, %: C 43.31; H 3.63; F 20.55; N 5.05; S 11.56; Si 10.13.

2-[[3-(Трифторсилил)пропил]сульфанил]-1,3-бензотиазол (2b) получают по методике синтеза соединения **1b** из 1.98 г (0.006 моль) соединения **2a** и 1.14 г (0.008 моль) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Выход 1.00 г (57%), прозрачная жидкость, т. кип. 138–139 °С (3 мм рт. ст.). ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 889, 950 (SiF_3), 993, 1079, 1128, 1249, 1310, 1428, 1458 (бензотиазол). ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.18–1.22 (2H, м, SiCH_2); 2.05–2.12 (2H, м, CCH_2C); 3.40 (2H, т, $^3J = 7.1$, SCH_2); 7.27–7.31 (1H, м, H-6); 7.40–7.44 (1H, м, H-5); 7.74 (1H, д, $^3J_{7-6} = 8.2$, H-7); 7.90 (1H, д, $^3J_{4-5} = 8.2$, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 6.0 (SiCH_2); 21.3 (CCH_2C); 35.0 (SCH_2); 120.9 (C-7); 121.5 (C-4); 124.3 (C-5); 126.0 (C-6); 135.1 (C-7a); 153.0 (C-3a); 165.9 (C-2). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м. д. (J , Гц): –59.5 ($^1J_{\text{Si-F}} = 280.8$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: –136.20. Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: –85.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 293 $[\text{M}]^+$ (14), 273 $[\text{M}-\text{F}-\text{H}]^+$ (2), 260 $[\text{M}-\text{S}-\text{H}]^+$ (2), 246 $[\text{M}-\text{SCH}_2-\text{H}]^+$ (7), 232 $[\text{M}-\text{SCH}_2\text{CH}_2-\text{H}]^+$ (2), 194 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{SiF}_3]^+$ (20), 181 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3+\text{H}]^+$ (15), 167 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3+\text{H}]^+$ (100), 136 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NSCSH}-\text{S}+\text{H}]^+$ (8). Найдено, %: C 41.12; H 3.56; F 19.63; N 4.75; S 21.76; Si 9.94. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NS}_2\text{Si}$. Вычислено, %: C 40.94; H 3.44; F 19.43; N 4.77; S 21.86; Si 9.57.

1-[3-(1,3-Бензоксазол-2-илсульфанил)пропил]-2,8,9-триокса-5-аза-1-силабицикло[3.3.3]ундекан (1c). К 1.25 г (0.004 моль) соединения **1a** при перемешивании добавляют 0.60 г (0.004 моль) 2,2',2''-нитрилотриэтанола. Образовавшийся осадок перекристаллизовывают из CHCl_3 . Выход 1.35 г (92%), белые кристаллы, т. пл. 125–126 °С. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 581, 617, 765, 909, 934, 1093, 1127 ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$), 1123, 1452, 1498 (C–O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.56–0.60 (2H, м, SiCH_2); 1.88–1.92 (2H, м, CCH_2C); 3.31 (2H, т, $^3J = 7.2$, SCH_2); 3.74 (6H, т, $^3J = 5.8$, 3OCH_2), 7.18 (1H, т, $^3J_{5-4} \approx ^3J_{5-6} = 7.6$, H-5), 7.23 (1H, т, $^3J_{6-7} \approx ^3J_{6-5} = 7.6$, H-6); 7.39 (1H, д, $^3J_{7-6} = 7.6$, H-7); 7.56 (1H, д, $^3J_{4-5} = 7.8$, H-4); 2.78 (6H, т, $^3J = 5.8$, 3NCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 16.0 (SiCH_2); 25.4 (CCH_2C); 35.8 (SCH_2); 50.9 (NCH_2); 57.5 (OCH_2); 109.6 (C-7); 118.1 (C-4); 123.4 (C-6); 124.0 (C-5); 142.1 (C-3a); 151.6 (C-7a); 166.0 (C-2). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м. д.: –68.3. Спектр ЯМР ^{15}N ,

δ , м. д.: –145.3 (N бензоксазол); –358.4 (N силатран). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 366 $[\text{M}]^+$ (1), 319 $[\text{M}-\text{SCH}_2-\text{H}]^+$ (6), 281 $[\text{M}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2+\text{H}]^+$ (13), 266 $[\text{M}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$ (5), 234 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NOC}-\text{CH}_2]$ (3), 174 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NOCSCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$ (100), 175 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NOCSCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2+\text{H}]^+$ (12), 165 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}+\text{H}]^+$ (3), 151 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}+\text{H}]^+$ (16), 130 $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}-\text{OCH}_2\text{CH}_2]^+$ (3), 118 $[\text{M}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]^+$ (30). Найдено, %: C 52.37; H 6.35; N 7.80; S 8.43; Si 8.01. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{SSi}$. Вычислено, %: C 52.43; H 6.05; N 7.64; S 8.75; Si 7.66.

2-[[3-(Трифторсилил)метил]сульфанил]-1,3-бензоксазол (3) получают по литературной методике.¹⁹ Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.01 (2H, с, SiCH_2S); 7.42–7.49 (2H, м, H-5,6); 7.56 (1H, д, $^3J_{7-6} = 7.8$, H-7); 7.74 (1H, д, $^3J_{4-5} = 7.6$, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 17.2 (SiCH_2S); 111.4 (C-7); 116.4 (C-4); 126.0 (C-6); 126.6 (C-5); 133.8 (C-3a); 154.4 (C-7a); 174.0 (C-2). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м. д. (J , Гц): –105.7 ($^1J_{\text{Si-F}} = 209.0$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: –124.72. Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: –170.6.

2-[[3-(Трифторсилил)метил]сульфанил]-1,3-бензотиазол (4) получают по литературной методике.¹⁹ Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.11 (2H, с, SiCH_2S); 7.44 (1H, т, $^3J_{6-5} \approx ^3J_{6-7} = 7.8$, H-6); 7.56 (1H, т, $^3J_{5-6} \approx ^3J_{5-4} = 7.8$, H-5); 7.75 (1H, д, $^3J_{7-6} = 7.8$, H-7); 8.05 (1H, д, $^3J_{4-5} = 7.8$, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.6 (SiCH_2S); 119.3 (C-7); 122.0 (C-4); 126.0 (C-5); 127.7 (C-6); 134.0 (C-7a); 144.2 (C-3a); 176.2 (C-2). Спектр ЯМР ^{29}Si , δ , м. д. (J , Гц): –99.1 ($^1J_{\text{Si-F}} = 222.0$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: –124.12.

Рентгеноструктурный анализ соединения 1c для монокристалла размером 0.16 × 0.13 × 0.12 мм, выращенного медленным испарением из раствора CHCl_3 , проведен на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором Photon 100 CMOS (MoK α -излучение, λ 0.71073 Å, ϕ - и ω -сканирование) при 100 К. Структура расшифрована прямым методом с использованием программного обеспечения Bruker SAINT и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXL.³⁷ Корректировка поглощения проведена с использованием программы SADABS.³⁸ Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены изотропно в приближении жесткого тела. Основные кристаллографические параметры и результаты уточнения структуры: кристалл моноклинный, пространственная группа $P2_1/c$; a 6.613(4), b 9.914(6), c 26.189(15) Å; α 90, β 94.69(2), γ 90°; V 1711.1(18) Å³; для вещества брутто формулы $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{SSi}$ Z 4; μ 0.283 mm^{-1} ; всего собрано 35258 отражений (θ_{max} 28.0°), из них 4125 независимых (R_{int} 0.0675). R_1 0.0827, wR_2 0.2161 по отражениям с $I > 2\sigma(I)$, R_1 0.0999, wR_2 0.2338 по всем отражениям, фактор добротности по F^2 1.045, $\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ 3.16/–1.02 $\text{e}/\text{Å}^3$. Полный набор рентгеноструктурных данных соединения **1c** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1473736).

Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Список литературы

1. Finšgar, M.; Merl, D. K. *Corros. Sci.* **2014**, 80, 82.
2. Tavakoli, H.; Shahrabi, T.; Hosseini, M. G. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 109, 281.
3. Refaey, S. A. M.; Taha, F.; Abd El-Malak, A. M. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 236, 175.
4. Yan, C. W.; Lin, H. C.; Cao, C. N. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 2815.
5. Contini, G.; Castro, V. D.; Polzonetti, G.; Comelli, G.; Brena, B.; Marabini, A. M. *Surf. Sci.* **1997**, 391, 65.
6. Wu, F.-L.; Hussein, W. M.; Ross, B. P.; McGeary, R. P. *Current Org. Chem.* **2012**, 16, 1555.
7. Horst, M. V. D.; Hendrikse, K. G.; Woolard, C. D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89, 47.
8. Finšgar, M.; Merl, D. K. *Corros. Sci.* **2014**, 83, 164.
9. More, A. P.; Mhaske, Sh. T. *Arabian J. Sci. Eng.* **2016**, 41, 2239.
10. Kazemi, E.; Dadfarnia, Sh.; Shabani, A. M. H.; Hashemi, P. S. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2017**, 97, 743.
11. Dahaghin, Z.; Mousavi, H. Z.; Sajjadi, S. M. *J. Mol. Liq.* **2017**, 231, 386.
12. Kaur, H.; Kumar, S.; Singh, I.; Saxena, K. K.; Kumar, A. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* **2010**, 5, 67.
13. Kuznetsova, A.; Domingues, P. M.; Silva, T.; Almeida, A.; Zheludkevich, M. L.; Tedim, J.; Ferreira, M. G. S.; Cunha, A. *J. Appl. Microbiol.* **2017**, 122, 1207.
14. Keri, R. S.; Patil, M. R.; Patil, S. A.; Budagumpi, S. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, 89, 207.
15. Nalawade, Sh.; Deshmukh, V.; Chaudhari, S. *J. Pharm. Res.* **2013**, 7, 433.
16. Saeed, S.; Rashid, N.; Jones, P. G.; Ali, M.; Hussain, R. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, 45, 1323.
17. Soni, B.; Ranawat, M. S.; Sharma, R.; Bhandari, A.; Sharma, S. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, 45, 2938.
18. *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*; Brook, M. A., Eds.; J. Wiley and Sons: New York, 2000.
19. Voronkov, M. G.; Chernov, N. F.; Trofimova, O. M.; Aksamentova, T. N. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **1993**, 42, 1883. [*Изв. АН, Сер. хим.* **1993**, 1965.]
20. Voronkov, M. G.; Trofimova, O. M.; Bolgova, Yu. I.; Chernov, N. F. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, 37, 1358. [*Химия гетероцикл. соединений* **2001**, 1487.]
21. DePasquale, R. J.; Evans, J. M.; Kremer, P. W. US Patent 4618688.
22. Ovchinnikov, Yu. E.; Struchkov, Yu. T.; Chernov, N. F.; Trofimova, O. M.; Voronkov, M. G. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 461, 27.
23. Voronkov, M. G.; Trofimova, O. M.; Bolgova, Yu. I.; Chernov, N. F. *Russ. Chem. Rev.* **2007**, 76, 825. [*Успехи химии* **2007**, 76, 885.]
24. Wagler, J.; Böhme, U.; Kroke, E. *Struct. Bond.* **2014**, 155, 29.
25. Voronkov, M. G.; Chernov, N. F.; Albanov, A. I.; Trofimova, O. M.; Bolgova, Yu. I.; Grebneva, E. A. *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, 21, 601.
26. Pestunovich, V.; Kirpichenko, S.; Voronkov, M. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Rappoport, Z.; Apeloig, Y., Eds.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 1998, vol. 2, p. 1447.
27. Ovchinnikov, Yu. E.; Struchkov, Yu. T.; Chernov, N. F.; Trofimova, O. M.; Voronkov, M. G. *Dokl. Chem.* **1993**, 328, 330. [*Докл. АН* **1993**, 328, 330.]
28. Voronkov, M. G.; Chernov, N. F.; Trofimova, O. M.; Ovchinnikov, Yu. E.; Struchkov, Yu. T.; Gavrilova G. A. *Russ. Chem. Bull.* **1993**, 42, 725. [*Изв. АН, Сер. хим.* **1993**, 758.]
29. Voronkov, M. G.; Trofimova, O. M.; Turchaninov, V. K.; Zel'bst, E. A.; Bolgova, Yu. I.; Belyaeva, V. V.; Larina L. I.; Aksamentova, T. N.; Mikhaleva, A. I.; Chernov, N. F. *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, 39, 1458. [*Журн. орган. химии* **2003**, 39, 1527.]
30. Voronkov, M. G.; Zel'bst, E. A.; Kashaev, A. A.; Katkevich, Yu. V.; Fundamenskii, V. S.; Bolgova, Yu. I.; Trofimova, O. M.; Chernov, N. F. *Dokl. Chem.* **2004**, 397, 137. [*Докл. АН* **2004**, 397, 57.]
31. Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
32. Pauling, L. C. *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell University Press: New York, 1960, 3rd ed.
33. <http://www.pharmaexpert.ru/PASSOnline/>
34. Voronkov, M. G.; Larina, L. I.; Bolgova, Yu. I.; Trofimova, O. M.; Chernov, N. F.; Pestunovich, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2006**, 42, 1585. [*Химия гетероцикл. соединений* **2006**, 1857.]
35. Гельман, Н. Э.; Терентьева, Е. А.; Шанина, Т. М.; Кипаренко, Л. М.; Резл, В. *Методы количественного органического элементного микроанализа*; Гельман, Н. Э., Ред.; Химия: Москва, 1987.
36. Ryan, J. W.; Menzie, G. K.; Speier, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3601.
37. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
38. *SADABS. Version 2.11*; Bruker AXS Inc.: Madison, 2001.