

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

НОВЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ*

Обобщены результаты проведенных авторами исследований, посвященных синтезу и изучению реакционной способности кремнийорганических производных азотсодержащих гетероциклов YCH_2SiX_3 , где $X = OMe, F, 1/3 (OCH_2CH_2)_3N$; Y – гетероциклический заместитель, связанный с группой CH_2 эндоциклическим атомом азота или экзоциклическим атомом серы.

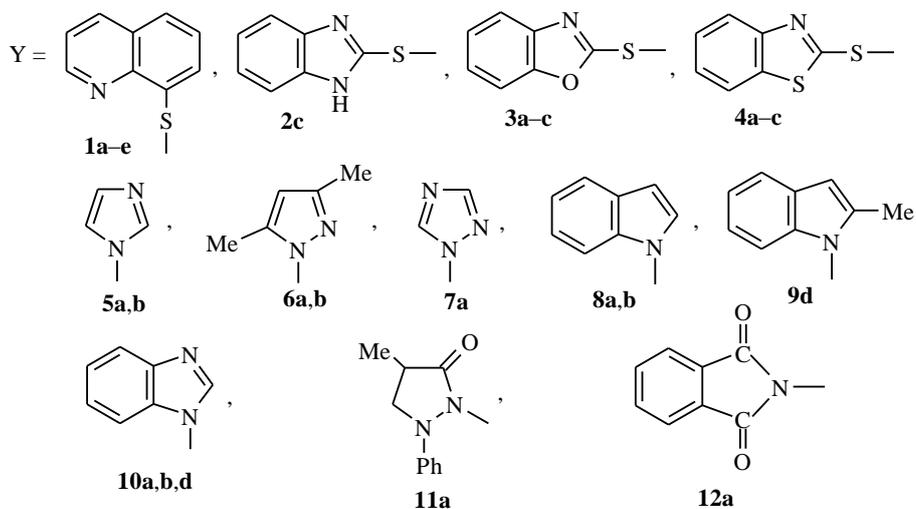
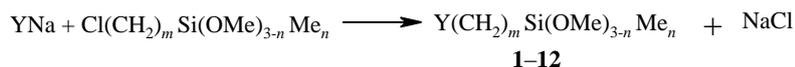
Ключевые слова: азотсодержащие гетероциклы, органилтриалкоксиланы, органилтрифторсиланы, силатраны, силесквиоксаны.

Во второй половине прошлого столетия кремнийорганические производные азотсодержащих гетероциклов начали привлекать внимание многих исследователей. Их изучение внесло ценный вклад в синтетическую, теоретическую, медицинскую и прикладную химию. Некоторые из таких соединений уже нашли практическое применение в качестве синтонов в органическом синтезе, биологически активных веществ, сорбентов и т. д. (см., например, [1–5]).

Нами синтезированы многочисленные кремнийорганические производные азотсодержащих гетероциклов, отвечающие общей формуле YCH_2SiX_3 , где $X = OMe, F, 1/3 (OCH_2CH_2)_3N$; Y – гетероциклический заместитель, связанный с группой CH_2 экзоциклическим атомом серы или эндоциклическим атомом азота. Они получены взаимодействием S-натриевых производных 8-меркаптохинолина, 2-меркаптобензимидазола, 2-меркаптобензоксазола, 2-меркаптобензотиазола, а также N-натриевых производных имидазола, 3,5-диметилпиразола, 1,2,4-триазола, индола, бензимидазола, фталимида, 1-фенил-4-метилпиразолидин-3-она с (хлорметил)триметокси-, (хлорпропил)триметокси- и метил(хлорметил)диметоксисиланами в среде полярного апротонного растворителя (ДМСО, ДМФА) при 80–90 °С в присутствии каталитических количеств 18-краун-6 в течение 2–5 ч [6–11] по схеме:

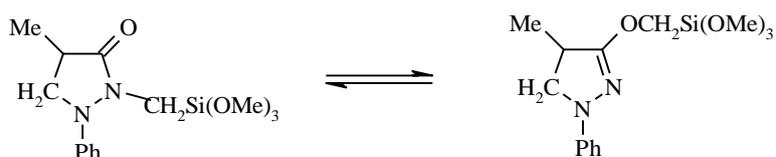
* Авторы посвящают эту статью славному юбилею академика Э. Я. Лукевица, внесшему огромный вклад в химию элементоорганических и гетероциклических соединений, и желают ему от всей души новых научных побед, прежней исключительной работоспособности и активности и, разумеется, доброго здоровья.

Первому автору особенно приятно все это пожелать юбиляру, с которым он в течение 10 лет тесно, дружно и плодотворно работал в Институте органического синтеза Латвийской академии наук.



Полученные (гетерилтиометил)- и (N-гетерилметил)триметокси- и метил(диметокси)силаны представляют собой бесцветные или слегка желтоватые легко гидролизующиеся жидкости. Соединения **3** и **4** перегоняются в вакууме 1–3 мм рт. ст. без разложения, а **1, 5–12** – с частичным разложением. В ИК спектрах силанов **1–12** присутствуют характеристические частоты поглощения группировки $Si(OMe)_3$, ν , cm^{-1} : 815–825, 1056–1080, 2840, а также частоты соответствующих гетероциклических фрагментов.

При перегонке в вакууме соединения **11a** выделены две основные фракции: низкокипящая и высококипящая с т. кип. 164 и 182 °C/4 мм рт. ст. соответственно. С помощью ИК и УФ спектроскопии доказано наличие обратимой перегруппировки $N-C=O \rightleftharpoons N=C-O$ в молекуле **11a**.



Реализация структуры $N=C-O$ в соединении **11a** обусловлена эффектом n, σ^* -гиперсопряжения в фрагменте $NCH_2Si(OMe)_3$, приводящим к пониженной электронодонорной способности атома азота [11].

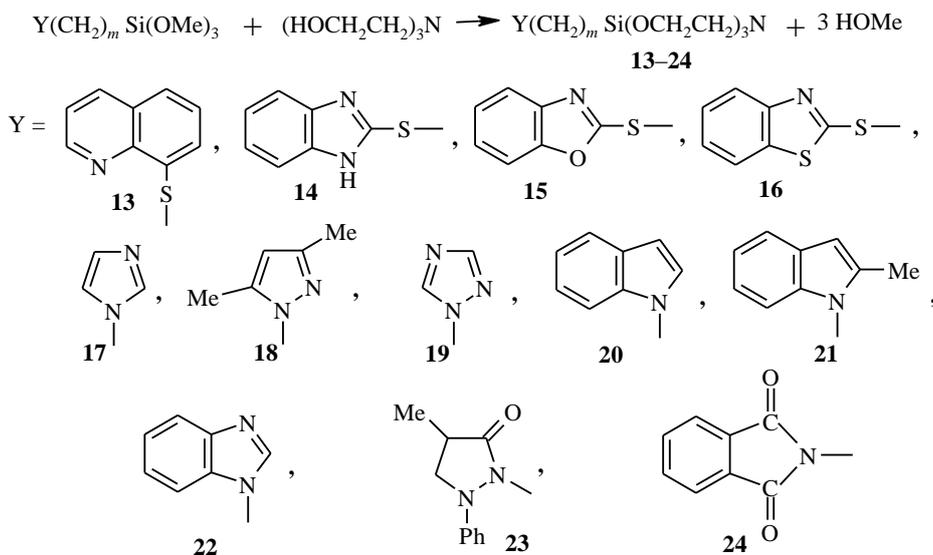
2-(Бензимидазолитиометил)триметокси- (**2a**) и -метилдиметоксисиланы (**2b**) выделить перегонкой в чистом виде не удалось из-за протекания реакции поликонденсации за счет групп NH и OCH_3 с выделением метанола. Однако соединение **2a** без выделения его из реакционной смеси удалось перевести в соответствующие производные силатрана и силсесквиоксана.

Перезтерификация (гетерилтиометил)- и (N-гетерилметил)триметоксисиланов триэтанолмином приводит к соответствующим (гетерилтиометил)- и (N-гетерилметил)силатранам [6–11].

(Гетерилтиометил)- и (N-гетерилметил)силатраны **13–24** – бесцветные кристаллические вещества, растворимые в галогенуглеводородах, MeCN, ДМСО, ДМФА, с т. пл. от 127 °С (**22**) до 237 °С (**14**).

В их ИК спектрах силатранильной группе Si(OCH₂CH₂)₃N (SA) соответствуют полосы поглощения, ν , см⁻¹: 570–575, 775–785, 905–915, 935–940, 1075–1085 и 1105–1115, которые не зависят от природы гетероцикла [12–14].

Полосы поглощения УФ спектров YCH₂–SA **13**, **15** и **16** батохромно смещены по сравнению со спектрами YCH₂SiMe₃ [15]. В спектрах соединений **13**, **15** и **16** этот сдвиг составляет 13, 2 и 5 нм соответственно. Значительный батохромный сдвиг этой полосы в УФ спектре соединения **13**, по-видимому, обусловлен суперэлектрондонорным эффектом группы CH₂–SA, который существенно повышает нуклеофильность атома серы, сопряженного с хинолиновым гетероциклом. Столь значительные изменения в УФ спектрах под влиянием индуктивного эффекта несопряженного с атомом серы заместителя до сих пор не наблюдались.



$m = 1$; | kz **21**, **22** $m = 1, 3$

В силатранах, содержащих фрагмент SCH₂–SA **13**, **15** и **16**, координационное взаимодействие между атомом Si и эндоциклическим гетероатомом (N, O, S), т. е. с замыканием шести- или пятичленного хелатного цикла, не реализуется. При этом фрагмент YSCH₂Si является плоским (торсионный угол SCSiO 179 °С) [6, 16], и эффект *n*, σ -гиперсопряжения вследствие этого невозможен.

Кристаллическая и молекулярная структура соединений **13**, **16** и **19** установлена методом рентгеноструктурного анализа [6, 10, 16] (рис. 1–3).

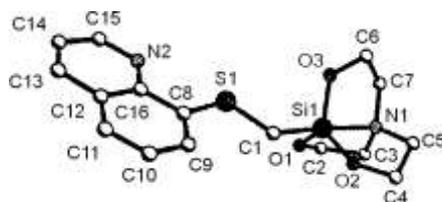


Рис. 1. (8-Силатранилметилтио)хинолин (**13**)

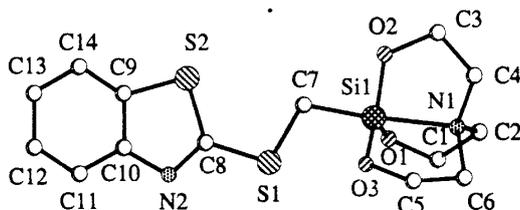


Рис. 2. (2-Силатранилметилтио)бензотиазол (**16**)

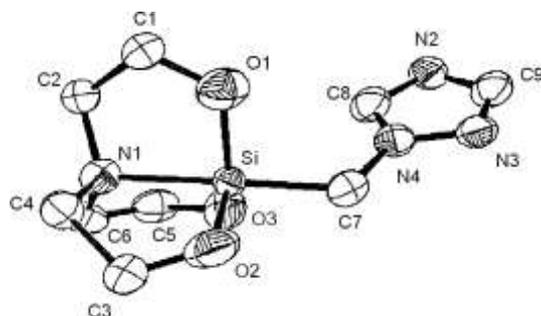
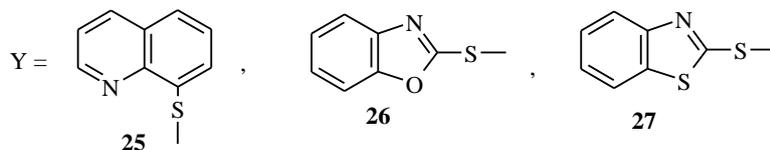
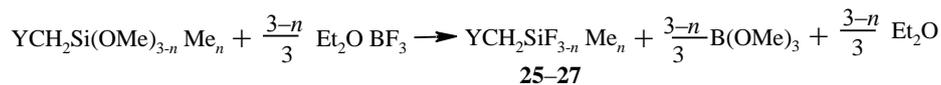


Рис. 3. 1-(N-Силатранилметил)-1,2,4-триазол (**19**)

Геометрия силатрановой системы (8-силатранилметилтио)хинолина (**13**), (2-силатранилметилтио)бензотиазола (**16**) и 1-(N-силатранилметил)-1,2,4-триазола (**19**) близка к стандартной. Длина связи N→Si в них 2.111(3) – **13**, 2.100(2) – **16**, 2.095(5) Å – **19** соответственно. Эти значения указывают, что группа YCH₂ в перечисленных соединениях проявляет слабый –I-эффект. Существующая линейная корреляция между величинами $l_{N \rightarrow Si}$ и $\sigma_I(YCH_2)$ в силатранах указывает, что значения σ_I для этих заместителей 0.22 – (**13**), 0.26 – (**16**), 0.28 – (**19**) соответственно [17].

Наличие у атома кремния двух и особенно трех высокоэлектроотрицательных атомов фтора значительно повышает его электрофильность. При благоприятных стерических условиях это приводит к донорно-акцепторному взаимодействию экзоциклического атома кремния с эндоциклическим атомом азота гетероцикла.

Реакции триметокси- и метилдиметоксисилилметильных производных 8-меркаптохинолина, 2-меркаптобензоксазола, 2-меркаптобензотиазола с эфиром трехфтористого бора приводят к соответствующим (гетерилтио-метил)трифтор- и метилдифторсиланам **25–27**.



$n = 0; 1$ кз 25 $n = 0, 1$

Соединение **25** ($n = 0$) – маслообразное труднокристаллизующееся с резким запахом вещество, **25** ($n = 1$) – желтоватый аморфный порошок, **26**, **27** – бесцветные кристаллы без запаха, устойчивые на воздухе.

В ИК спектрах соединения **25** ($n = 1$) группе SiF_2Me соответствуют полосы поглощения $870, 940 \text{ см}^{-1}$. Добавление фенола или HClO_4 в раствор **25** ($n = 1$) в ацетонитриле с целью протонирования атома азота и разрыва предполагаемой связи $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ не приводит к смещению полос $\nu(\text{Si}-\text{F})$ в спектре [6]. Положение этих полос сохраняется и в спектрах растворов **25** ($n = 1$) в трифторуксусной кислоте. Полосы $\nu(\text{Si}-\text{F})$ остаются неизменными по положению и интенсивности и при понижении температуры раствора соединения **25** ($n = 1$) в CS_2 вплоть до замерзания.

Таким образом, спектроскопические данные свидетельствуют об отсутствии в молекуле **25** ($n = 1$) координационной связи $\text{N} \rightarrow \text{Si}$.

В УФ спектре соединения **25** ($n = 1$) наблюдается значительный (18 нм) гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы ($\lambda_1 317 \text{ нм}$) по сравнению с 8-этилтиохинолином ($\lambda_1 335 \text{ нм}$). Так как атом кремния в **25** ($n = 1$) тетракоординирован, такое большое смещение может быть обусловлено суммарным $-\text{I}$ -эффектом группы $\text{CH}_2\text{SiF}_2\text{Me}$ и n, σ^* -гиперсопряжением в группировке $\text{SCH}_2\text{Si}(\text{F})$, понижающими электронную плотность на атоме серы.

В ИК спектрах соединений **26** и **27** полосы поглощения группировки SiF_3 ($465\text{--}470, 730, 750\text{--}755, 840\text{--}845, 890 \text{ см}^{-1}$) подтверждают тригонально-бипирамидальное окружение атома кремния [15]. Вследствие донорно-акцепторного взаимодействия $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ полосы скелетных колебаний оксазольного и тиазольного гетероциклов смещены в высокочастотную область в интервале $1000\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$. Наличие в этих соединениях донорно-акцепторной связи $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Длина этой координационной связи в молекулах **26** и **27** $1.967(4)$ и $1.988(3) \text{ \AA}$ соответственно (рис. 4, 5) [18].

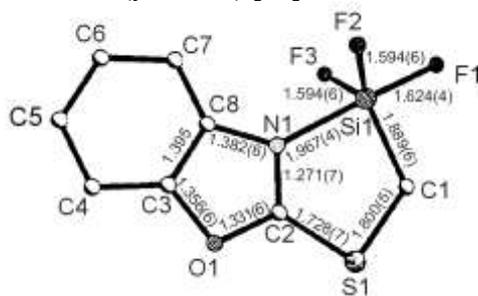


Рис. 4. (2-Трифторсиллилметилтио)бензоксазол (**26**)

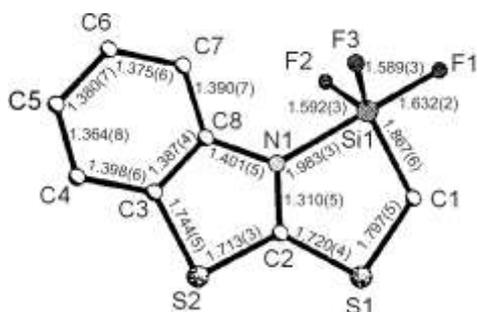
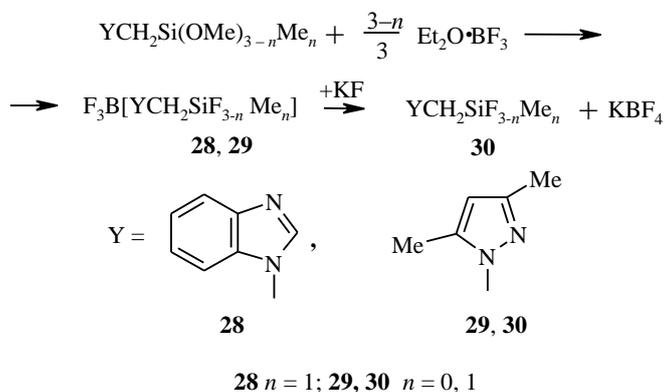


Рис. 5. (2-Трифторсилилметилтио)бензтриазол (**27**)

Сходство химического строения соединений **26** и **27** обуславливает близость их соответственных геометрических параметров. В их молекулах координационный полиэдр пентакоординированного атома Si – искаженная тригональная бипирамида. Межатомное расстояние N → Si в молекуле **26** на 0.02 Å короче, чем в **27**, что соответствует большей электроотрицательности атома O по сравнению с атомом S. Длина аксиальной связи Si–F(1) в **26** 1.624 (4), в **27** – 1.632(2) Å соответственно. Длина экваториальной связи в **26** – Si–F(2) – 1.594(6), Si–F(3) – 1.594(6), в **27** – 1.592(3) и 1.589(3) Å соответственно.

2-(Трифторсилилметилтио)бензоксазол **26** в бензольном растворе существует в виде смеси циклической и ациклической форм ($\mu = 4.4$ и 3.9 D соответственно).

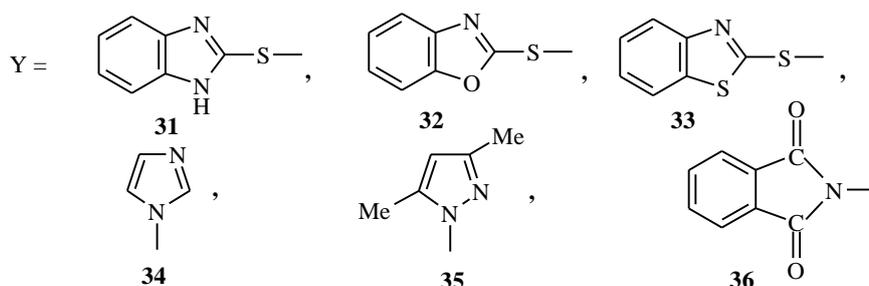
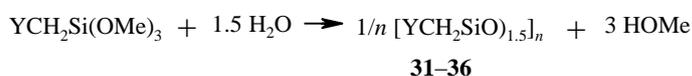
При взаимодействии (N-триметокси)- и метил(диметокси)силилметильных производных 3,5-диметилпиразола (**6a,b**) и бензимидазола (**10b**) с избытком эфира трехфтористого бора Et₂O·BF₃ протекает не только замещение метоксигрупп на атомы фтора, но и координация атома азота с молекулой BF₃ (образование производного B-трифторборазана):



Для отщепления BF₃ от аддуктов **29** ($n = 0, 1$) впервые использованы KF или (H₂N)₂CO. Комплексы **28** и **29** – бесцветные порошки с температурой плавления до 109 °C, **30** ($n = 0, 1$) – бесцветные легко гидролизующиеся жидкости.

Гидролиз 2-(гетерилтиометил)- и (N-гетерилметил)триметоксисиланов приводит к соответствующим поли(2-гетерилтиометил)- (**31–33**) и поли-(N-гетерилметил)силсесквиоксанам (**34–36**) [7, 9, 19].

Полисилесквиоксаны **31–33** – тонкодисперсные желтоватые порошки, **34–36** – бесцветные порошкообразные вещества. Их структура подтверждается наличием в ИК спектрах интенсивных полос поглощения в области 1020–1100 см⁻¹ (Si–O–Si) и отсутствием полос поглощения силанольных групп при 3690 см⁻¹ (Si–OH).



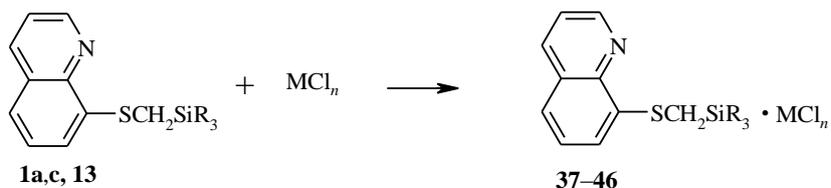
Исследована сорбция силесквиоксанами **31–33** соединений благородных металлов в высших степенях окисления – Au(III), Pd(II) и Pt(IV). Наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к золоту(III) обладает поли(2-бензимидазолилтиометил)силесквиоксан **31** (70–95%). Для количественного (до 99%) извлечения микроколичеств палладия(II) из солянокислых растворов более перспективным оказался поли(2-бензотиазолилтиометил)силесквиоксан **33**. Этот же сорбент предпочтителен для группового извлечения Au(III), Pd(II) и Pt(IV) (95–100%) из концентрированных растворов HCl.

Данные элементного анализа сорбентов, "насыщенных" соответствующим металлом, указывают, что поли(2-гетерилтиометил)силесквиоксаны **31** и **33** вытесняют из координационной сферы хлорида металла два атома хлора. Это свидетельствует об их бидентатности. В то же время при извлечении металлов сорбентом **32** процесс комплексообразования сопровождается вытеснением лишь одного атома хлора из координационной сферы металла, что свидетельствует о монодентатности комплексообразующей группы, т. е. указывает на отсутствие координации металла с атомом кислорода, характерной для благородных металлов. Следствием этого являются невысокие значения сорбционных емкостей (64, 48, 34 мг/г – для Au(III), Pd(II), Pt(IV) соответственно) и коэффициентов распределения D, которые равны 800 – Au(III), 650 – Pd(II), 610 см²/г – Pt(IV) для сорбента **32**.

В ИК спектрах сорбентов **31–33**, "насыщенных" металлом, присутствуют полосы в области 300–400 см⁻¹, указывающие на наличие связи металл–азот. Спектроскопические данные и бидентатность комплексообразующих групп сорбентов **31** и **33**, но не **32**, указывают, что координационными центрами в **31** и **33** является пиридиновый атом азота и эндоциклический фрагмент NH или S соответственно. В сорбенте **32** координационным центром является лишь атом азота. Сульфидный атом серы экзоциклической группировки SCH₂SiO_{1.5} в процессе комплексообразования участия не принимает. Это, по-видимому, обусловлено его стерической недоступностью.

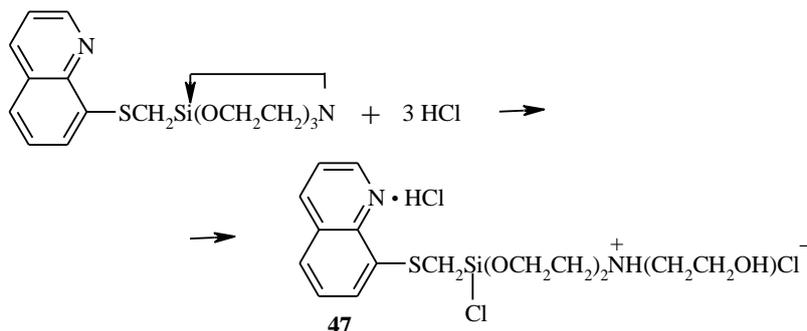
Особый интерес представляет координационная способность кремний-органических производных широко известного комплексона 8-меркаптохинолина, содержащего группировки SiMe_3 , $\text{Si}(\text{OMe})_3$, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$. Образование этими соединениями комплексов обеспечивается наличием благоприятно расположенных атомов S и N, а также характером замещения у атома Si и природой сорбируемого металла. Соединения **1a**, **c** и **13** образуют с CuCl_2 , ZnCl_2 , PtCl_2 и SnCl_2 комплексы состава 1:1 [20].

Полученные комплексы **37–46** – разнообразные окрашенные порошки, не растворимые в воде.



1a R = OMe; **37** $\text{MCl}_n = \text{CuCl}_2$, **38** ZnCl_2 , **39** SnCl_2 , **40** HCl; **13** R = $1/3 (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, **41** $\text{MCl}_n = \text{CuCl}_2$, **42** ZnCl_2 , **43** SnCl_2 , **44** HCl; **1c** R = Me, **45** $\text{MCl}_n = \text{PtCl}_2$, **46** CuCl_2

8-(Силатранилметилтио)хинолин **13** при взаимодействии с эквимольным количеством HCl в диэтиловом эфире образует гидрохлорид состава 1:1. При избытке HCl (1:3) наблюдается расщепление силатранового остова.



Структура соединения **47** подтверждается наличием в ИК спектре широкой полосы поглощения с максимумом 3300 см^{-1} [ν (OH)] и исчезновением полосы поглощения 570 см^{-1} (скелетное колебание силатранового остова).

УФ спектры растворов полученных комплексов **37–46** в CH_3CN можно разделить на 3 типа. К первому относятся спектры комплексов **38**, **42** и **45**. Присутствие в этих спектрах полос поглощения исходных лигандов **1a**, **c** и **13**, интенсивность которых зависит от концентрации комплекса в растворе, обусловлено частичной диссоциацией. Комплексы этого типа характеризуются гипсохромным сдвигом коротковолновой полосы поглощения лиганда (λ_{max} 250–260 нм) до 235–240 нм. Длинноволновая полоса ($\lambda_{\text{max}} = 335\text{--}350 \text{ нм}$) также смещена в голубую область (310–320 нм). Она расщеплена на два близко расположенных компонента.

Ко второму типу принадлежат УФ спектры комплексов **39** и **43**, которые подобны спектрам **1a,c** и **13**. Гидрохлориды и комплексы **39** и **43** также частично диссоциированы в растворе на исходные компоненты. Отличительной особенностью спектров второго типа является наличие полосы поглощения в области 360–410 нм и расщепление коротковолновой полосы поглощения на две с максимумами при 260–275 и 230–245 нм.

Третий тип включает спектры комплексов **37** и **41**. Они, наряду с весьма малоинтенсивными полосами поглощения **1a,c** и **13**, являются суперпозицией спектров первых двух типов: хелатного строения и со связью N→Cu.

Для однозначного установления строения образующихся комплексов выполнен рентгеноструктурный анализ 8-(триметилсилилметилтио)хинолина с PtCl₂ (**45**) [21] (рис. 6).

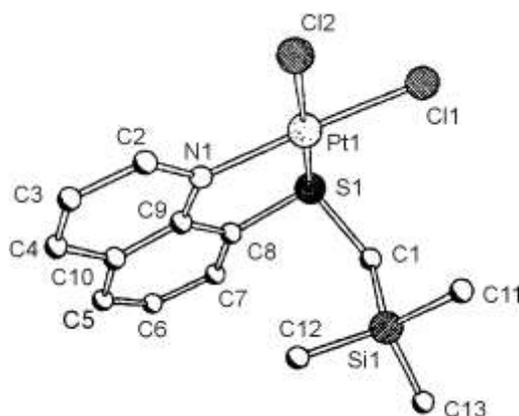


Рис. 6. Комплекс (8-триметилсилилметилтио)хинолина с PtCl₂ (**45**)

Атом Pt в комплексе **45** координирован с атомами N и S с образованием хелатного цикла. В элементарной ячейке кристалла находятся две симметрически независимые молекулы комплекса. Основное различие их конформаций заключается в ориентации триметилсилильной группы относительно средней плоскости молекулы, т. е. имеет место так называемая контактная конформация, когда в структуре сосуществуют два конформационных изомера (рис. 7). Длины связей Pt–N и Pt–S 2.017(9) и 2.225(3)Å соответственно.

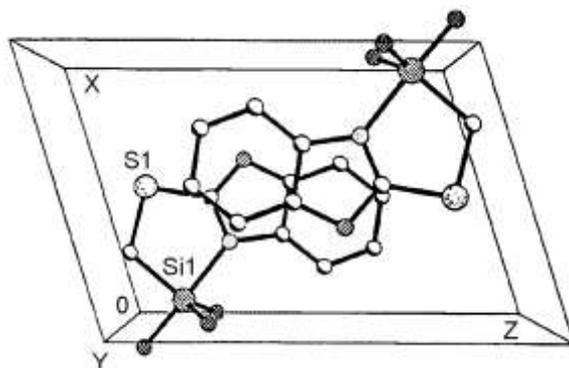


Рис. 7. Ориентация триметилсилильной группы относительно средней плоскости молекулы

Биологическая активность синтезированных соединений обусловлена как наличием гетероциклической системы, так и присутствием атома кремния в соответствующем обрамлении.

Изучена фунгицидная (*in vitro*) и пестицидная активность (гетерилтио-метил)- и (N-гетерилметил)триорганилсиланов, -силатранов и их комплексов с хлоридами металлов (табл. 1, 2).

Т а б л и ц а 1

Инсектоакарицидная и нематоцидная активность YCH_2SiX_3 и их комплексов с хлоридами металлов (MCl_n)*

Со-единение	Y	X	MCl_n	Гибель насекомых, % (при действии 0.5% водн. р-ра)		Снижение галлообразования на корнях огурцов, %
				комнатные мухи	жуки рисового долгоносика	
14	2-Бензимидазолитио-	1/3 $(OCH_2CH_2)_3N$	–	35	100	65
15	2-Бензоксазолитио-	1/3 $(OCH_2CH_2)_3N$	–	32	100	Герб. эф.
16	2-Бензотиазолитио-	1/3 $(OCH_2CH_2)_3N$	–	45	100	0
18	3,5-Диметилпиразолил-	1/3 $(OCH_2CH_2)_3N$	–	88	59	0
22	1-Бензоимидазолил-	1/3 $(OCH_2CH_2)_3N$	–	42	100	65
38	8-Хинолилтио-	OMe	$ZnCl_2$	100	100	41
39	8-Хинолилтио-	OMe	$SnCl_4$	82	100	100
41	8-Хинолилтио-	$(OCH_2CH_2)_3N$	$CuCl_2$	2	24	6
44	8-Хинолилтио-	$(OCH_2CH_2)_3N$	HCl	0	0	88

*Совместно с О. К. Гриб, Е. А. Прохорчук, А. Г. Емлюной (Днепропетровский химико-технологический институт).

Данные табл. 1, 2 свидетельствуют, что 1-(2-гетерилтиометил)силатраны **14–16**, комплексы 8-(триметоксисилметилтио)хинолина с $ZnCl_2$ **38** и $SnCl_4$ **39** в дискриминирующей концентрации оказывают эффективное инсектицидное действие на комнатных мух и жуков рисового долгоносика. Однако при снижении концентрации до 0.05% гибель насекомых не превышала 35%. 2-(Силатранилметилтио)бензоимидазол **14**, комплексы (8-триметоксисилметилтио)хинолина со $SnCl_4$ **39** и 8-(силатранилметилтио)хинолина с HCl **44** в дозе 80 мг/кг обладают высокой нематоцидной активностью, вызывая гибель нематоды на 65–100%. В целом высокой фунгицидной и бактерицидной активностью изученные соединения в низких концентрациях не обладают.

**Фунгицидная активность YCH_2SiX_3
и их комплексов с хлоридами металлов (MCl_n)**

Со- еди- не- ние	Y	X	MCl_n	Процент торможения роста и развития*					
				колоний бактерий и грибов (конц. 0.003%)				болезней на зеленых растениях (0.1%)	
				1	2	3	4	5	6
14	2-Бензимидазолтио-	1/3 (OCH ₂ CH ₂) ₃ N	–	20	20	27	0	25	41
15	2-Бензоксазолтио-	1/3 (OCH ₂ CH ₂) ₃ N	–	26	14	26	20	0	53
16	2-Бензотиазолтио-	1/3 (OCH ₂ CH ₂) ₃ N	–	26	11	8	0	0	0
18	3,5-Диметилпиразолил-	1/3 (OCH ₂ CH ₂) ₃ N	–	20	28	18	0	0	0
22	Бензимидазолтио-	1/3 (OCH ₂ CH ₂) ₃ N	–	7	14	0	0	12	0
38	8-Хинолилтио-	OMe	ZnCl ₂	20	40	0	26	12	0
39	8-Хинолилтио-	OMe	SnCl ₄	20	11	20	13	31	0
41	8-Хинолилтио-	1/3 (OCH ₂ CH ₂) ₃ N	CuCl ₂	45	14	36	17	18	0
44	8-Хинолилтио-	1/3 (OCH ₂ CH ₂) ₃ N	HCl	33	2	34	4	18	0
46	8-Хинолилтио-	Me	CuCl ₂	20	25	26	20	12	55

*1 – *Xanthomonas malvacearum*2 – *Fusarium moniliforme*3 – *Penicillium cyclopium*4 – *Venturia inaequalis*5 – *Aspergillus niger*6 – *Botrytis cinerea*

Токсичность (гетерилтиометил)силатранов сильно зависит от природы эндоциклического гетероатома. LD₅₀ (8-силатранилметилтио)хинолина, (2-силатранилметилтио)бензимидазола, -бензоксазола, -бензотиазола и 1-(N-силатранилметил)бензимидазола 5, 205, 1349, 3000 и 603 мг/кг соответственно. Через 30 мин после инъекций коразола антикоразоловый эффект этих соединений в дозе 10 мг/кг не проявляется. При введении веществ **15** и **16** за час до инъекции коразола наблюдается противосудорожный эффект.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Метил-1-[3-(триметоксисилил)пропил]индол (9d). К 17.25 г (0.131 моль) 2-метил-индола добавляют 3.01 г (0.131 моль) натрия в 50 мл метанола. На роторном испарителе отгоняют метанол. Добавляют 100 мл ДМФА, 0.003 г 18-краун-6 и 26.03 г (0.131 моль) (3-хлорпропил)триметоксисилана. Смесь перемешивают 2 ч при 80–90 °С. Выпавший осадок отфильтровывают. Перегонкой выделяют 27.68 г (72%) **9d** с т. кип. 168–172 °С/2 мм рт. ст. Найдено, %: С 59.99; Н 8.05; N 4.72; Si 9.22. C₁₅H₂₃NO₃Si. Вычислено, %: С 61.40; Н 7.90; N 4.77; Si 9.57.

Аналогично получен **1-[3-(триметоксисилил)пропил]бензимидазол (10d)**, т. кип. 158–160 °С/2 мм рт. ст. (65%). Найдено, %: С 56.23; Н 7.53; N 10.75; Si 9.73. C₁₃H₂₀N₂O₃Si. Вычислено, %: С 55.69; Н 7.19; N 9.99; Si 10.02.

2-Метил-1-(3-силатранилпропил)индол (21). К 0.67 г (0.002 моль) **9d** добавляют 0.34 г (0.002 моль) триэаноламина. Через несколько часов из реакционной смеси кристаллизуется продукт реакции. При его перекристаллизации из смеси хлороформ–гексан (1:1) выделяют 0.6 г (88%) **21** с т. пл. 141–142 °С/2 мм рт.ст. Найдено, %: С 61.74; Н 8.37; N 7.86; Si 8.22. C₁₈H₂₆N₂O₃Si. Вычислено, %: С 62.39; Н 7.56; N 8.08; Si 8.11.

Аналогично получен **1-(3-силатранилпропил)бензимидазол (22)**, т. пл. 172–173 °С (85%). Найдено, %: С 56.11; Н 7.81; N 12.26; Si 8.09. C₁₆H₂₃N₃O₃Si. Вычислено, %: С 57.63; Н 6.95; N 12.60; Si 8.42.

2,5-Диметил-1-(трифторсилилметил)пиразол(трифтор)бор (29). К 7.65 г (0.033 моль) 2,5-диметил-1-(триметоксисилилметил)пиразола (**6a**) добавляют по каплям 14.05 г (0.099 моль) эфирата трехфтористого бора. Смесь перемешивают на магнитной мешалке 1 ч при 34 °С. Отгоняют легкокипящие фракции. Перегонкой в вакууме выделяют 7.35 г (85%) комплекса **29**, т. пл. 50–53 °С. Найдено, %: С 27.22; Н 3.48; N 10.69; Si 10.04; F 42.23. C₆H₉BF₆N₂Si. Вычислено, %: С 27.50; Н 3.46; N 10.69; Si 10.72; F 43.50.

Аналогично получен **1-(метилдифторсилилметил)бензимидазол(трифтор)бор (28)**, т. пл. 109 °С (выход 92%). Найдено, %: С 38.50; Н 3.70; N 10.34; Si 9.23; F 32.79. C₉H₁₀BF₃N₂Si. Вычислено, %: С 38.60; Н 3.60; N 10.00; Si 10.03; F 33.92.

2,5-Диметил-1-(трифторсилилметил)пиразола (30) (n = 0). К 7.00 г (0.03 моль) **6a** добавляют по каплям 5.83 г (0.03 моль) эфирата трехфтористого бора. Смесь перемешивают на магнитной мешалке 1 ч при 34 °С. Отгоняют легкокипящие фракции. Добавляют 1.01 г (0.0174 моль) KF или 1.04 г (0.0174 моль) (H₂N)₂CO. Перегонкой в вакууме выделяют 4.43 г (76%) соединения **30 (n = 0)** с т. кип. 63 °С/5 мм рт. ст. Найдено, %: С 36.48; Н 5.12; N 13.72; F 27.20. C₆H₉N₂SiF₃. Вычислено, %: С 37.10; Н 4.67; N 14.46; F 29.34.

Аналогично получен **2,5-диметил-1-(метилдифторсилилметил)пиразол (30) (n = 1)**, т. кип. 62 °С/ 6 мм рт. ст. (83%). Найдено, %: С 44.58; Н 6.62; N 14.57; Si 13.99; F 18.07. C₇H₁₂F₂N₂Si. Вычислено, %: С 44.19; Н 6.39; N 14.72; Si 14.76; F 19.97.

Соединения **1–8, 10a,b–20** и **31–47** получены по ранее описанной методике [6, 7, 9–11, 18–21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Э. Я. Лукевиц, А. Е. Пестунович, *Успехи химии*, **41**, 1994 (1972).
2. Э. Я. Лукевиц, И. Д. Сегал, *Пиридиновые и хинолиновые производные элементов IVB группы*, Препр., Рига, 1986, Ч. 1 – 64 с., Ч. 2 – 71 с.
3. E. Lukevics, I. D. Segal, *Organomet. Chem. Rev.*, 69 (1988).
4. В. А. Лопырев, Л. И. Ларина, М. Г. Воронков, *ЖОрХ*, в печати.
5. М. Г. Воронков, В. А. Пестунович, Ю. И. Бауков, *Металлоорг. химия*, **4**, 1210 (1991).
6. М. Г. Воронков, Н. Ф. Чернов, О. М. Трофимова, Ю. Э. Овчинников, Ю. Т. Стручков, Г. А. Гаврилова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 758 (1993).
7. М. Г. Воронков, Н. Ф. Чернов, О. М. Трофимова, Т. Н. Аксаментова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1965 (1993).
8. О. М. Трофимова, Н. Ф. Чернов, М. Г. Воронков, *Успехи химии*, **68**, 318 (1999).
9. Н. Ф. Чернов, Ю. И. Болгова, О. М. Трофимова, М. Г. Воронков, *ЖОХ*, **69**, 1453 (1999).

10. М. Г. Воронков, Э. А. Зельбст, А. А. Кашаев, О. М. Трофимова, Ю. И. Болгова, В. С. Фундаменский, Н. Ф. Чернов, *ДАН*, **376**, 5 (2001).
11. Э. И. Бродская, Ю. И. Болгова, О. М. Трофимова, Н. Ф. Чернов, М. Г. Воронков, *ЖОХ*, в печати.
12. M. G. Voronkov, V. M. Dyakov, S. V. Kirpichenko, *J. Organomet. Chem.*, **233**, 1 (1982).
13. V. Pestunovich, S. Kirpichenko, M. Voronkov, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Ed. Z. Rappoport and Y. Apeloig, New York, 1998, **2**, 1447.
14. 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. акад. В. А. Коптюга, Новосибирск, 1985, вып. 31, 175.
15. Э. И. Бродская, В. В. Беляева, О. М. Трофимова, Н. Ф. Чернов, В. Б. Пухнаревич, М. Г. Воронков, *ЖОХ*, **70**, 1139 (2000).
16. Ю. Э. Овчинников, Ю. Т. Стручков, Н. Ф. Чернов, О. М. Трофимова, М. Г. Воронков, *ДАН*, **328**, 330 (1993).
17. М. Г. Воронков, В. В. Беляева, *ЖОХ*, в печати.
18. Yu. E. Ovchinnikov, Yu. T. Struchkov, N. F. Chernov, O. M. Trofimova, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.*, **461**, 27 (1993).
19. М. Г. Воронков, Ю. Н. Пожидаев, Н. Ф. Чернов, О. М. Трофимова, *ДАН*, **326**, 827 (1992).
20. Н. Н. Чипанина, Л. В. Шерстянникова, О. М. Трофимова, Н. Ф. Чернов, В. К. Турчанинов, М. Г. Воронков, *ЖОХ*, **70**, 1147 (2000).
21. Н. К. Скворцов, Н. Ф. Чернов, О. М. Трофимова, В. К. Бельский, В. М. Светличная, М. Г. Воронков, *ЖОХ*, **64**, 54 (1994).

*Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск 664033, Россия
e-mail: voronkov@iriokh.irk.ru*

Поступило в редакцию 27.03.2001