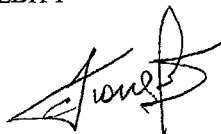


На правах рукописи

КОПСОВ СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ



**НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
С УЧАСТИЕМ ТРИС(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)СИЛАНА**

Специальность 02 00 03 – «Органическая химия»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Уфа-2008

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Злотский Семен Соломонович
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Кантор Евгений Абрамович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Грабовский Станислав Анатольевич
Ведущая организация	Башкирский Государственный Университет

Защита состоится «25» апреля 2008 года в 10-30 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212 289 01 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу 450062, Республика Башкортостан, г Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета

Автореферат диссертации разослан «20» \_\_\_\_\_ марта \_\_\_\_\_ 2008 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Сыркин А М

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

В последние годы находит широкое применение в органическом синтезе реагент трис(триметилсилил)силан (ТТМС). Этот реагент с успехом используется при восстановлении моно- и полигалогидалканов различного строения, а также в синтезе кремнийорганических продуктов за счет присоединения по кратным связям. Эффективность данного реагента при восстановлении широкого спектра соединений, а также его низкая токсичность по сравнению с другими аналогами делают использование трис(триметилсилил)-силана привлекательным.

Но известные методы использования силанов в качестве восстановителей подразумевают проведение свободнорадикальных реакций в среде органических растворителей, таких как бензол или толуол, а это зачастую затрудняет выделение целевых продуктов из реакционной смеси. Кроме того, высокая токсичность этих соединений является причиной некоторых ограничений на использование данного типа реакций для получения биологически активных соединений, а их опасность для окружающей среды и человека препятствует широкому применению в промышленных масштабах. В этой связи существует проблема усовершенствования процессов восстановления и присоединения с использованием трис(триметилсилил)силана.

Эти задачи представляются важными и соответствуют основным направлениям развития современной органической химии.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с заданием Министерства образования и науки Российской Федерации по тематическому плану НИР УГНТУ «Разработка научных основ методов регио- и стереонаправленного синтеза, основанных на радикальных, ион-радикальных и каталитических превращениях» (рег номер 0120.0 410562) на 2004-2008 гг.

### Цель работы:

– получение органических кремнийпроизводных, содержащих трис(триметилсилил)силильный фрагмент, взаимодействием ТТМС в водной среде с рядом соединений, имеющих двойные и тройные углерод-углеродные и двойные углерод-кислородные связи,

– подбор оптимальных условий проведения реакций восстановления галогенов и отщепления халькогенной группы в органических соединениях различных классов трис(триметилсилил)силаном в воде,

3

– изучение взаимодействия трис(триметилсилил)силана с предельными и непредельными соединениями, содержащими гем-дихлорциклопропановый фрагмент

### **Научная новизна.**

В результате проведенных исследований было впервые осуществлено присоединение трис(триметилсилил)силана по кратным связям углерод-углерод и углерод-кислород в водной среде.

Описан процесс восстановления в воде некоторых ненасыщенных гем-дихлорциклопропанов трис(триметилсилил)силаном. Определены оптимальные условия проведения реакции.

Доказан процесс раскрытия карбоцикла при взаимодействии 2-винил-1,1-дихлорциклопропана с трис(триметилсилил)силаном в свободнорадикальных условиях с образованием изомерных кремнийсодержащих дизамещенных алкенов.

### **Практическая ценность работы.**

Разработанные методы восстановления гем-дихлорциклопропанов до монохлорпроизводных с использованием трис(триметилсилил)силана используются в лабораториях ГУ «НИТИГ АН РБ». Образующиеся монохлорциклопропаны представляют интерес в качестве полупродуктов в синтезе гербицидов и фунгицидов.

### **Апробация работы.**

Результаты исследований представлялись на региональной межвузовской научно-технической секции «Промышленность. Экология. Безопасность» (Уфа, 2005), Четвертой Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2007), Всероссийской школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложение в естествознании» (секция «Химия» (Уфа, 2007)).

### **Публикации.**

По материалам диссертационной работы опубликовано 6 печатных работ, в том числе 3 статьи и тезисы трех докладов.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Материал работы изложен на 103 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц и 9 рисунков. Список литературы включает 120 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

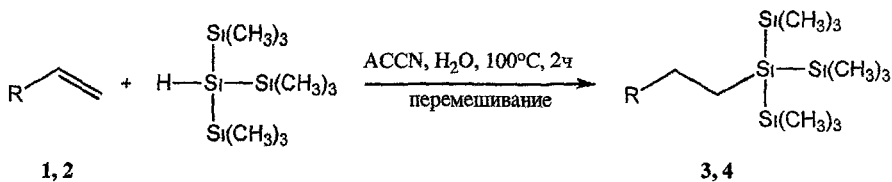
Причина использования воды в качестве растворителя для органических реакций не только в том, что это дешевый, безопасный для человека и окружающей среды реагент, но и потому, что зачастую вода повышает скорость реакции и селективность. Кроме того, использование воды позволяет упростить процесс выделения продуктов реакции из смеси различных реагентов, сводя его к экстракции гидрофобных соединений из водного слоя

В процессе реакции все гидрофобные материалы (исходное соединение, реагенты и инициатор), взвешенные в водной фазе, взаимодействуют между собой благодаря сильному перемешиванию, создающему эффективную воронку и дисперсию. Возможно, свободнорадикальное иницирование облегчается, благодаря увеличившейся поверхности контакта друг с другом мельчайших капель, содержащих трис(триметилсилил)силан и инициатор.

### **1 Присоединение трис(триметилсилил)силана по кратным связям углерод-углерод и углерод-кислород**

Известно, что органические и неорганические кремнийсодержащие гидриды способны присоединяться по кратным связям углерод-углерод и углерод-гетероатом. В настоящее время каталитическое гидросилилирование используется по многим направлениям от фундаментального органического синтеза до промышленного применения. Более того, в последние годы данный тип реакций интенсивно изучается из-за его исключительной важности в современной технологии. В этой связи мы провели углубленное и расширенное изучение процесса гомолитического присоединения широко распространенного кремнийорганического реагента трис(триметилсилил)силана по двойным и тройным связям

Ряд непредельных соединений был вовлечен в реакцию свободнорадикального гидросилилирования. Так, установлено, что гексен-5-ол-1 **1** и октен-1-ол-3 **2** в присутствии инициатора 1,1'-азо-бис(циклогексанкарбонитрил) (ACCN) в воде присоединяют трис(триметилсилил)силан по двойной связи против правила Марковникова

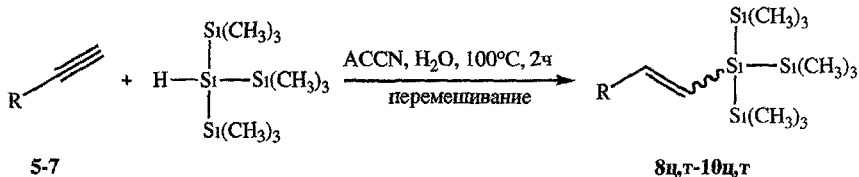


R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH (1, 3)

R = CH(OH)(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (2, 3)

При полной конверсии стартовых олефинов кремнийсодержащие продукты 6-[трис(триметилсилил)силил]гексанол-1 (3) и 1-[трис(триметилсилил)силил]-октанол-3 (4) образуются с количественными выходами (таблица 1)

Также показано, что фенилацетилен 5, циклогексилацетилен 6 и пропиоловая кислота 7 в аналогичных условиях присоединяют трис(триметилсилил)силан по тройной связи против правила Марковникова с образованием соответствующих дизамещенных алкенов 8ц,т-10ц,т (*цис*- и *транс*-изомеры).



R = Ph (5, 8ц,т)



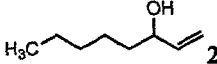
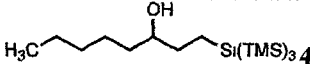
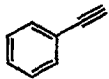
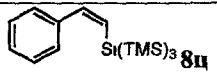
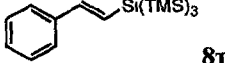
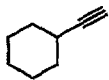
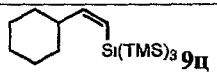
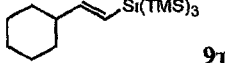

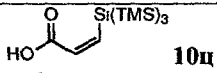
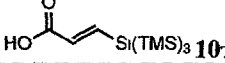
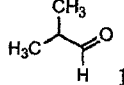
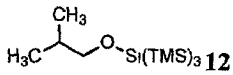
R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (6, 9ц,т)

R = COOH (7, 10ц,т)

И вновь конверсия исходных соединений составила 99%, а выходы продуктов реакции близки к количественным (таблица 1).

Данный пример служит ярким доказательством региоселективности присоединения трис(триметилсилил)силана по кратным углерод-углеродным связям (не по правилу Марковникова), так как в противном случае не имела бы места пространственная изомерия продуктов реакции

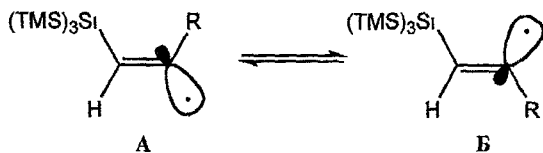
Таблица 1 – Результаты присоединения трис(триметилсилил)силана по кратным связям  
(субстрат 0.05 ммоль, ТТМСС 0.06 ммоль, АССН 0.015 ммоль, вода 5 мл, время реакции 2 ч, 100°C, перемешивание)

Исходное соединение	Продукт(ы)	Конверсия исходного соединения, %	Выход продукта(ов), % (цис/транс)
 <b>1</b>	 <b>3</b>	>99	99
 <b>2</b>	 <b>4</b>	>99	99
 <b>5</b>	 <b>8ц</b>  <b>8т</b>	>99	93 (99 1)
 <b>6</b>	 <b>9ц</b>  <b>9т</b>	>99	90 (3 1)
 <b>7*</b>	 <b>10ц</b>  <b>10т</b>	>99	95 (3:1)
 <b>11</b>	 <b>12</b>	>99	90**

\* В присутствии 0.285 моль 2-меркаптоэтанола

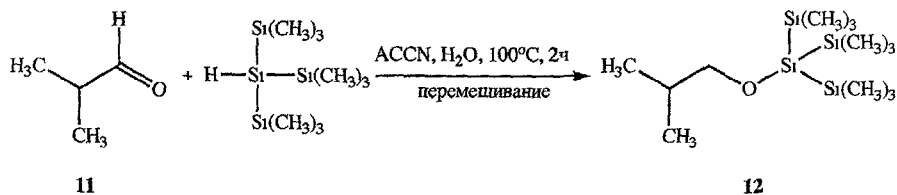
\*\* 0.1 ммоль ТТМСС

Достаточно высокая *цис*-стереоселективность (таблица 1) объясняется тем, что при равновесии в  $\sigma$ -радикалах **A** и **Б** объемная группа  $(\text{TMS})_3\text{Si}$  затрудняет *син*-атаку и радикал **A** играет большую роль в абстрагировании водорода



Следует отметить, что в случае проведения данной реакции с пропиоловой кислотой **7** (водорастворимый субстрат) продукты присоединения трис(триметилсилил)силана по тройной связи (кремнийорганические производные акриловой кислоты **10ц,г**) были обнаружены в органическом слое. Данный факт можно объяснить высокой гидрофобностью группы  $(\text{TMS})_3\text{Si}$ .

Также в аналогичных условиях свободнорадикального восстановления было проведено присоединение трис(триметилсилил)силана по двойной связи углерод-кислород карбонильной группы в изобутиральдегиде **11**. С выходом 75% получен кремнийсодержащий простой эфир **12**.



Полученные экспериментальные результаты по присоединению трис(триметилсилил)силана по кратным углерод-углеродным и углерод-кислородным связям согласуются с известной схемой, описывающей свободнорадикальное присоединение силан-радикала по двойной углерод-углеродной связи (рисунок 1).



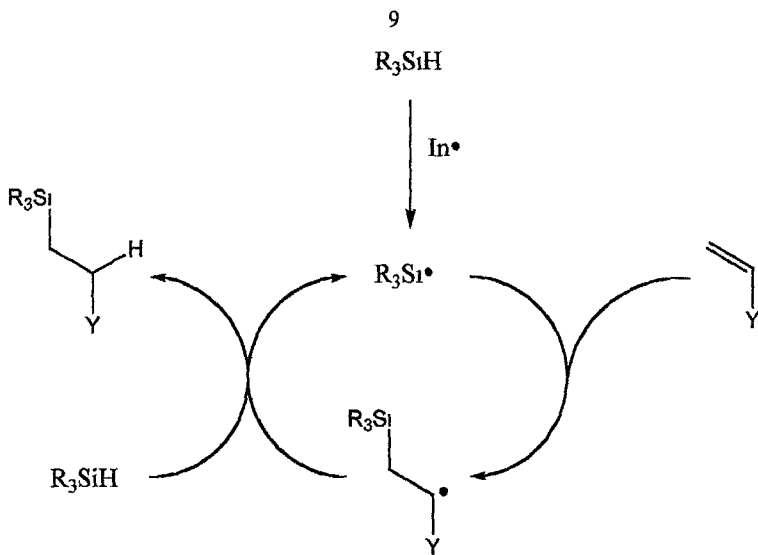


Рисунок 1 – Схема свободнорадикального присоединения кремнийорганических гидридов по двойной связи

Первично образующиеся свободные радикалы ( $In\bullet$ ) отрывают атом водорода от органического силана. Полученный силан-радикал присоединяется по двойной связи субстрата, давая свободнорадикальный аддукт. Последний затем реагирует с кремнийсодержащим гидридом с образованием продукта присоединения и «свежего» радикала  $R_3Si\bullet$ , вновь вступающего в цикл. Обрыв цепи происходит при радикал-радикальной комбинации.

Данная схема может быть перенесена на взаимодействие любого кремнийсодержащего гидрида с соединениями, содержащими кратные связи типа углерод-углерод, углерод-гетероатом и гетероатом-гетероатом.

## 2 Гомолитическое восстановление некоторых моно- и гем-дигалогенсодержащих соединений трис(триметилсилил)силаном в воде

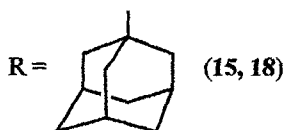
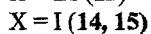
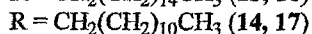
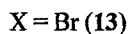
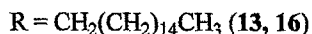
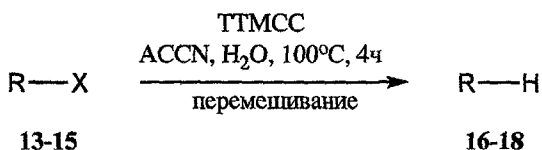
Известно, что трис(триметилсилил)силан является одним из перспективных на сегодняшний день восстанавливающих реагентов в свободнорадикальных реакциях, кроме того, известны его низкая токсичность и ряд других

преимуществ. Так, замена хлора, брома или иода на водород в ряде галогенсодержащих субстратов происходит без каких-либо затруднений с количественными выходами целевых продуктов. Однако, использование в описанных реакциях ароматических растворителей (бензол, толуол) представляет потенциальную опасность как для человека, так и для окружающей среды в целом. Поэтому представляется интересным и целесообразным оптимизация данных процессов.

В связи с этим использовавшиеся ранее органические растворители были заменены на экологически безопасную воду. При этом смена среды не повлияла на селективность реакций и выход продуктов, а также позволила упростить процесс выделения конечных соединений.

Для исследования реакций свободнорадикального восстановления галогена трис(триметилсилил)силаном в воде был использован ряд как гидрофобных, так и гидрофильных субстратов.

В качестве исходных соединений, нерастворимых в воде, были использованы 1-бромгексадекан **13**, 1-йоддодекан **14** и 1-иодадамантан **15**.

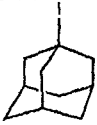



При полной конверсии стартовых галогенидов выходы соответствующих продуктов реакции **16-18** составили более 90% (таблица 2)

Выходы продуктов реакции высчитаны по данным ГЖХ-анализа с использованием внутреннего стандарта – декана. Время удерживания и масс-спектральные характеристики полученных соединений совпадали с таковыми у соответствующих эталонов.

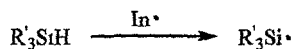
Таблица 2 – Результаты восстановления гидрофобных моногалогензамещенных субстратов трис(триметилсилил)силаном

(субстрат 0 05 ммоль, ТТМСС 0 06 ммоль, АССН 0 015 ммоль, вода 5 мл, время реакции 4 ч, 100°C, перемешивание)

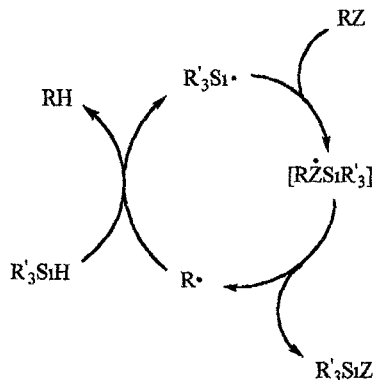
Субстрат	Продукт	Конверсия, %	Селективность, %
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{Br}$ <b>13</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ <b>16</b>	>99	97
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{I}$ <b>14</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ <b>17</b>	>99	95
 <b>15</b>	 <b>18</b>	>99	91

Описанные результаты согласуются с общей схемой восстановления галогенсодержащих соединений органическими силианами (рисунок 2). На первом этапе образуются первичные радикалы ( $\text{In}^\bullet$ ), которые участвуют в стадии инициации радикалов, отрывая атом водорода от восстанавливающего агента  $\text{R}'_3\text{SiH}$ . На стадии роста и развития цепи происходит удаление галогена  $Z$  в органическом субстрате под действием радикала  $\text{R}'_3\text{Si}^\bullet$  через переходное состояние  $[\text{RZ}(\bullet)\text{SiR}'_3]$ . Образовавшийся радикал  $\text{R}^\bullet$  реагирует с молекулой органического гидрида кремния, давая целевой восстановленный продукт совместно со «свежим» радикалом  $\text{R}'_3\text{Si}^\bullet$ , возвращающимся обратно в цикл. Цепные реакции заканчиваются радикал-радикальным взаимодействием.

Стадия инициации радикалов



Стадия роста и развития цепи



Стадия обрыва цепи

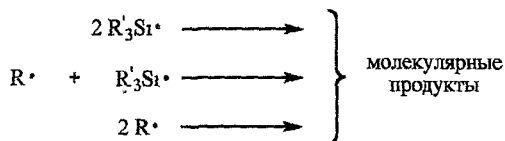
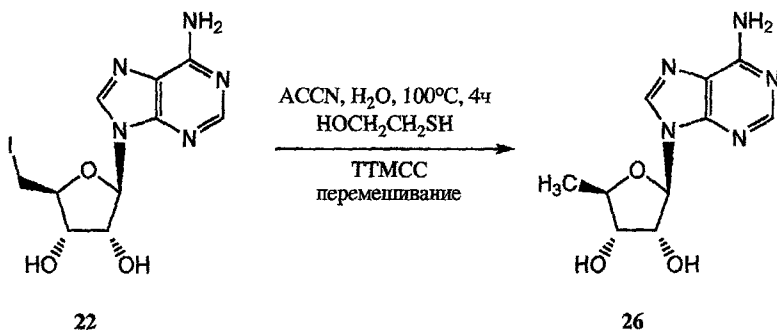
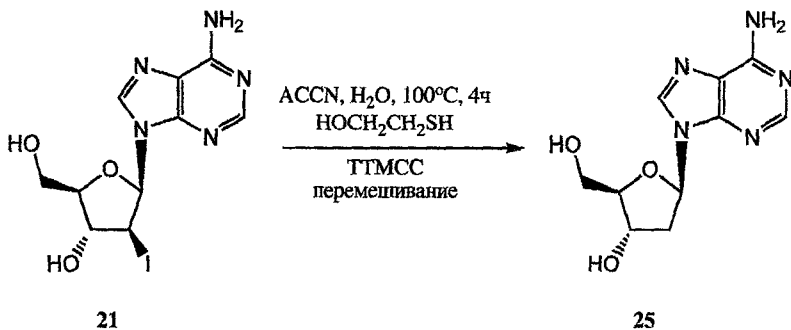
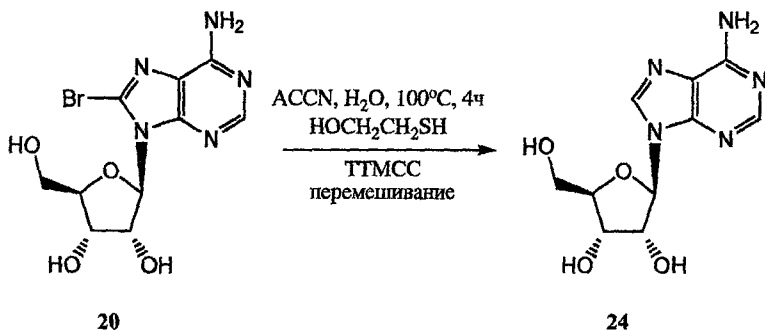
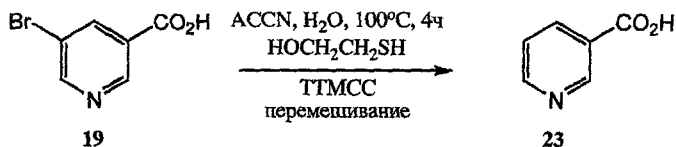


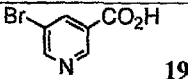
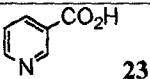
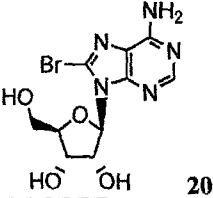
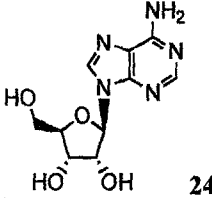
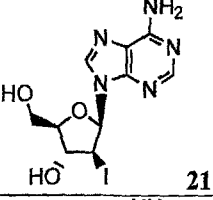
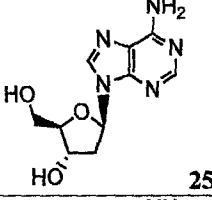
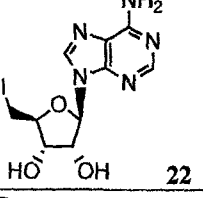
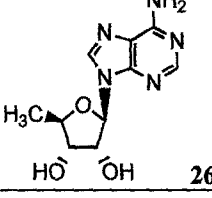
Рисунок 2 – Механизм радикально-цепных реакций замещения галогенов на водород органическими гидридами кремния

В качестве водорастворимых субстратов в реакции восстановления трис(триметилсилил)сианом были взяты 2-бромникотиновая кислота **19**, 8-бромаденозин **20**, 2'-иод-2'-деоксиаденозин **21**, 5'-иод-5'-деоксиаденозин **22**. Однако, при попытке проведения реакции в условиях, сходных с описанным выше восстановлением гидрофобных галогенсодержащих соединений, выходы соответствующих продуктов **23-26** были незначительны (менее 5%). Поэтому наше внимание было обращено к восстанавливающей системе  $(\text{TMS})_3\text{SiH/RSH}$ , в которой в качестве тиола был использован амфифильный 2-меркаптоэтанол. Последний ранее был успешно использован в ряде свободнорадикальных реакций



Добавление амфифильного 2-меркаптоэтанола к реакционной массе позволило достичь высоких значений конверсии исходных субстратов и селективности реакции (таблица 3)

Таблица 3 – Результаты восстановления гидрофильных моногалогензамещенных субстратов трис(триметилсилил)силаном (субстрат 0 05 ммоль, ТТМСС 0.06 ммоль, АССН 0.015 ммоль, 2-меркаптоэтанол 0 01425 ммоль, вода 5 мл, время реакции 4 ч, 100°C, перемешивание)

Исходное соединение	Продукт	Конверсия, %	Выход*, %
 19	 23	80	95
 20	 24	>99	94
 21	 25	98	99
 22	 26	>99	99

\* В пересчете на превращенное исходное соединение.

Можно отметить, что восстановление водорастворимых соединений трис(триметилсилил)силаном в воде имеет дополнительное преимущество по сравнению с проведением реакции в органических растворителях Упрощается процесс отделения целевых продуктов от побочных соединений, так как после экстракции реакционной массы пентаном гидрофобные компоненты (кремнийсодержащие производные, инициатор и др) переходят в органический слой, а продукты реакции остаются в водном. Дальнейшее проведение лиофилизации позволяет получить целевые соединения удовлетворительной для анализа чистоты без дополнительной очистки.

Восстановление органических галидов (RX) в свободнорадикальных условиях системой  $(\text{TMS})_3\text{SiH}/\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$  происходит в рамках общей схемы, изображенной на рисунке 3. На первом этапе алкильный или арильный радикал ( $\text{R}^\bullet$ ) отрывает водород от тиола в водной фазе. Полученные тиол-радикалы мигрируют в липофильную дисперсию, содержащую силан, и абстрагируют от последнего атом водорода, регенерируя таким образом тиол и образуя силил-радикал, который, в свою очередь, реагирует с галидом. Это взаимодействие происходит, предположительно, на границе поверхности органического и водного слоя.

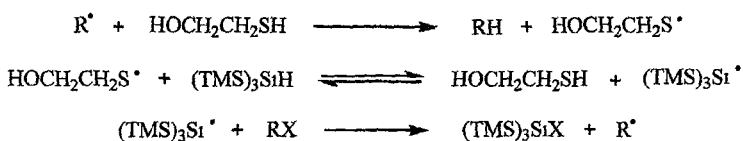
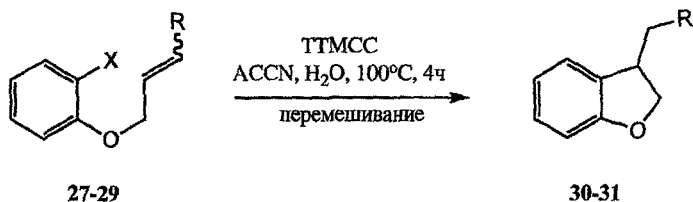


Рисунок 3 – Схема свободнорадикального восстановления гидрофильных органических галидов системой  $(\text{TMS})_3\text{SiH}/\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$

В рамках исследования восстанавливающей способности трис(триметилсилил)силана был проведен ряд опытов по использованию данного кремнийсодержащего агента в реакциях образования новых углерод-углеродных связей на примере внутримолекулярной циклизации некоторых аллиловых эфиров *o*-галогенфенолов. Кроме того, стереоконтролируемый синтез производных циклических эфиров открывает доступ к получению серий важных биологически активных соединений. В этой связи 1-аллилокси-2-бромфенол **27**, 1-аллилокси-2-иодфенол **28** и *O*-кротил-2-иодфенол **29** были вовлечены в реакцию с силаном.



R = H (**27**, **28**, **30**)  
R = CH<sub>3</sub> (**29**, **31**)

X = Br (**27**)  
X = I (**28**, **29**)

Соответствующие бициклические производные **30**, **31** были получены с удовлетворительными выходами (более 85%) Следует заметить, что подпроизводные аллиловых эфиров фенолов циклизируются гораздо активнее по сравнению с бромпроизводными, вследствие более быстрого и легкого образования арил-радикалов (рисунок 4)

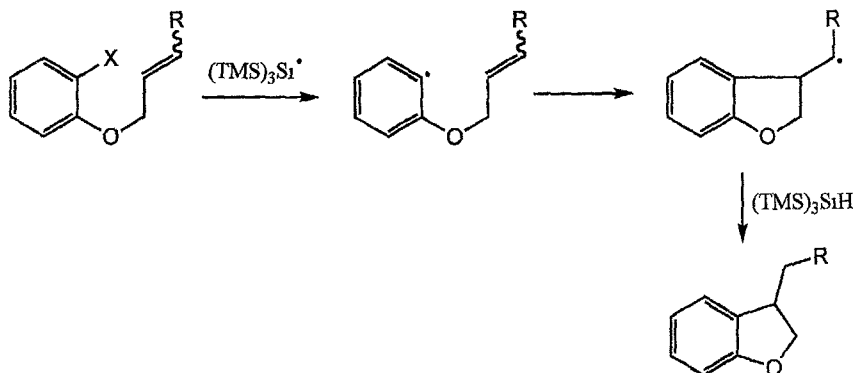
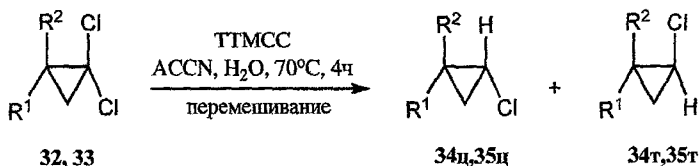


Рисунок 4 – Схема внутримолекулярной циклизации аллиловых эфиров *o*-галогенфенолов под действием трис(триметилсилил)силана

По данным ГХ и масс-спектропии в реакционных смесях отсутствуют как продукты присоединения силана, так и продукты простого замещения галогена на водород с сохранением линейной структуры

Легкость и простота образования *гем*-дихлорциклопропанового фрагмента при присоединении карбена  $\cdot\text{CCl}_2$  по двойной углерод-углеродной связи определяет повышенный интерес к химии этих соединений Поэтому в реакцию восстановления трис(триметилсилил)силаном нами был вовлечен ряд соединений, содержащих *гем*-дихлорциклопропановый фрагмент.



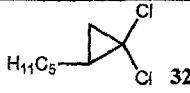
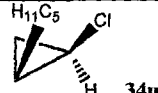
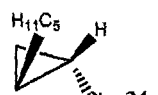
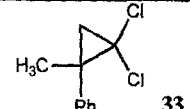
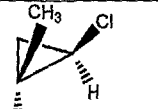
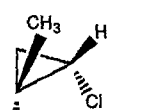
$R^1 = \text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $R^2 = \text{H}$  (**32**, **34ц,т**)

$R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{Ph}$  (**33**, **35ц,т**)



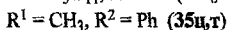
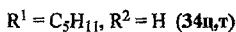
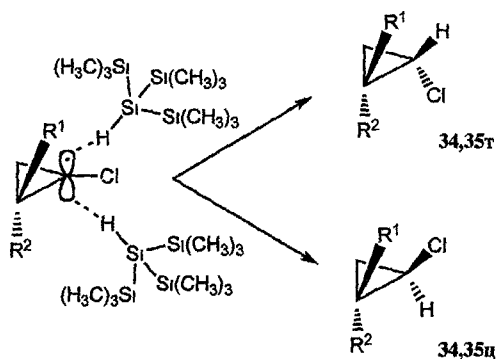
Так, 1,1-дихлор-2-*n*-пентилциклопропан **32** и 2-метил-2-фенил-1,1-дихлорциклопропан **33** при взаимодействии с трис(триметилсилил)силаном в воде в присутствии ACCN как источника свободных радикалов в течение 4 часов при 70°C дают соответствующие монохлорпроизводные (смесь стереоизомеров) **34ц,т** и **35ц,т** с выходами более 65% при конверсии стартовых соединений более 95%. Отметим преимущественное (в 1,5 раза) образование *цис*-изомеров (таблица 4)

Таблица 4 – Восстановление гем -дихлорциклопропанов трис(триметилсилил)-силаном (гем -дихлорциклопропан 0.05 ммоль, ТТМСС 0.06 ммоль, ACCN 0 015 ммоль, 70°C, 4 часа, вода 5 мл, перемешивание)

Исходное соединение	Продукты	Выход, % ( <i>цис</i> -/ <i>транс</i> -)
 <b>32</b>	 <b>34ц</b>  <b>34т</b>	 83 (1 5 1 0)
 <b>33</b>	 <b>35ц</b>  <b>35т</b>	 74 (1 5.1 0)

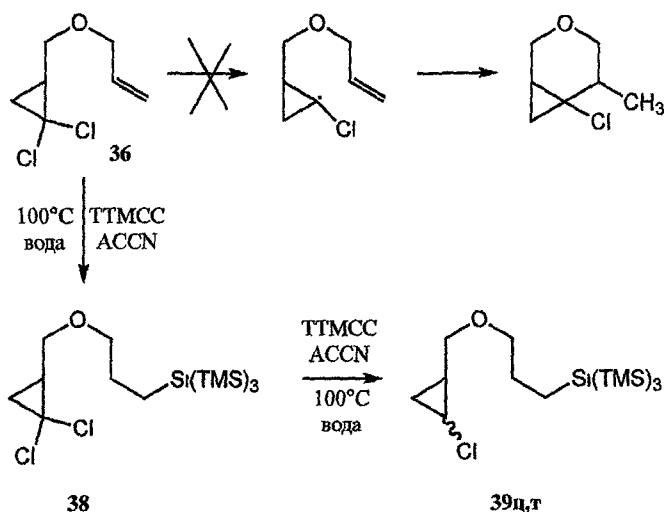
Обнаруженную селективность образования изомеров **34ц** и **35ц** мы связываем со стерическими затруднениями, которые имеют место при отрыве циклическими углерод-центрированными радикалами водорода от трис(триметилсилил)силана.

Поэтому с меньшей селективностью образуются изомеры **34т** и **35т**, атом хлора в которых расположен со стерически наименее затрудненной стороны кольца



Также нами было исследовано взаимодействие ряда непредельных соединений, содержащих *гем*-дихлорциклопропановый фрагмент, с трис(триметилсилил)силаном В качестве исходных соединений были взяты 2-(аллилоксиметил)-1,1-дихлорциклопропан **36** и 1,1-дихлор-2-винилциклопропан **37**

Методами ЯМР- и хроматомасс-спектроскопии было доказано, что полученные высококипящие соединения являются продуктами присоединения трис(триметилсилил)силана по двойной связи *гем*-дихлорциклопропана **36** и последующего восстановления одного атома хлора в карбоцикле



Исходя из полученных данных были подобраны оптимальные условия для получения, дальнейшего выделения и анализа продукта присоединения трис(триметилсилил)силана по двойной связи **38** (мольное соотношение реагентов **36**:ТМСС:АССN=1 0·0 5·0 1, температура реакции 70°C, время реакции 1 час) и продуктов последующего замещения хлора на водород **39ц,т** (смесь изомеров) (мольное соотношение реагентов **36**:ТМСС АССN=1 0.2 0.0 3, температура реакции 70°C, время реакции 4 часа)

Нами также была изучена кинетика накопления продуктов реакции **38** и **39ц,т** методом точки (рисунок 5)

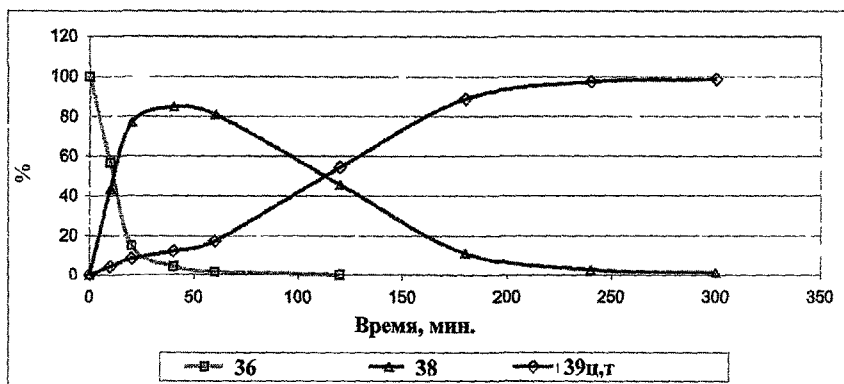


Рисунок 5 – Кинетика накопления продуктов **38** и **39ц,т** при взаимодействии трис(триметилсилил)силана с соединением **36** в воде (мольное соотношение реагентов **36**:ТМСС·АССN=1 0·1 5 0 3, температура реакции 70°C)

Показано, что в первую очередь трис(триметилсилил)силан присоединяется по двойной связи исходного соединения **36** с образованием кремнийсодержащего гем-дихлорциклопропана **38**. Попутно происходит восстановление хлора в этом соединении до смеси изомеров **39ц,т**. Так, через 10 минут с начала реакции конверсия исходного непредельного гем-дихлорциклопропана **36** составила более 60%, а через 40 минут – около 95%. Через 2 часа после старта в реакционной массе соединения **36** обнаружено не было, а относительное содержание продуктов **38** и **39ц,т** составляло примерно по 50%. Наконец, через 5 часов после начала реакции соединение **38** полностью восстановилось до монохлорциклопропанов

**39ц,г** При этом было замечено, что соотношение *цис*- и *транс*-изомеров постоянно на протяжении всего эксперимента и составляет 1 5:1 0

Структура полученных соединений была доказана методами ЯМР- и хромато-масс-спектрального анализа

Затем было изучено взаимодействие 1,1-дихлор-2-винилциклопропана **37** с трис(триметилсилил)силаном в водной среде в присутствии свободно-радикального инициатора 1,1'-азо-бис(циклогексанкарбонитрил) Получены кремнийсодержащие продукты с раскрытием карбоцикла **40ц,г** (смесь изомеров) с выходом около 50% При попытке увеличить выход продуктов **40ц,г** за счет более полной конверсии исходного винил-гем.-дихлорциклопропана **37** в реакционной смеси обнаружено около 50% неидентифицированных продуктов (таблица 5)

Таблица 5 – Взаимодействие трис(триметилсилил)силана с 1,1-дихлор-2-винилциклопропаном **37**

Мольное соотношение реагентов			Температура реакции, °С	Время реакции, ч	Конверсия <b>37</b> , %	Выход <b>40ц,г</b> , % (Z/E)
<b>37</b>	ТМСС	АССN				
1	1 2	0 3	100	4	>99	49* (1 4)
1	0 4**	0 1	80	1	65	53 (1 0·2 3)

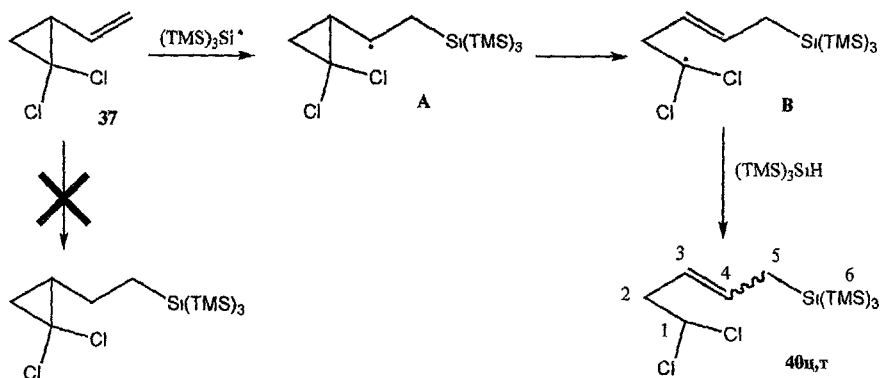
\*Около 50% неидентифицированных продуктов.  
\*\*Равными объемами каждые 20 минут

Преимущественное образование *транс*-изомеров **40г** согласуется с известными данными о способности радикала  $(TMS)_3Si\cdot$  к *транс*-изомеризации алкенов

По данным хроматографического и масс-спектрального анализов нами было сделано предположение об образовании непредельных соединений **40ц,г** (смесь *цис*- и *транс*-изомеров соответственно), в молекулах которых карбоциклические фрагменты отсутствуют.

Структура изомеров доказана методами ЯМР-спектроскопии.

Эти результаты указывают, что образующийся в процессе реакции радикал **A** претерпевает скелетную перегруппировку с размыканием циклопропанового кольца



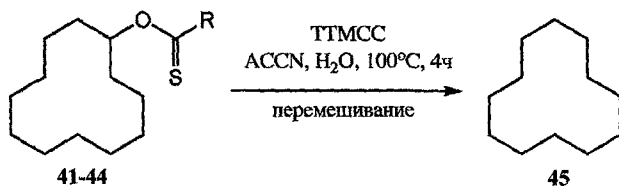
Разрыв цикла протекает селективно по связи  $\text{C}_1\text{-C}_2$ , и в стадии отрыва водорода от трис(триметилсилил)силана участвует *гем*-дихлоралкенильный радикал **B**

### 3 Восстановление некоторых соединений, содержащих тиокарбонильную группу

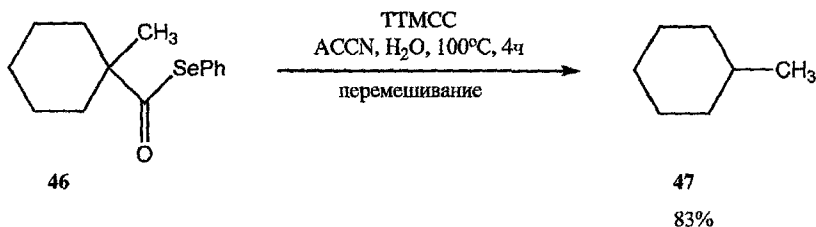
Свободнорадикальное удаление из молекулы халькогенной группы (RS и RSe) с применением трис(триметилсилил)силана широко описано в литературе. Однако представляется интересным и целесообразным повысить эффективность данной реакции и уменьшить отрицательное воздействие на окружающую среду используемых в ней реагентов путем замены предлагаемых ароматических растворителей (бензол, толуол) на доступную и безопасную в экологическом плане воду.

Поэтому ряд соединений, содержащих халькогенную группу, был вовлечен во взаимодействие с трис(триметилсилил)силаном в свободнорадикальных условиях в водной среде: *O*-циклододecil-*O*-фенилкарбонотиоат **41**, *O*-циклододecilфенилкарбонотиоат **42**, *O*-цикло-додecil-1*H*-имидазол-1-

карбонотиоат **43**, *O*-циклододецил-*S*-метил-карбонотиоат **44** и *Se*-фенил-1-метилциклогексанкарбоселенат **46**

**41-44****45**

R = OPh ( <b>41</b> )	89%
R = NPh ( <b>42</b> )	85%
R = 1-имидазол ( <b>43</b> )	90%
R = SMe ( <b>44</b> )	98%

**46****47**

83%

Были подобраны оптимальные условия проведения реакции. Найдено, что соединения **41-44** при взаимодействии с трис(триметилсилил)силаном в воде в присутствии источника свободных радикалов 1,1'-азо-бис(циклогексанкарбонитрил) (ACCN) отщепляют халькогенную группу с образованием циклододекана **45** с выходом более 85%, а селенпроизводное **46** в аналогичных условиях восстанавливается до метилциклогексана **47** (выход 83%)

Показано, что при удалении группы SePh из соединения **46** имеет место декарбосилирование ацил-радикалов, которое приводит к метилциклогексану **47**. Кроме того, эффективность удаления халькогенной группировки из соединений **41-44** зависит от типа тиокарбонильного заместителя, что соответствует описанным ранее результатам взаимодействия трис(триметилсилил)силана с аналогичными соединениями в органических растворителях

## ВЫВОДЫ

1 Улучшены методы восстановления бром-, иод- и гем-дихлорпроизводных, а также халькогенсодержащих соединений трис(триметилсилил)силаном в водных средах. Усовершенствовано присоединение трис(триметилсилил)силана по кратным углерод-углеродным и углерод-кислородным связям в присутствии воды

2 Гомолитическое присоединение трис(триметилсилил)силана в водной среде по двойным и тройным углерод-углеродным связям происходит региоселективно с образованием соответствующих кремнийорганических соединений с высокими выходами при полной конверсии субстрата. В этих же условиях осуществлено присоединение трис(триметилсилил)силана по карбонильной группе изомасляного альдегида с образованием соответствующего силоксана

3 Доказано, что для восстановления с количественным выходом трис(триметилсилил)силаном в водной среде водорастворимых иод- и бромпроизводных аденозина необходимо введение в реакционную среду 2-меркаптоэтанола (мольное соотношение силан . тиол = 1 00 0 24)

4 Найдено, что трис(триметилсилил)силан восстанавливает гем-дихлорциклопропаны до соответствующих монохлорпроизводных (смесь изомеров) с преимущественным (в 1,5 раза) образованием стереоизомера, в котором атом хлора расположен с наиболее затрудненной стороны кольца

5 Обнаружено, что присоединение трис(триметилсилил)силана к 2-винил-1,1-дихлорциклопропану сопровождается раскрытием цикла с образованием неопределенного кремнийорганического соединения с концевой гем-дихлорметильной группой (смесь изомеров)

6 Показано, что отщепление халькогенной группы в ряде соединений в водной среде с использованием трис(триметилсилил)силана легко проходит с образованием соответствующих продуктов восстановления с выходами, близкими к количественным (более 80%).

Содержание работы опубликовано в 6 научных трудах:

16

1 Арбузова Т В. Экологически безопасные методы синтеза замещенных циклопропанов / Т В Арбузова, С В. Копсов, И А Султанбекова, С С Злотский // Промышленность Экология. Безопасность тез докл. Регион межвуз науч-техн секции – Уфа, 2005 – С.56-57.

2 Копсов С В Гомолитическое присоединение трис(триметилсилил)-силана по двойным и тройным углерод-углеродным связям в воде / С В Копсов, А Постиго, К Чатлилоглу // Башкирский химический журнал – 2007 – Т 14, № 4 – С 19-20

3 Копсов С В Свободнорадикальное восстановление 1,1-дихлор-2-пентил-циклопропана трис(триметилсилил)силаном в воде / С В. Копсов, К Чатлилоглу // Башкирский химический журнал. – 2007 – Т 14, № 4. – С. 146.

4 Postigo A. Radical Reactions in Aqueous Medium Using  $(Me_3Si)_3SiH$  / A Postigo, S. Kopssov, C. Ferreri, C Chatgialiloglu // Organic Letters – 2007 – Vol 9, No 25 – P. 5159-5162

5 Копсов С В Восстановление некоторых монобром- и моноiodпроизводных линейных и циклических алканов трис(триметилсилил)силаном // Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности тез докл Четвертой Международной научно-практической конференции – СПб, 2007 – Т 10 – С 201-202

6 Копсов С В Некоторые радикальные реакции в водной среде с использованием трис(триметилсилил)силана / С.В Копсов, А Постиго, К Феррери, К Чатлилоглу // Фундаментальная математика и ее приложение в естествознании. Секция «Химия» тез докл. Всерос. школы-конф для студентов, аспирантов и молодых ученых. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2007 – С. 27

Подписано в печать 18 03 08 Бумага офсетная Формат 60x80 1/16

Гарнитура «Таймс» Печать трафаретная Усл - печ л 1

Тираж 90 Заказ 56

Типография Уфимского государственного нефтяного технического университета

Адрес типографии

450062, Республика Башкортостан, г Уфа, ул Космонавтов, 1