

УДК 547.1

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАКАРБАМАТОВ ОЛОВА С ОРГАНОХЛОРСИЛАНАМИ: НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ О-СИЛИЛУРЕТАНОВ

© 2019 г. Д. С. Бурый, А. С. Левашов*

Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: aslevashov@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 декабря 2018 г.

После доработки 10 января 2019 г.

Принято к печати 14 января 2019 г.

Реакцией тетракарбаматов олова с рядом органохлорсиланов, протекающей в присутствии третичных аминов, получены О-силилуретаны с выходами до 87%.

Ключевые слова: тетракарбаматы олова, органохлорсиланы, О-силилуретаны

DOI: 10.1134/S0044460X19050111

Оловоорганические реагенты находят широкое применение в органическом синтезе, однако оно ограничивается двумя существенными недостатками: высокой токсичностью [1] и высоким Е-фактором [2]. Ранее нами была начата разработка концепции по использованию в синтезе атомно-экономичных оловоорганических реагентов, что может быть реализовано вовлечением в реакции всех четырех фрагментов при атоме олова. Было показано, что таким образом могут быть успешно синтезированы тетраалкинилиды олова [3], диарил-ацетилены [4] и ацетиленовые кетоны [5–7]. Еще одним интересным и малоизученным тетрафункциональным реагентом является тетракарбамат олова, который может быть успешно использован, например, для синтеза тетраалкинилидов олова [8].

В продолжение исследований химии оловоорганических соединений [3–8] мы изучили возможность применения тетракарбаматов олова в качестве карбамоилирующих реагентов с использованием всех четырех функциональных групп. Известно, что моно- и дикарбаматы олова могут быть использованы для синтеза О-силилуретанов [9] (схема 1), которые находят применение в

качестве силилирующих агентов [10–12], исходных соединений для синтеза изоцианатов бесфосгенным синтезом [13], полимерных аэрогелей [14], а также ряда других соединений [15–21]. В то же время в литературе отсутствуют сведения об использовании тетракарбаматов олова в качестве карбамоилирующих агентов.

Первые О-силилуретаны были получены взаимодействием изоцианатов с силанолами [22], хотя в настоящее время наиболее распространенным методом синтеза О-силилуретанов является карбоксилирование аминосиланов [23, 24]. Синтез О-силилуретанов и их свойства рассмотрены в обзоре [25]. Следует отметить, что общепринятый метод прямого карбоксилирования аминосиланов имеет как преимущества (отсутствие побочных продуктов), так и недостатки (необходимость предварительного получения аминосиланов, работа с газообразными реагентами, низкая скорость реакции и длительное время синтеза, необходимость наработки рядов аминосиланов для диверсификации О-силилуретанов).

В данной работе нами впервые изучено взаимодействие тетракарбаматов олова с органо-

Схема 1.

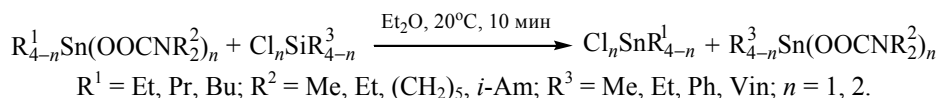
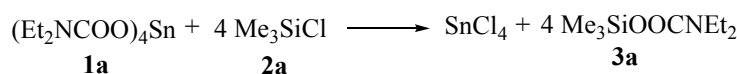


Схема 2.



хлорсиланами. Тетракарбаматы олова имеют ряд преимуществ перед моно- и ди- производными: они обладают существенно меньшей токсичностью из-за отсутствия связи Sn–C, а также являются более эффективными реагентами, так как содержат четыре карбамоилокси группы в одной молекуле. Так, взаимодействие тетра(*N,N*-диэтилкарбамата)-олова **1a** с триметилхлорсиланом (TMSCl) **2a** в диэтиловом эфире приводит к образованию триметилсилил(диэтил)карбамата **3a** с довольно низким выходом (38%, схема 2).

Данная реакция была использована для оптимизации условий (табл. 1). Установлено, что в некоординирующих с тетрахлоридом олова растворителях – толуоле и гексане – образуются лишь следовые количества продукта **3a**. Однако ситуация кардинально меняется при добавлении в реакционную смесь третичного амина, способного к комплексообразованию с тетрахлоридом олова. Так, добавление 2 экв. триэтиламина повышает выход силилкарбамата **3a** до 46%, а применение тетраметилэтилендиамина (TMEDA), образующего

Таблица 1. Влияние различных условий взаимодействия тетра(*N,N*-диэтилкарбамата) олова **1a** с триметилхлорсиланом **2a** на выход триметилсилил(диэтил)карбамата **3a**

№ опыта	Растворитель	<i>T</i> , °C	Основание	τ, мин	Выход, %
1	Et ₂ O	20	–	120	38
2	Диоксан	20	–	120	5
3	Толуол	20	–	120	Следы
4	Толуол	20	Et ₃ N (2 экв.)	120	46
5	Толуол	110	Et ₃ N (2 экв.)	120	50
6	Гексан	69	Et ₃ N (2 экв.)	120	37
7	Гексан	69	TMEDA (2 экв.)	120	85
8	Толуол	20	TMEDA (2 экв.)	120	69
9	Толуол	70	TMEDA (2 экв.)	120	77
10	Толуол	110	TMEDA (2 экв.)	120	73
11	Толуол	110	TMEDA (2 экв.)	240	69
12	Гептан	98	TMEDA (2 экв.)	120	76
13	Гексан	69	TMEDA (2 экв.)	60	82
14	Гексан	69	TMEDA (2 экв.)	360	82
15	Гексан	69	TMEDA (2 экв.)	15	86
16	Гексан	20	TMEDA (2 экв.)	60	22
17	Гексан	69	TMEDA (3 экв.)	15	79
18	Гексан	69	TMEDA (1 экв.)	15	87
19	Гексан	69	TMEDA (0.5 экв.)	15	57
20	Гексан	69	Пиридин (2 экв.)	15	72
21	Гексан	69	Пиридин (4 экв.)	15	75

$$\underset{\mathbf{1}}{n(\text{R}_2^1\text{NCOO})_4\text{Sn}} + \underset{\mathbf{2}}{4\text{R}_{4-n}^2\text{SiCl}_n} \xrightarrow[\text{C}_6\text{H}_{14}, 68^\circ\text{C}]{\text{TMEDA}} n\text{SnCl}_4 + \underset{\mathbf{3a-j}}{4\text{R}_{4-n}^2\text{Si}(\text{OOCNR}_2^1)_n}$$

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 89 № 5 2019

2010 с масс-селективным детектором Shimadzu QP-2010: колонка Supelko 28064U, 30 м, программируемый нагрев от 60 до 260°C со скоростью 30 град/мин.

В работе использовали тетракарбаматы олова, полученные по методике [8] и предварительно перегнанные галогенорганосиланы.

***N,N*-Диэтилкарбамоилокситриметилсилан (3а).** К раствору 2.92 г (5 ммоль) тетра(*N,N*-диэтилкарбамата) олова в 10 мл гексана при перемешивании прибавляли 2.79 мл (2.39 г, 22 ммоль) триметилхлорсилана и 0.75 мл (0.58 г, 5 ммоль) тетраметилэтилендиамина. Реакционную смесь перемешивали при кипячении 15 мин, затем осадок отфильтровывали. Фильтрат упаривали, остаток перегоняли в вакууме. Выход 3.29 г (87%), бесцветная жидкость, т. кип. 60°C (9 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2971, 2936, 2903, 2880 (C–H), 1678 (C=O), 1283 (Si–C), 1063 (Si–O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.16 с (9H, SiCH₃), 1.57 т (6H, CH₃, J = 6.8 Гц), 3.13 к (4H, CH₂, J = 6.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 0.1, 13.6, 41.51, 154.8. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 73 (100), 174 (45), 189 (9) [M]⁺.

Бис(*N,N*-диэтилкарбамоилокси)диметилсилан (3б) получали аналогично из 2.92 г (5 ммоль) тетра(*N,N*-диэтилкарбамата) олова, 1.33 мл (1.42 г, 11 ммоль) диметилдихлорсилана и 0.75 мл (0.58 г, 5 ммоль) тетраметилэтилендиамина. Выход 2.04 г (70%), бесцветная жидкость, т. кип. 128°C (4 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2977, 2936, 2876 (C–H), 1684 (C=O), 1279 (Si–C), 1061 (Si–O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.38 с (6H, Si–CH₃), 0.99 т (12H, CH₃, J = 7.2 Гц), 3.14 к (8H, CH₂, J = 7.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 1.1, 13.6, 41.8, 153.6. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 103 (100), 116 (36), 130 (10), 144 (11), 160 (24), 174 (35), 204 (36), 219 (15).

Бис(*N,N*-диэтилкарбамоилокси)диэтилсилан (3в) получали аналогично из 2.92 г (5 ммоль) тетра(*N,N*-диэтилкарбамата) олова, 1.65 мл (1.73 г, 11 ммоль) диэтилдихлорсилана и 0.75 мл (0.58 г, 5 ммоль) тетраметилэтилендиамина. Выход 2.13 г (67%) бесцветная жидкость, т. кип. 115°C (2 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2962, 2935, 2879 (C–H), 1678 (C=O), 1275 (Si–C), 1061 (Si–O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.90 т (6H, SiCH₂CH₃, J = 5.0 Гц), 0.93 к (4H, SiCH₂, J = 5.0 Гц), 1.02 т (12H, CH₃, J = 7.2 Гц), 3.17 к (8H, CH₃, J = 7.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 5.7, 5.9, 13.6, 41.9, 153.5. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 103 (24), 131 (19), 174 (15), 190 (10), 202 (7), 218 (100), 219 (15).

Бис(*N,N*-диэтилкарбамоилокси)дифенилсилан (3г) получали аналогично из 2.92 г (5 ммоль) тетра(*N,N*-диэтилкарбамата) олова, 2.31 мл (2.79 г, 11 ммоль) дифенилдихлорсилана и 0.75 мл (0.58 г, 5 ммоль) тетраметилэтилендиамина. Выход 1.69 г (41%), бесцветная жидкость. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3072, 3049 (C_{Ar}–H), 2974, 2933, 2874 (C–H), 1682 (C=O), 1225 (C_{Ar}–H), 1277 (Si–C), 1057 (Si–O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.03 т (12H, CH₃, J = 6.8 Гц), 2.92 к (8H, CH₂, J = 6.8 Гц), 7.33–7.39 м (6H, Ph), 7.74–7.76 м (4H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 14.5, 39.3, 127.9, 133.5, 134.8, 154.1.

Трис(*N,N*-диэтилкарбамоилокси)фенилсилан (3д) получали аналогично из 2.92 г (5 ммоль) тетра(*N,N*-диэтилкарбамата) олова, 1.18 мл (1.55 г, 7.3 ммоль) фенилтрихлорсилана и 0.75 мл (0.58 г, 5 ммоль) тетраметилэтилендиамина. Выход 2.25 г (75%), бесцветная вязкая жидкость. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3076, 3053 (C_{Ar}–H), 2974, 2933, 2876 (C–H), 1689 (C=O), 1225 (C_{Ar}–H), 1271 (Si–C), 1059 (Si–O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.13 т (18H, CH₃, J = 7.2 Гц), 3.29 к (12H, CH₂, J = 7.2 Гц), 7.39 д (2H, Ph, J = 7.8 Гц), 7.90 д (2H, Ph, J = 6.9 Гц), 7.93 д (1H, Ph, J = 6.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 13.7, 42.3, 127.8, 128.0, 135.1, 136.0, 152.1.

***N,N*-Тетраметиленкарбамоилокситриметилсилан (3е)** получали аналогично из 2.88 г (5 ммоль) тетра(*N,N*-тетраметиленкарбамата) олова, 2.79 мл (2.39 г, 22 ммоль) триметилхлорсилана и 0.75 мл (0.58 г, 5 ммоль) тетраметилэтилендиамина. Выход 1.23 г (33%), бесцветная жидкость, т. кип. 80°C (6 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2957, 2876 (C–H), 1684 (C=O), 1252 (Si–C), 1053 (Si–O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.22 с (9H, SiCH₃), 1.77–1.80 м (4H, CH₂), 3.25–3.31 м (4H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 1.9, 25.2, 25.6, 45.7, 46.4, 154.0. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 73 (100), 172 (84), 187 (21) [M]⁺.

***N,N*-Дипропилкарбамоилокситриметилсилан (3ж)** получали аналогично из 3.48 г (5 ммоль) тетра(*N,N*-дипропилкарбамата) олова, 2.79 мл (2.39 г, 22 ммоль) триметилхлорсилана и 0.75 мл (0.58 г, 5 ммоль) тетраметилэтилендиамина. Выход 3.36 г (77%), бесцветная жидкость, т. кип. 87°C (8 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2959, 2936, 2876 (C–H), 1680 (C=O), 1252 (Si–C), 1059 (Si–O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.17 с (9H, SiCH₃), 0.77 т (6H, CH₃, J = 7.3 Гц), 1.44 м (4H, C²H₂), 3.06 к (4H, C¹H₂, J = 8.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ _C, м. д.: 0.1, 11.2, 21.5, 49.0, 155.3. Масс-спектр (ЭУ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 73 (100), 144 (50), 188 (23), 202 (19), 217 (5) [M]⁺.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (стипендия Президента Российской Федерации СП-2272.2016.1) с использованием оборудования Научно-образовательного центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Le Grogne E., Chretien J. M., Zammattio F., Quintard J.P.* // Chem. Rev. 2015. Vol. 115. N 18. P. 10207. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00196
2. *Sheldon R.A.* // Green Chem. 2007. Vol. 9. N 12. P. 1273. doi 10.1039/B713736M
3. *Levashov A.S., Andreev A.A., Konshin V.V.* // Tetrahedron Lett. 2015. Vol. 56. N 14. P.1870. doi 10.1016/j.tetlet.2015.02.095
4. *Levashov A.S., Buryi D.S., Goncharova O.V., Konshin V.V., Dotsenko V.V., Andreev A.A.* // New J. Chem. 2017. Vol. 41. P. 2910. doi 10.1039/C6NJ03905G
5. *Левашов А.С., Бурый Д.С., Конишин В.В., Доценко В.В., Аксенов Н.А., Аксенова И.В.* // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 7. С. 1200; *Levashov A.S., Buryi D.S., Konshin V.V., Dotsenko V.V., Aksenov N.A., Aksenova I.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 7. P. 1627. doi 10.1134/S1070363217070295
6. *Levashov A.S., Aksenov N.A., Aksenova I.V., Konshin V.V.* // New J. Chem. 2017. Vol. 41. P. 8297. doi 10.1039/C7NJ01376K
7. *Levashov A.S., Buryi D.S.* // Tetrahedron Lett. 2017. Vol. 58. P. 4476. doi 10.1016/j.tetlet.2017.10.035
8. *Левашов А.С., Андреев А.А., Бурый Д.С., Конишин В.В.* // Изв. АН Сер. хим. 2014. № 3. С.775; *Levashov A.S., Andreev A.A., Buryi D.S., Konshin V.V.* // Rus. Chem. Bull. 2014. Vol. 63. P. 775. doi 10.1007/s11172-014-0508-8
9. *Комаров Н.В., Рыжкова Н.А., Андреев А.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 2. С. 313; *Komarov N.V., Ryzhkova N.A., Andreev A.A.* // Russ. Chem. Bull. 1994. Vol. 43. N 2. С. 293. doi 10.1007/BF00695833
10. *Birkofer L., Sommer P.* // J. Organomet. Chem. 1975. Vol. 99. N 1. P. C1. doi 10.1016/S0022-328X(00)86373-1
11. *Knausz D., Meszticzky A., Szakacs L., Csakvaari B.* // J. Organomet. Chem. 1983. Vol. 253. N 1. P. 11. doi 10.1016/S0022-328X(00)99291-X
12. *Csató E., Keresztes P., Szabó L.D., Knausz D.* // J. Chromatogr. (A). 1985. Vol. 348. P. 280. doi 10.1016/S0021-9673(01)92462-8
13. *Миронов В.Ф., Козюков В.П., Кирилин А.Д., Шелудяков В.Д., Дергунов Ю.И., Востоков И.А.* // ЖОХ. 1975. Т. 45. Вып. 9. С. 2007.
14. *Nguyen V.L., Zera E., Perolo A., Campostrini R., Li W., Sorarù G.D.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. Vol. 35. N 12. P. 3295. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.018
15. *Белова Л.О., Плетнева М.В., Шамина М.Г., Голуб Н.А., Корлюков А.А., Кирилин А.Д.* // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 6. С. 932; *Belova L.O., Pletneva M.V., Shamina M.G., Golub N.A., Korlyukov A.A., Kirilin A.D.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 6. P. 1115. doi 10.1134/S1070363214060103
16. *Кирилин А.Д., Белова Л.О., Плетнева М.В., Шелудяков В.Д., Корлюков А.А.* // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 11. С. 1799; *Kirilin A.D., Belova L.O., Pletneva M.V., Sheludyakov V.D., Korlyukov A.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 11. P. 2252. doi 10.1134/S1070363211110077
17. *Кирилин А.Д., Белова Л.О., Плетнева М.В., Панфилова В.М., Стороженко П.А., Шелудяков В.Д.* // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 7. С. 1145; *Kirilin A.D., Belova L.O., Pletneva M.V., Panfilova V.M., Storozhenko P.A., Sheludyakov V.D.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 7. P. 1493. doi 10.1134/S1070363211070140
18. *Кирилин А.Д., Белова Л.О., Лега А.В., Максимов А.С., Петров С.В., Чернышев Е.А.* // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 7. С. 1227; *Kirilin A.D., Belova L.O., Lega A.V., Maksimov A.S., Petrov S.V., Chernyshev E.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2005. Vol. 75. N 7. P. 1163. doi 10.1007/s11176-005-0387-7
19. *Кирилин А.Д., Белова Л.О., Жвакина Л.А., Чернышев Е.А.* // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 10. С. 1631; *Kirilin A.D., Belova L.O., Zhvakina L.A., Chernyshev E.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2003. Vol. 73. N 10. P. 1539. doi 10.1023/B:RUGC.000
20. *Kardon F., Mörtl M., Knausz D.* // Tetrahedron Lett. 2000. Vol. 41. N 46. P. 8937. doi 10.1016/S0040-4039(00)01521-5
21. *Niimi L., Serita K., Hiraoka S., Yokozawa T.* // Tetrahedron Lett. 2000. Vol. 41. N 36. P. 7075. doi 10.1016/S0040-4039(00)01214-4
22. *Астахин В.В., Лосев И.П., Андрианов К.А.* // ЖОрХ. 1958. Т. 29. Вып. 3. С. 904.
23. *Herbig M., Böhme U., Kroke E.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. Vol. 473. P. 20. doi 10.1016/j.ica.2017.12.020
24. *Белова Л.О., Плетнева М.В., Голуб Н.А., Кирилин А.Д.* // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 5. С. 877; *Belova L.O., Pletneva M.V., Golub N.A. Kirilin A.D.* // Russ. J. Gen. Chem. 2005. Vol. 85. N 5. P. 1207. doi 10.1134/S1070363215050382
25. *Kraushaar K., Schmidt D., Schwarzer A., Kroke E.* Advances in Inorganic Chemistry. New York: Academic Press, 2014. Vol. 66. P. 117.

Reaction of Tin Tetracarbamates with Organyl Chlorosilanes: A New Synthesic Route Towards *O*-Silylurethanes

D. S. Buryi and A. S. Levashov*

Kuban State University, ul. Stavropolskaya 149, Krasnodar, 350040 Russia

**e-mail: aslevashov@mail.ru*

Received December 28, 2018; revised January 10, 2019; accepted January 14, 2019

O-Silylurethanes were synthesized in up to 87% yields by reaction of tin tetracarbamates with organyl chlorosilanes in the presence of tertiary amines.

Keywords: tin tetracarbamates, organyl chlorosilanes, *O*-silylurethanes