**Лазарева, Наталья Федоровна.**
N-(силилметил)амины и их производные : синтез, строение, реакционная способность : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.08 / Лазарева Наталья Федоровна; [Место защиты: Иркут. ин-т химии им. А.Е. Фаворского СО РАН]. - Иркутск, 2009. - 399 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Лазарева, Наталья Федоровна

Введение

Глава 1. 7У-(Силилметил)амины: синтез, строение, реакционная способность.

1.1. Основность, строение, методы синтеза и химические свойства А^-(силилметил)аминов (литературный обзор).

1.1.1. Основность и особенности строения А^-(силилметил)аминов

1.1.1.1. Определение основности кремнийорганических аминов 12 методом потенциометрического титрования.

1.1.1.2. Определение основности кремнийорганических аминов 15 методом ИК спектроскопии.

1.1.1.3. Определение основности кремнийорганических аминов в 17 газовой фазе.

1.1.1.4. Изучение строения тУ-(силилметил)аминов методом ЯМР 21 спектроскопии.

1.1.1.5. Исследование строения тУ-(силилметил)аминов методами 24 PC А и электронной дифракции.

1.1.1.6. Исследование строения А^-(силилметил)аминов методами 27 квантовой химии.

1.1.1.7. Строение 7У-(силилметил)аминов и проблема геминального 30 взаимодействия.

1.1.2. Методы синтеза 7У-(силилметил)аминов.

1.1.2.1. Формирование связи C-N.

1.1.2.1.1. Реакции нуклеофильного замещения.

1.1.2.1.2. Нуклеофильное аминирование галогенметилсиланов 35 HalCH2SiX3 амидами и имидами щелочных металлов.

1.1.2.1.3. Другие способы формирования связи C-N, приводящие к 36 образованию 7У-(силилметил)аминов.

1.1.2.2. Формирование связи Si-C.

1.1.2.2.1. Силилирование а-аминокарбанионов.

1.1.2.2.2. Восстановительное силилирование карбонильных соедине- 41 ний.

1.1.2.2.3. Восстановительное силилирование соединений, содержащих 43 группы C=N и C=N.

1.1.2.2.4. Внутримолекулярные перегруппировки.

1.1.2.2.5. Другие методы образования связи Si-C в синтезе 7У-(силилме- 47 тил)аминов.

1.1.3. Химические свойства 7У-(силилметил)аминов.

1.1.3.1. Реакции с сохранением фрагмента Si-C-N.

1.1.3.1.1. Реакции у атома кремния.

1.1.3.1.2. Реакции, протекающие в заместителе у атома кремния.

1.1.3.1.3. Реакции у атома азота.

1.1.3.1.4. Реакции фрагмента N-C-Si.

1.1.3.1.5. Реакции, сопровождающиеся перегруппировкой.

1.1.3.2. Реакции с расщеплением фрагмента Si-C-N.

1.1.3.2.1. Реакции расщепления связи C-N.

1.1.3.2.2. Реакции расщепления связи Si-C.

1.1.3.2.3. Перегруппировка Брука.

1.1.3.2.4. Образование G=C и C=N связей.

1.1.3.2.5. Окисление ^-(силилметил)аминов, сопровождающееся 66 десилилированием.

1.2. Синтез и свойства тУ-(алкоксисилилметил)- и тУ-(силатранилметил)аминов (Обсуждение результатов).

1.2.1. Потенциалы ионизации ТУ-(силилметил)- и тУ-(силатранилме- 69 тил)аминов и изучение их строения методами квантовой химии.

1.2.1.1. Потенциалы ионизации атома азота в тУ-(силилалкил)пипери- 69 динах.

1.2.1.2. Квантово-химическое исследование тУ-(силилметил)аминов.

1.2.2. Синтез ТУ-(алкоксисилилметил)- и тУ-(силатранилметил)аминов.

1.2.2.1. Алкилирование первичных и вторичных аминов хлорметил-силанами ClCH2SiMen(OEt)3.n (п = 0-2).

1.2.2.2. Аминирование 1-галогенметилсилатранов.

1.2.3. Реакции 7У-(силилметил)аминов.

1.2.3.1. Реакции с сохранением фрагмента Si-C-N.

1.2.3.1.1 . Реакции переэтерификации.

1.2.3.1.2. Алкилирование Л'-(силилметил)аминов.

1.2.3.1.3. Комплексы 7У-(силатранилалкил)этилендиаминов с СиСЬ.

1.2.3.1.4. 7У-(Сшшлметил)амины как восстановители.

1.2.3.1.5. Реакции А^-(силилметил)аминов с полихлорметанами НпСС14-п(п = 0-2).

1.2.3.2. Реакции с расщеплением фрагмента Si-C-N.

1.2.3.2.1. Реакции расщепления связи Si-C-фенолами.

1.2.3.2.2. Реакции расщепления связи Si-C спиртами.

Глава 2. Кремнийсодержащие аминокислоты.

2.1. Синтез, строение, свойства Si-содержащих аминокислот (литературный обзор).

2.1.1. С-Силилированные и iV-силилметилированные а-аминокислоты.

2.1.2. Силатраны и их аналоги, содержащие аминокислотный фрагмент в атрановом цикле.

2.2. Синтез, строение, свойства Si-содержащих аминокислот обсуждение результатов).

2.2.1. Синтез АЦтриэтоксисилил)- и тУ-(силатранилметил)-аминокислот.

2.2.2. 1-Органил-2-азасилатран-3-оны — новые представители аналогов силатранов.

2.2:2.1. Синтез 1-органил-2-азасилатран-3-онов;.

2.2.2.2. Оценка электронные эффектов 2-азасилатран-З-оновых группировок Si(0CH2CH2)2[mC(0)CH2]N (R = Н, Me) методом

ЯМР спектроскопии.

2.2.2.3. Масс-спектры 1-метил-2-азасилатран-3-онов.

Глава 3. АЦСилилметил)карбаматы, -мочевины и амиды карбоновых кислот.

3.1. Синтез, строение и реакционная способность соединений с фрагментом C(0)NCH2Si. Соединения пентакоординированного кремния со связью С=0—> Si (литературный обзор).

3.1.1. (Ароилоксиметил)трифторсиланы и родственные соединения: методы синтеза и строение.

3.1.2. 7У-(силилметил)арбаматы, -мочевины и -амиды карбоновых кислот.

3.1.2.1. Основные способы формирования фрагмента C(0)NCH2Si.

3.1.2.2. Реакции пересилилирования vV-TMC-амидов карбоновых кислот силанами ClGH2SiMenCl3n.

3.1.2.3. Реакционная способность 7У-(силил метил) л актам о в, мочевин, -карбаматов,-амидов карбоновых кислот.

3.2. А^(Силилметил)карбаматы, -мочевины и амиды карбоновых кислот (обсуждениерезультатов).

3.2.1. N-(Anкоксисилилметил)-, Л^-(силатранилметил)- и N- 202 (фторсилилметил)амиды карбоновых кислот.

3.2.1.1. Синтез и реакции А^-(силилметил)амидов карбоновых кислот.

3.2.1.2. Строение ТУ-(алкоксисилилметил)- и А^-(фторсилилметил)-амидов карбоновых кислот.

3.2.2. Синтез, свойства и строение Лг-(силилметил)карбаматов.

3.2.3. Исследование строения 7У-(фторсилилметил)карбаматов и -амидов карбоновых кислот методом РСА.

3.2.4. Реакция пересилилирования jV-TMC-лактамов и-ацетамидов

3.2.4.1. Изучение строения iV-метил- и тУ-фенил-ТУ-триметилсилил- 234 ацетамидов методом ЯМР спектроскопии.

3.2.4.2. Реакция пересилилирования 7У-ТМС-пиперидона-2 и 7V-TMC-ацетамидов силанами ClCH2SiRR'Cl.

3.2.4.3. Гидролиз и алкоголиз 0-»Si хелатных гидросиланов.

3.2.5. N -Силилметилированные циклические мочевины.

3.2.5.1. Синтез и реакции 7У-(силилметил)мочевин.

3.2.5.2. Строение А^-(силилметил)мочевин.

Глава 4. 7У-(Силилметил)амиды фосфорных кислот.

4.1. Соединения с внутримолекулярной координационной связью Р=0-»М( М = Si, Ge, Sn) (литературный обзор).

4.2. 7У-(силилметил)амиды фосфорных кислот (обсуждение результатов).

4.2.1. Методы синтеза 7У-(силилметил)амидов фосфорных кислот.

4.2.2. 7У-(галогенсилилметил)амиды фосфорных кислот: синтез и строение.

4.2.2.1. Лг-(фторсилилметил)амиды фосфорных кислот.

4.2.2.2. ЛЦхлорсилилметилЭамиды фосфорных кислот.

4.2.2.3. N, №^тУ'-триметил-ТУ, А^^/V'-трис[(галогендиметилсилил)ме-тил]триамидофосфаты.

4.2.3. Реакции пересилилирования iV-TMC-амидов фосфорных кислот.

4.2.3.1. Взаимодействие тУ-триметилсилил-ТУ-бензоиламида диизопропилфосфорной кислоты с ClCH2SiMe2Cl.

4.2.3.1. Взаимодействие Лг-триметилсилил-Лг-метилламида диизопропилфосфорной кислоты с ClCH2SiMe2Cl.

Глава 5. Экспериментальная часть.

Выводы.