

Тематический раздел: Препаративные исследования.

Полная исследовательская публикация

Подраздел: Элементоорганическая химия.

Идентификатор ссылки на объект – ROI: jbc-01/18-53-1-107

Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции “Новые методы синтеза, строение и применение элементоорганических соединений”
<http://butlerov.com/synthesys/>

Статья публикуется по материалам 2-го этапа *Мини-Симпозиума “Бутлеровское наследие – 17-18”* (г. Казань).

Поступила в редакцию 12 января 2018 г. УДК 547.461'62+547.233.3.

Тематическое направление: Синтез, строение, свойства и агрохимическое использование новых потенциально биологически активных производных триэтанолamina. Часть 3.

Синтез и структура силатранилметиловых эфиров дикарбоновых кислот

© Даин Игорь Александрович,¹ Логинов Сергей Витальевич,^{1*+}
Рыбаков Виктор Борисович,² Чернышев Владимир Васильевич,^{2,3}
Лебедев Анатолий Викторович,¹ Офицеров Евгений Николаевич⁴
и Стороженко Павел Аркадьевич¹

¹АО «ГНИИХТЭОС». Шоссе Энтузиастов, 38. г. Москва, 111123. Россия. E-mail: florasilik@yandex.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д.1, строение 3, ГСП-1. г. Москва, 119991. Россия. E-mail: rybakov20021@yandex.ru

³ИФХЭ им. А.Н.Фрумкина РАН. Ленинский проспект, д.31. Москва, 119071. Россия.
E-mail: vvc1955@yandex.ru

⁴Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Миусская пл., 9. г. Москва, 125047. Россия. E-mail: ofitser@mail.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: атраны, силатраны, триэтанолamin, янтраная кислота, фталевая кислота, сложные эфирыянтарной и фталевой кислот.

Аннотация

Силатранилметиловые эфиры дикарбоновых кислот получены реакцией хлорметилтриэтоксисилана с янтарной кислотой и гидрофталамом калия при эквимолекулярном соотношении реагентов и последующей переэтерификацией триэтанолaminом промежуточного алкоксипроизводного эфира. Обнаружено, что при проведении переэтерификации протекает побочная реакция этерификации по карбоксильным группам янтарной кислоты и гидрофталама выделяющимся этанолом. Получение диэфиров янтарной и фталевой кислот осложнено малой растворимостью полупродуктов, лёгкостью их полимеризации с образованием силоксановых связей вплоть до образования полимерных форм диоксида кремния. Выявлено, что малая растворимость солей алифатических дикарбоновых кислот с щелочными металлами в реакционных средах не позволяет использовать этерификацию солей кислот как метод получения их эфиров; предпочтительным является применение триэтиламина без дополнительной стадии выделения полупродукта. Напротив, в случае ароматических дикарбоновых кислот наиболее эффективным по результатам экспериментов можно признать метод с использованием натриевых и калиевых солей.

Структуры полученных соединений установлены методами рентгеноструктурного анализа. Показано, что влияние кислоты, входящей в структуру силатранилметилового эфира, наибольшим образом сказывается на величинах углов атранового цикла и длинах связей внутри него, что в свою очередь обусловлено действием сильного электростатического или feld-эффекта дикарбоновой кислоты. Эти факторы приводят к очень сильному разупорядочению позиций атомов углерода (в связях N-C) в соотношении 0.658 и 0.342 в структуре эфира ароматических дикарбоновых кислот по сравнению с монокарбоновыми эфирами. Установлено, что ориентация карбоксильной группы дикарбоновой кислоты, не содержащей силатрановый цикл, так же влияет на значения валентных углов O-Si-C внутри силатранового цикла. Выявлено, что введение 1-метилена-2,8,9-триокса-5-аза-1-силабицикло-[3.3.3]ундеканового фрагмента в молекулу сложного эфира оказывает сходное действие на геометрию и свойства карбоксильных групп вне зависимости от природы исходной кислоты.