

*Посвящается светлой памяти нашего друга Эдмунда Лукевица, которого мы знали, ценили и любили как яркую, энергичную, многогранно талантливую личность, Учёного с большой буквы, блистательного руководителя, широкоэрудированного химика, внесшего определяющий вклад в создание и развитие нового направления в химии кремния – кремнийбиоорганической химии.*

**А. А. Николин<sup>а</sup>, Д. Е. Архипов<sup>б</sup>, А. Г. Шипов<sup>а</sup>, Е. П. Крамарова<sup>а</sup>,  
Н. А. Ковальчук<sup>б</sup>, А. А. Корлюков<sup>б\*</sup>, В. В. Негребецкий<sup>а</sup>,  
Ю. И. Бауков<sup>а\*</sup>, А. Р. Бассиндэйл<sup>в</sup>, П. Г. Тэйлор<sup>в</sup>,  
А. Боуден<sup>в</sup>, С. Ю. Быликин<sup>а,в</sup>**

**ПЕНТАКООРДИНИРОВАННЫЕ ХЛОРСИЛАНЫ  
С *C,O*-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ  
*N*-МЕТИЛ-*N'*-ОРГАНОСУЛЬФОНИЛПРОЛИНАМИДОВ**

Взаимодействием амидов  $\text{RSO}_2\text{-Pro-NHMe}$  с  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$  в присутствии  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  синтезированы пентакоординированные хлорсиланы  $\text{RSO}_2\text{-Pro-N(Me)CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$  с органосульфониальной группой ( $\text{R} = \text{Me, Ph, 4-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ), связанной с атомом азота пролина. Альтернативный способ получения этих соединений включает на первой стадии циклосилилметилирование метиламида пролина диметилхлорметилхлорсиланом с образованием неизвестной ранее гетероциклической 2-сила-5-пиперазиновой системы. Синтезированный таким образом бициклический силациклан, представляющий собой 2-сила-5-пиперазинон, конденсированный с остатком пролина, далее под действием сульфохлоридов  $\text{RSO}_2\text{Cl}$  даёт с расщеплением связи  $\text{Si-N}$  силацикла целевые хлорсиланы. Их гидролиз в зависимости от условий приводит либо к силилоксонийхлоридам  $[\text{RSO}_2\text{-Pro-N(Me)CH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}_2]\text{Cl}$ , либо к дисилоксанам  $[\text{RSO}_2\text{-Pro-N(Me)CH}_2\text{SiMe}_2]_2\text{O}$ .

По данным PCA, в хлоридах и силилоксонийхлоридах атом Si пентакоординирован за счёт образования внутримолекулярной координационной связи  $\text{O}\rightarrow\text{Si}$  и имеет искажённую тригонально-бипирамидальную конфигурацию. Дисилоксаны и бициклический-сила-5-пиперазинон, по данным ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , содержат тетракоординированный атом кремния.

**Ключевые слова:** силацикланы, соединения пентакоординированного кремния, рентгеноструктурное исследование, синтез.

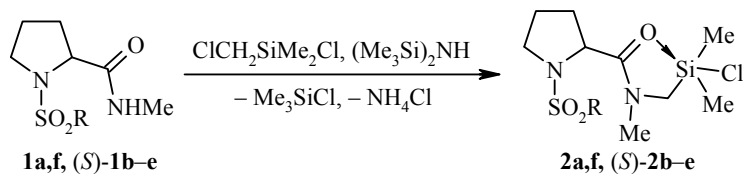
Типичные представители соединений кремния с нестандартным типом координации, пентакоординированные *C,O*-хелаты, содержащие амидометильные и родственные бидентатные моноанионные лиганды ( $\text{LCH}_2$ ), относятся к достаточно хорошо изученным гиперкоординированным комплексам [1–4]. В зависимости от природы монодентатных лигандов у Si и заместителей в пятичленном хелатном цикле прочность внутримолекулярной координационной связи  $\text{O}\rightarrow\text{Si}$  в этих внутримолекулярных соединениях варьирует в весьма широких пределах [1–11]. Изучение особенностей строения пентакоординированных *C,O*-хелатов с координационным узлом  $\text{SiC}_3\text{OX}$  ( $\text{X} = \text{Hal, OAlk, OAr, } \frac{1}{2}\text{O, OTf}$ ) [5, 10, 12–17] позволило

использовать их в качестве моделей для исследования проблемы гипервалентности [2, 18–19] и моделирования пути  $S_N$  реакций у атома кремния [1–5, 7–10, 20, 21].

Важное место среди *C,O*-хелатных комплексов занимают хлорсиланы, особенно моноклорсиланы типа  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ , для получения которых разработаны весьма эффективные общие методы [2, 12–17]; на их основе, кроме того, осуществлён синтез других производных пентакоординированного кремния. К настоящему времени Кембриджский банк структурных данных [22] содержит сведения о приблизительно 50 нейтральных и ионных пентакоординированных *C,O*-моно- и бисхелатных комплексах кремния с амидометильными и родственными лигандами, 20 из которых представляют собой хлорсиланы.

Тем не менее следует заметить, что среди известных к настоящему времени различных типов пентакоординированных хлорсиланов отсутствуют *C,O*-хелаты с аминокислотными фрагментами, входящими в состав заместителя у амидного атома углерода. В настоящем сообщении приводятся данные о синтезе, некоторых химических свойствах и рентгеноструктурном исследовании пентакоординированных хлорсиланов  $\text{RSO}_2\text{-Pro-N(Me)CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$  с органосульфонильной группой, связанной с атомом азота пролина, а также продуктов их частичного гидролиза – силилоксонийхлоридов  $[\text{RSO}_2\text{-Pro-N(Me)CH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}_2]\text{Cl}$ .

Для синтеза целевых *N*-метил-*N'*-(диметилхлорсилилметил)-*N'*-органосульфонилпролинамидов мы использовали метод прямого *N*-диметилхлорсилилметилирования амидов и лактамов системой  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  в условиях термодинамического контроля [17]. Отметим, что подобные реакции с производными 2-аминокислот, за исключением 2,5-пиперазиндиона [23], ранее не рассматривались.



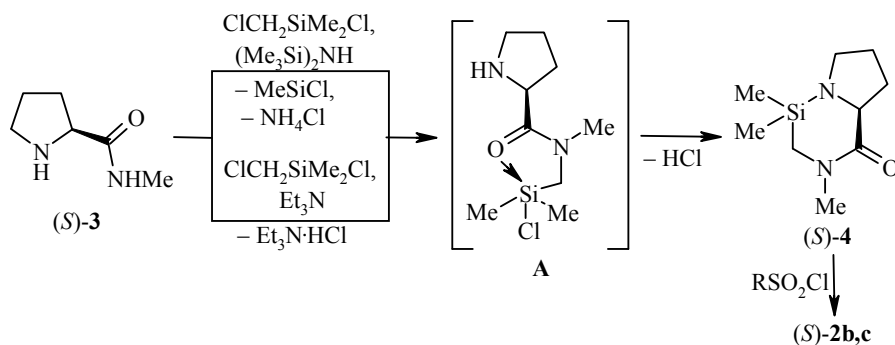
Контроль по ИК спектрам за ходом реакций *N*-метил-*N'*-(органосульфони)пролинамидов **1a–f** с  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$  в присутствии  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  показал, что их взаимодействие при кипячении в бензоле или толуоле в течение 7–14 ч при соотношении амида и  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$  1:1 приводит к образованию смеси исходного амида **1** и хлорида **2**,  $\nu_{(\text{NCO})} \sim 1680$  и  $\sim 1605$   $\text{cm}^{-1}$  соответственно. Препаративно хлорсиланы **2a–f** удаётся выделить, используя соотношение амида и  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$  равное 1:2. Реакция метиламида (*S*)-**1c** с  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$  была осуществлена также в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  по способу [13]. Контроль за ходом процесса по ИК спектрам показал, что в этом случае реакция полностью протекает за 3 ч в кипящем бензоле при соотношении метиламида и  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$  1:1. Однако выход соединения (*S*)-**2c** оказался ниже, чем при использовании системы  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ . В случае энантимеров производных пролина сохранение конфигурации было подтверждено рентгенодифракционными исследованиями монокристаллов.

Состав и строение легкогидролизующихся уже при непродолжитель-

ном контакте с воздухом гигроскопичных хлорсиланов **2** было установлено на основании данных элементного анализа (кроме соединений (*S*)-**2b**, **2f**), ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  (для соединения (*S*)-**2c**) спектроскопии и PCA.

Низкочастотный сдвиг полосы поглощения, отвечающей NCO фрагменту в ИК спектрах хлорсиланов **2** (до  $\sim 1605\text{ см}^{-1}$ ), относительно исходных метиламидов **1**, а также наличие второй, менее интенсивной, полосы поглощения (при  $\sim 1510\text{ см}^{-1}$ ) указывают на их (O $\rightarrow$ Si)-хелатное строение [15].

Нами предложен ещё один путь к *C,O*-хелатам типа **2**, реализованный на основе метиламида (*S*)-пролина ((*S*)-**3**), в котором в отличие от пролин-амидов **1** имеется свободная группа NH пролина. Силилметилирование амида (*S*)-**3** системой  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  или его обработка  $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$  в присутствии  $\text{Et}_3\text{N}$  привели к ранее неизвестному бициклическому силациклану (*S*)-**4**. Можно предположить, что в этих реакциях первоначально образуется продукт *N*-диметилхлорсиланилметилирования по амидному атому азота, хлорсилан **A** (или/и его *N*-ТМС-производное при использовании гексаметилдисилазана), который подвергается термическому разложению с отщеплением HCl (соответственно  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ) в ходе фракционирования, что и приводит к целевому силациклану (*S*)-**4**.

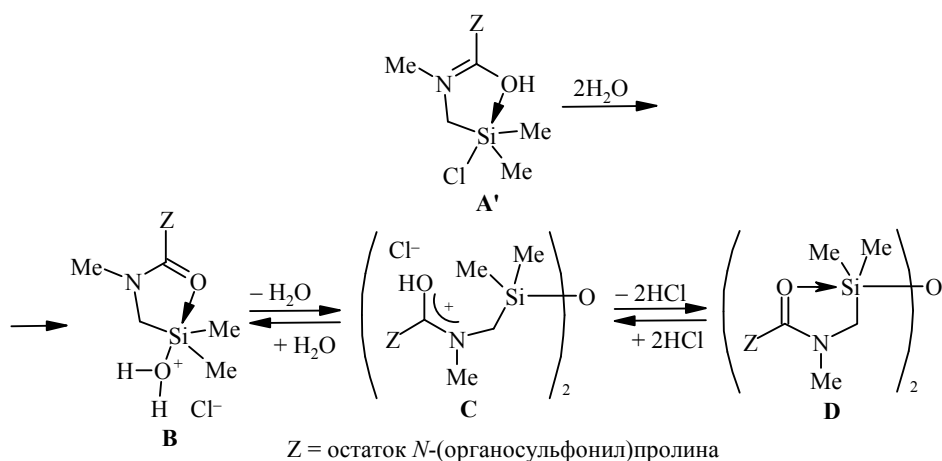


Силациклан (*S*)-**4** характеризуется в ИК спектре полосой валентных колебаний при  $\sim 1640\text{ см}^{-1}$  (NCO), а в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  обычным для тетракоординированного атома Si с сопоставимым окружением значением химического сдвига кремния ( $\sim 4$  м. д.) [4, 24–26].

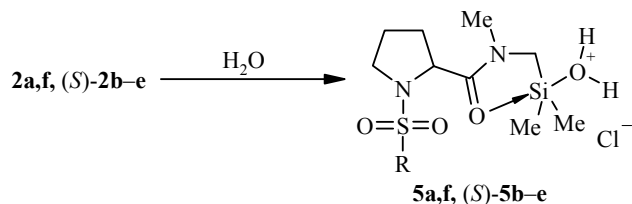
Последующее взаимодействие силациклана (*S*)-**4** с сульфохлоридами привело к получению (O $\rightarrow$ Si)-хелатных хлорсиланов (*S*)-**2b,c** с выходами, сопоставимыми с таковыми для соединений **2**, полученных ранее.

Мы уже отмечали высокую склонность хлорсиланов **2** к гидролизу, в заметной степени превышающую таковую для известных *C,O*-хелатных пентакоординированных хлорсиланов [15, 28]. Так, результатом перекристаллизации на воздухе оказалось образование силилуксонийхлоридов  $[\text{RSO}_2\text{-Pro-N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}_2]\text{Cl}$  **5a-f**. Ранее для описания процесса образования различных соединений при гидролизе пентакоординированных *C,O*-хелатных хлорсиланов **A'** на основании установления строения промежуточных и конечных продуктов гидролиза была предложена приведённая ниже общая последовательность превращений [25, 28].

На первой стадии гидролиза образуется силилуксонийхлорид (гидрохлорид силанола) **B**, который в результате отщепления воды даёт протонированный дисилоксан **C**. В результате отщепления HCl (обычно при добавлении его акцептора) последний превращается в дисилоксан **D**.



В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  хлорсиланов **2** в растворе  $\text{CDCl}_3$  через некоторое время после растворения регистрируется уширенный сигнал в интервале 6–8 м. д., отнесённый нами к сигналу группы  $-\text{OH}_2^+$ . В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигнал группы  $\text{C}=\text{O}$  (в области 170–172 м. д.) сильно уширяется, что делает в большинстве случаев его точное наблюдение невозможным. С учётом сильнополюсного положения сигнала в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (от –33 до –36 м. д.) полученные данные, по нашему мнению, свидетельствуют об образовании в этих условиях продуктов первой стадии гидролиза хлорсиланов **2** – силилоксонийхлоридов **5**.



На пентакоординированное состояние кремния в растворах хлорсиланов **2** указывают величины его химического сдвига в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (от –33 до –36 м. д.,  $\text{CDCl}_3$ ), что соответствует таковому в близких по структуре *C,O*-хелатных пентакоординированных монохлорсиланах [4, 26]. Как найдено нами методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS на примере комплексов **5a,f** и *(S)*-**5c**, в твёрдой фазе силилоксонийхлориды **5** характеризуются, как и следовало ожидать, ещё более сильнополюсным сдвигом сигнала кремния (–40.2, –42.2 и –43.4 м. д. соответственно).

Характер координационного взаимодействия  $\text{O} \rightarrow \text{Si}$  в силилоксонийхлоридах **5** в растворе установлен нами на основании значений "координационного вклада", позволяющих оценить степень такого взаимодействия путём использования разности химических сдвигов пентакоординированного комплекса и модельного соединения с тетракоординированным атомом Si:  $-\Delta\delta = \delta\text{Si(V)} - \delta\text{Si(IV)}$  [4, 26, 27]. В качестве модельного соединения взят  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  ( $\delta\text{Si(IV)}$  29.9 м. д.). Сравнение рассчитанных таким образом для комплексов **5a**, *(S)*-**5b-e**, **5f** значений  $-\Delta\delta$  (62.7, 63.4, 63.9, 62.9, 65.9, 66.7 м. д. соответственно) с аналогичными значениями для *C,O*-хелатных *N*-(монохлорсиллилметил)амидов с пентакоординированным атомом Si (65–75 м. д.) [4, 27] указывает на реализацию в растворах



Длины связей ( $l$ ) в координационном полиэдре кремния и амидном фрагменте, валентный угол ( $\omega$ ) O(1)–Si(1)–Cl(1) и выход атома Si из плоскости ( $\Delta_{Si}$ ) экваториальных заместителей в соединениях 2a–f

Соединение	$l, \text{Å}$						$\omega, \text{град.}$	$\Delta_{Si}, \text{Å}^*$
	Si(1)–Cl(1)	Si(1)–O(1)	Si(1)–Me <sub>ср.</sub>	Si(1)–C(3)	C(4)–O(1)	C(4)–N(1)	O(1)–Si(1)–Cl(1)	
<b>2a</b>	2.353(1)	1.927(2)	1.859(3)	1.891(3)	1.266(3)	1.317(3)	170.35(6)	0.045(1)
(S)- <b>2b</b>	2.283(1)	2.007(2)	1.860(2)	1.891(2)	1.267(3)	1.311(3)	170.56(5)	0.070(1)
(S)- <b>2c</b>	2.312(1)	1.945(1)	1.860(2)	1.895(2)	1.273(2)	1.319(2)	172.20(4)	0.066(1)
(S)- <b>2d</b>	2.256(2)	1.983(2)	1.843(4)	1.891(4)	1.272(4)	1.308(4)	170.69(9)	0.066(1)
(S)- <b>2e</b>	2.271(1)	1.969(1)	1.858(2)	1.895(2)	1.265(2)	1.315(2)	170.69(5)	0.061(1)
<b>2f</b>	2.292(1)	1.971(1)	1.862(1)	1.900(1)	1.271(1)	1.317(1)	171.15(3)	0.081(1)

\* Выход атома кремния из плоскости экваториальных заместителей; положительное число означает отклонение в сторону атома хлора.

Длины связей ( $l$ ) в координационном полиэдре кремния и амидном фрагменте, валентный угол ( $\omega$ ) O(1W)–Si(1)–O(1) и выход атома Si из плоскости ( $\Delta_{Si}$ ) экваториальных заместителей в соединениях 5a,c,d,f

Соединение	$l, \text{Å}$						$\omega, \text{град.}$	$\Delta_{Si}, \text{Å}^*$
	Si(1)–O(1W)	Si(1)–O(1)	Si(1)–Me <sub>ср.</sub>	Si(1)–C(3)	C(4)–O(1)	C(4)–N(1)	O(1W)–Si(1)–O(1)	
<b>5a</b>	1.953(1)	1.907(1)	1.855(2)	1.886(1)	1.274(2)	1.314(2)	172.41(4)	0.006(1)
(S)- <b>5c</b>	1.925(3)	1.911(3)	1.863(4)	1.891(4)	1.261(4)	1.314(4)	167.43(15)	0.032(1)
(S)- <b>5d</b>	1.878(4)	1.961(3)	1.852(5)	1.869(5)	1.249(5)	1.321(6)	171.18(17)	0.038(1)
<b>5f</b>	1.914(1)	1.912(1)	1.857(1)	1.900(1)	1.274(1)	1.315(1)	170.56(4)	0.007(1)

\* Выход атома кремния из плоскости экваториальных заместителей; положительное число означает отклонение в сторону оксониевого атома кислорода.

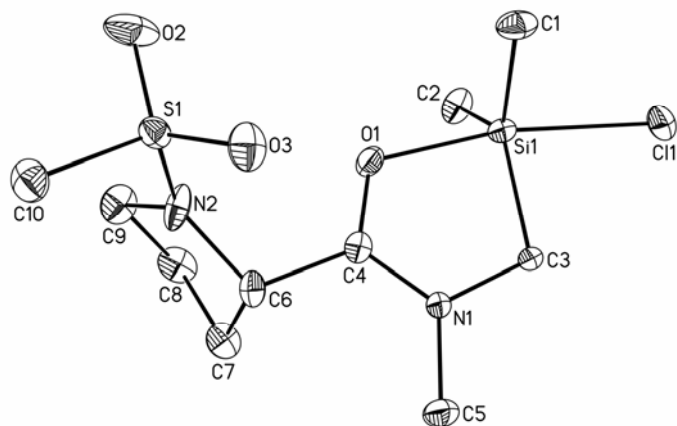


Рис. 1. Общий вид комплекса **2a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны

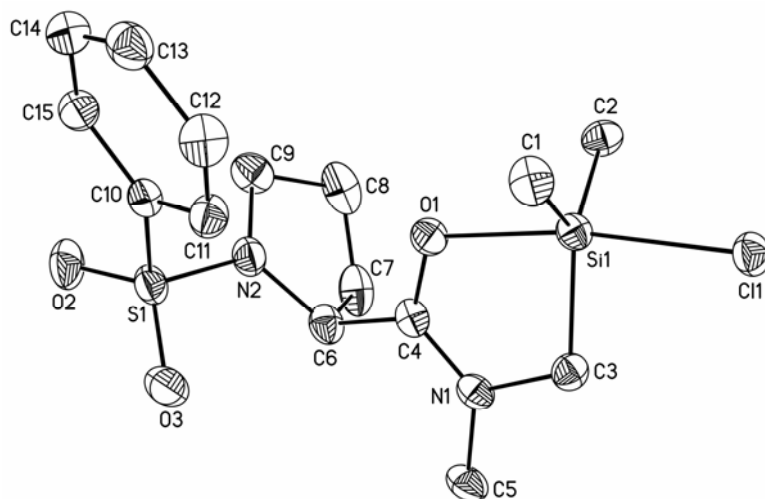


Рис. 2. Общий вид комплекса (*S*)-**2b** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны

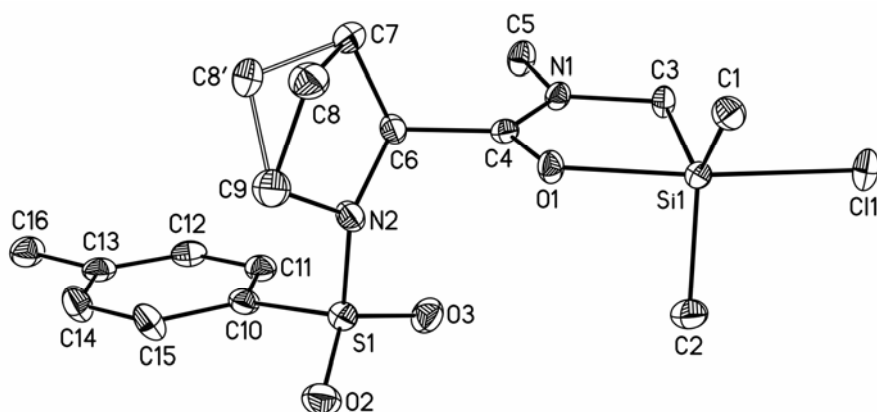


Рис. 3. Общий вид комплекса (*S*)-**2c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны

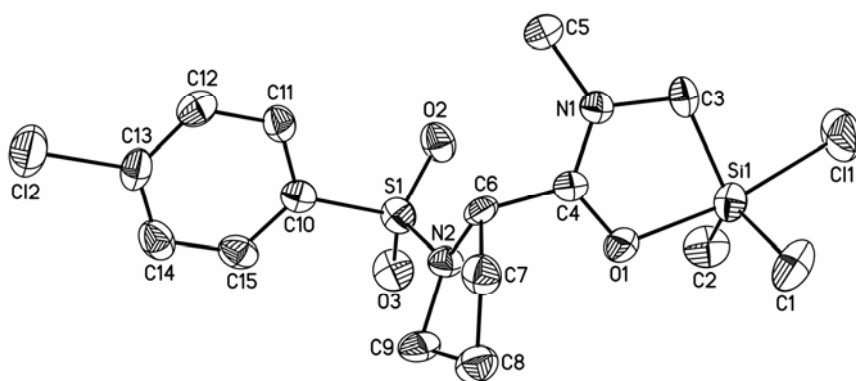


Рис. 4. Общий вид комплекса (*S*)-**2d** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны

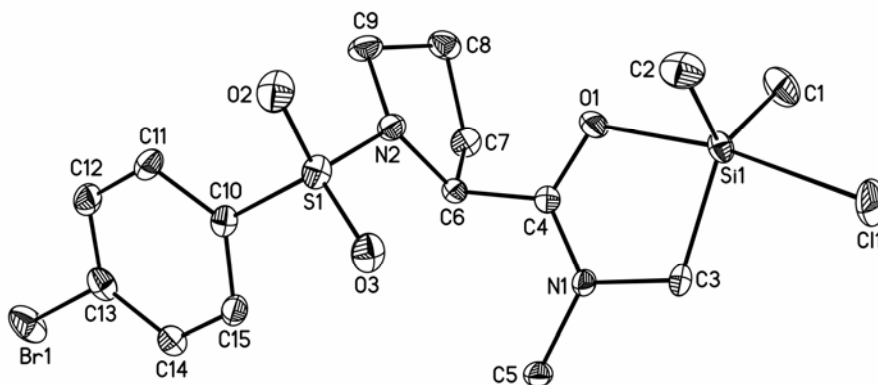


Рис. 5. Общий вид комплекса (*S*)-**2e** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны

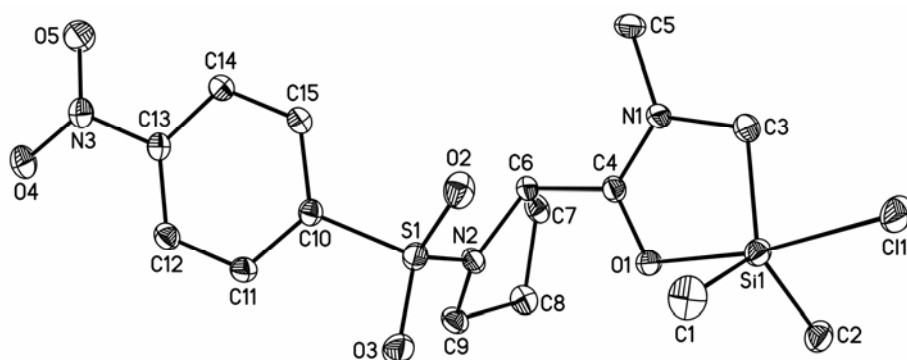


Рис. 6. Общий вид комплекса **2f** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 50%. Атомы водорода не показаны



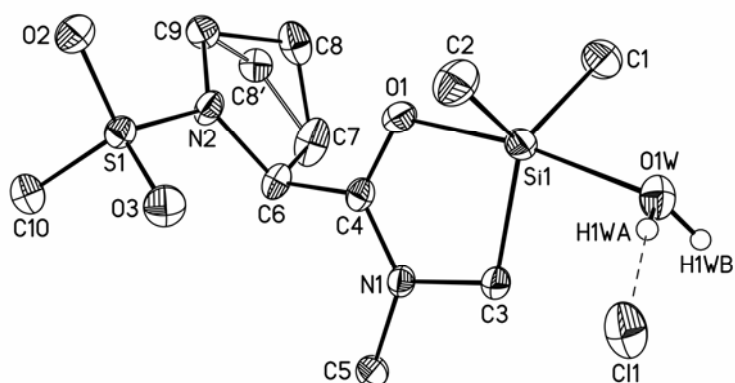


Рис. 7. Общий вид комплекса **5a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 50%. Показаны только атомы водорода оксониевого фрагмента

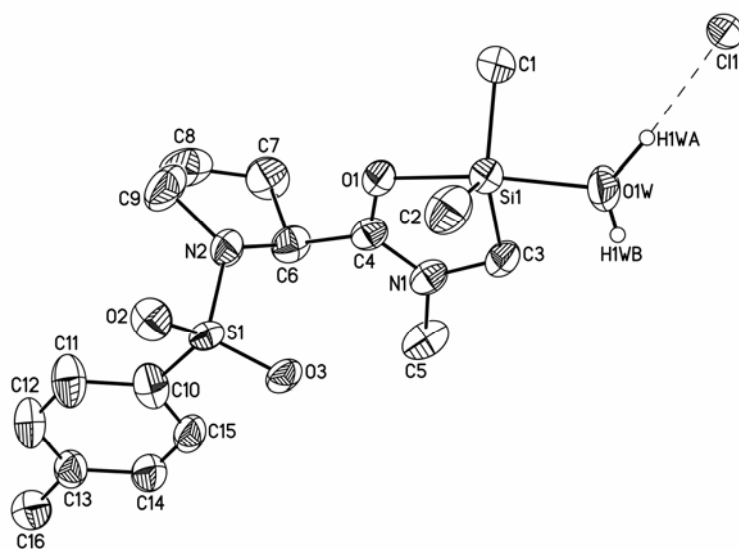


Рис. 8. Общий вид комплекса (*S*)-**5c** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 50%. Показаны только атомы водорода оксониевого фрагмента

обстоятельство можно объяснить влиянием кристаллической упаковки и наблюдаемыми различиями в системе водородных связей. Действительно, в структуре **5f** наблюдаются Н-связанные димеры, тогда как в структуре (*S*)-**5c** за счёт связей O–H $\cdots$ Cl реализована спираль вдоль кристаллографической оси  $b_5$ . В структурах **5a** и (*S*)-**5d** катионы и анионы объединены в цепи. Величины межатомных расстояний O $\cdots$ Cl и H $\cdots$ Cl составляют 2.83–3.06 и 2.00–2.21 Å соответственно.

В рамках формализма Холмса [31] возможно рассмотрение координационных полиэдров в качестве точек на поверхности потенциальной энергии гипотетической политопной перегруппировки. В ходе перегруппировки координационный полиэдр атома Si изменяется от идеальной ТБП до идеальной квадратной пирамиды (КП). Общая схема оценки координаты псевдповращения включает 1) вычисление всех диэдральных углов между гранями данного полиэдра (девять углов), 2) расчёт разницы между

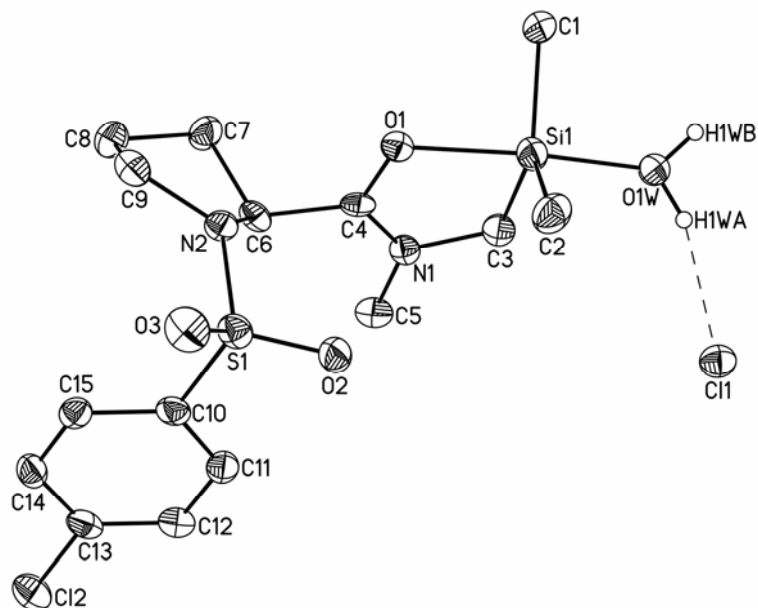


Рис. 9. Общий вид комплекса (*S*)-**5d** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 50%. Показаны только атомы водорода оксониевого фрагмента

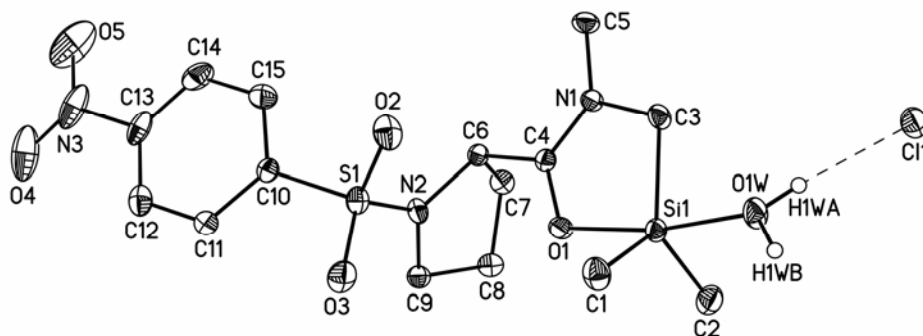


Рис. 10. Общий вид комплекса **5f** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 50%. Показаны только атомы водорода оксониевого фрагмента

соответствующими углами данного полиэдра и идеального полиэдра ТБП и КП, 3) суммирование полученных отклонений для ТБП и КП, 4) построение зависимости в координатах (отклонение от ТБП) – (100 – отклонение от КП).

Рассматривая серию комплексов с одинаковым координационным полиэдром, можно описать участок траектории псевдовращения. Величины отклонений от ТБП и КП представлены в табл. 3. Не для всех изученных комплексов наблюдается прямая зависимость отклонений от КП и ТБП, разница ( $\Delta$ ) достигает 6.57% для хлорида **2b**. Следует отметить, что координационные полиэдры кремния силсилхлоридов сильнее ( $\Delta_{\max}$  6.57%) отклоняются от координаты Берри, чем соответствующие полиэдры силилхлоридов ( $\Delta_{\max}$  3.12%). Отклонение полиэдров атома Si от идеальной ТБП лежит в достаточно узком интервале 10–18%. Таким образом, комплексы **2a,c**, **5a,c,d,f** с малыми  $\Delta$  описывают начальную стадию псевдовращения Берри.

Отклонения от ТБП и КП для комплексов 2a–f, 5a,c,d,f

Полиэдр	Отклонение от ТБП, %	100 – отклонение от КП, %	$\Delta$ , %
2a_1*	15.10	14.89	0.20
2a_2*	13.38	11.74	1.64
2b	14.32	7.75	6.57
2c	10.21	9.90	0.31
2d	12.22	6.79	5.44
2e	12.06	7.00	5.06
2f	14.38	9.01	5.37
5a	10.98	7.87	3.12
5c	18.23	18.23	0.00
5d	10.15	10.15	0.00
5f	13.25	13.09	0.16

\* 1 или 2 означают два кристаллографически независимых атома кремния.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры растворов соединений в различных растворителях и в твёрдой фазе (с использованием модуля неполного внутреннего отражения) записаны на спектрометре Bruker Tensor-27. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  зарегистрированы на спектрометрах Bruker Avance II 300 (300, 75 и 60 МГц соответственно), Bruker Avance II 600 (600, 151 и 119 МГц соответственно), Jeol JNM-EX400 (для  $^{29}\text{Si}$  80 МГц) в импульсном режиме с последующим преобразованием Фурье,  $^1\text{H}$ -стабилизацией резонансных условий, внутренний стандарт ТМС. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  получены с использованием импульсной последовательности  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HSQC, входящей в состав математического обеспечения спектрометра Bruker Avance II 600 [32]. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS в твёрдом состоянии зарегистрированы на спектрометре Jeol JNM-EX400.

Исходные моногидрат *N*-тозил-(*S*)-пролина ((*S*)-7c) [33], рацемический *N*-(4-нитрофенилсульфонил)пролин (7f), *N*-(4-хлорфенилсульфонил)-(*S*)-пролин ((*S*)-7d) [34], *N*-(4-бромфенилсульфонил)-(*S*)-пролин ((*S*)-7e) [35], *N*-метиламид-(*S*)-пролина ((*S*)-3) [36] синтезированы по описанным методикам, их физико-химические константы соответствуют литературным.

**Этиловый эфир *N*-мезилпролина (7a).** Смесь 75.8 г (0.5 моль) гидрохлорида пролина, 200 мл абс. EtOH и 140.0 г (1.3 моль)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  кипятят в течение 9 ч, после охлаждения до комнатной температуры нижний слой отделяют и упаривают в вакууме. Остаток смешивают с 20 мл ледяной воды и 100 мл эфира и при перемешивании и охлаждении льдом добавляют в течение 5 мин раствор 28.0 г (0.5 моль) KOH в 20 мл воды и затем порциями 250 г прокалённого  $\text{K}_2\text{CO}_3$  до образования в нижнем слое густой, трудно перемешиваемой массы. Эфирный слой отделяют, густую массу промывают эфиром (2×50 мл), объединённые эфирные слои высушивают прокалённым  $\text{MgSO}_4$ , эфир упаривают в вакууме, остаток фракционируют. Выход 50.0 г (70%). Т. кип. 78–80 °С (13 мм рт. ст.) (лит. т. кип. 82–83 °С (17 мм рт. ст.) [38]).  $n_D^{20}$  1.4484. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.15 (3H, т,  $^3J = 7.3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.58–1.81 и 1.96–2.10 (4H, м, 3,4- $\text{CH}_2$ ); 2.40 (1H, уш. с, NH); 2.75–2.85 и 2.95–3.05 (2H, м, 5- $\text{CH}_2$ ); 3.39–3.58 (1H, м, 2-CH); 4.10 (2H, к,  $^3J = 7.3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

К смеси 7.15 г (50 ммоль) полученного этилового эфира пролина и 5.05 г (50 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$  в 40 мл эфира при охлаждении и перемешивании добавляют по каплям 5.73 г (50 ммоль)  $\text{MeSO}_2\text{Cl}$ , перемешивают 2 ч, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 15 мл эфира, фильтрат упаривают в вакууме. Фракционированием остатка получают 8.30 г (72%) соединения 7a. Т. кип. 176–

177 °С (9 мм рт. ст.), т. пл. 31–32 °С. ИК спектр (CHCl<sub>3</sub>),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1745 (C=O), 1360 и 1160 (SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.25 (3H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.3, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.85–2.11 и 2.14–2.37 (4H, м, 3,4-CH<sub>2</sub>); 2.98 (3H, с, CH<sub>3</sub>S); 3.31–3.61 (2H, м, 5-CH<sub>2</sub>); 4.16 (2H, к, <sup>3</sup>*J* = 7.3, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.37–4.51 (1H, м, 2-CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 8.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 19.4 (C-4); 25.7 (C-3); 32.7 (CH<sub>3</sub>S); 43.0 (C-5); 55.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 56.2 (C-2); 173.8 (C=O). Найдено, %: С 43.41; Н 6.98; N 6.31. C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 43.42; Н 6.83; N 6.33.

**Этиловый эфир *N*-фенилсульфонил-(*S*)-пролина ((*S*)-7b).** К 7.15 г (50 ммоль) этилового эфира (*S*)-пролина и 5.05 г (50 ммоль) Et<sub>3</sub>N в 40 мл эфира при охлаждении водой и перемешивании добавляют по каплям 8.83 г (50 ммоль) PhSO<sub>2</sub>Cl. Реакционную смесь перемешивают 2 ч, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 15 мл эфира. Фильтрат упаривают в вакууме, оставшееся масло закристаллизовывают растиранием в гептане. Выход 12.56 г (89%). Т. пл. 53–55 °С. [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> –87.0° (с 3.0, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр (CHCl<sub>3</sub>),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1750 (C=O), 1590 (Ph), 1360 и 1160 (SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.24 (3H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.3, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.60–2.17 (4H, м, 3,4-CH<sub>2</sub>); 3.25–3.55 (2H, м, 5-CH<sub>2</sub>); 4.11–4.20 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.25–4.44 (1H, м, 2-CH); 7.45–7.67 (3H, м, H Ph); 7.87 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 7.7, H Ph). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 14.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 24.5 (C-4); 30.8 (C-3); 48.3 (C-5); 60.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 61.2 (C-2); 127.3 (C-3,5 Ph); 128.9 (C-2,6 Ph); 132.7 (C-1 Ph); 138.3 (C-4 Ph); 171.9 (C=O). Найдено, %: С 55.23; Н 6.08; N 5.01. C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 55.11; Н 6.05; N 4.94.

**Этиловые эфиры *N*-арилсульфонилпролина 8c–f** (общая методика). К 75 мл абс. EtOH при охлаждении до –15 °С и интенсивном перемешивании добавляют по каплям 23.8 г (0.2 моль) свежеперегнанного SOCl<sub>2</sub> и затем порциями 0.1 моль *N*-арилсульфонилпролина 7c–f. Реакционную смесь медленно доводят до кипения, кипятят 1.5 ч, охлаждают до 0 °С. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, перекристаллизовывают из водного EtOH, высушивают на воздухе.

**Этиловый эфир *N*-тозил-(*S*)-пролина ((*S*)-8c).** Выход 25.3 г (85%), т. пл. 98–99 °С (EtOH), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> –93.1° (с 3.47, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1654 (с, C=O), 1600 (сл, Ar), 1360 (с), 1160 (с, SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.27 (3H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.3, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.67–2.14 (4H, м, 3,4-CH<sub>2</sub>); 2.43 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.24–3.39 и 3.41–3.57 (2H, м, 5-CH<sub>2</sub>); 4.08–4.24 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.25–4.35 (1H, м, 2-CH); 7.34 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.3, H Ar); 7.75 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.3, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 8.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 16.3 (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 19.4 (C-4); 25.7 (C-3); 43.1 (C-5); 55.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 56.0 (C-2); 127.1 (C-3,5 Ar); 128.3 (C-2,6 Ar); 144.2 (C-1 Ar); 156.4 (C-4 Ar); 173.8 (C=O). Найдено, %: С 56.47; Н 6.33; N 4.61. C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 56.55; Н 6.44; N 4.71.

**Этиловый эфир *N*-(4-хлорфенилсульфонил)-(*S*)-пролина ((*S*)-8d).** Выход 28.4 г (89%), т. пл. 84–84.5 °С (EtOH), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> –96.9° (с 1.4, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1751 и 1569 (NCO), 1585 (Ar), 1346 и 1162 (SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.23 (3H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.3, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.68–2.12 (4H, м, 3,4-CH<sub>2</sub>); 3.22–3.45 (2H, м, 5-CH<sub>2</sub>); 4.03–4.19 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.23–4.31 (1H, м, 2-CH); 7.45 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.7, H Ar); 7.78 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.7, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 8.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 19.4 (C-4); 25.7 (C-3); 43.0 (C-5); 55.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 56.2 (C-2); 127.1 (C-3,5 Ar); 128.3 (C-2,6 Ar); 144.2 (C-1 Ar); 156.4 (C-4 Ar); 173.8 (C=O). Найдено, %: С 49.22; Н 5.13; N 4.35; S 9.91. C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>ClNO<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 49.13; Н 5.07; N 4.41; S 10.09.

**Этиловый эфир *N*-(4-бромфенилсульфонил)-(*S*)-пролина ((*S*)-8e).** Выход 33.7 г (93%), т. пл. 71–72 °С (EtOH), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> –69.5° (с 2.72, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1753 (NCO), 1585 (Ar, NCO), 1346 и 1162 (SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.21 (3H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.3, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.68–2.18 (4H, м, 3,4-CH<sub>2</sub>); 3.25–3.51 (2H, м, 5-CH<sub>2</sub>); 4.03–4.19 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.23–4.31 (1H, м, 2-CH); 7.63 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.7, H Ar); 7.73 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.7, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 13.97 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 24.5 (C-4); 30.8 (C-3); 48.2 (C-5); 60.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 61.3 (C-2); 127.6 (C-4 Ar); 128.9 (C-3,5 Ar); 132.1 (C-2,6 Ar); 137.5 (C-1 Ar); 171.8 (C=O). Найдено, %: С 43.28; Н 4.46; N 3.76; S 8.55. C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>BrNO<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 43.10; Н 4.45; N 3.87; S 8.85.

**Этиловый эфир *N*-(4-нитрофенилсульфонил)пролина (8f).** Выход 29.1 г (88%), т. пл. 94–95 °С (EtOH). ИК спектр (CHCl<sub>3</sub>),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1747 (CO), 1600 (Ar), 1525 (NO<sub>2</sub>), 1360 (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>), 1160 (SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.26 (3H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.3, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.80–2.32 (4H, м, 3,4-CH<sub>2</sub>); 3.46 (2H, т, <sup>3</sup>*J* = 6.2, 5-CH<sub>2</sub>); 4.06–4.27 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.38–4.52 (1H, м, 2-CH); 8.08 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.7, H Ar); 8.36 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.7, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 9.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 24.3 (C-4); 28.9 (C-3); 48.9 (C-5); 59.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 61.4 (C-2); 124.6 (C-3,5 Ar); 128.9 (C-2,6 Ar); 142.6 (C-1 Ar); 149.8 (C-4 Ar); 172.5 (C=O). Найдено, %: C 47.49; H 4.35; N 8.60. C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S. Вычислено, %: C 47.55; H 4.19; N 8.53.

***N'*-(Арилсульфонил)-*N*-метилпролинамиды 1a–f** (общая методика). Смесь 30 ммоль этилового эфира *N*-арилсульфонилпролина **8a–f** и 30 мл 40% раствора MeNH<sub>2</sub> перемешивают при комнатной температуре 7 сут, выпавший осадок отфильтровывают и высушивают на воздухе.

***N'*-Мезил-*N*-метилпролинамид (1a).** Выход 6.2 г (95%), т. пл. 152–153 °С (EtOH). ИК спектр (CHCl<sub>3</sub>),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1670 и 1527 (NCO), 1360 и 1160 (SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.81–2.20 и 2.22–2.49 (4H, м, 3,4-CH<sub>2</sub>); 2.83 (3H, д, <sup>3</sup>*J* = 4.5, CH<sub>3</sub>N); 2.87 (3H, с, CH<sub>3</sub>S); 3.29–3.42 и 3.44–3.63 (2H, м, 5-CH<sub>2</sub>); 4.08–4.24 (1H, м, 2-CH); 6.76 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 24.8 (C-4); 26.5 (CH<sub>3</sub>N); 30.8 (C-3); 34.6 (CH<sub>3</sub>S); 49.6 (C-5); 62.5 (C-2); 171.8 (C=O). Найдено, %: C 40.88; H 6.81; N 13.50. C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: C 40.76; H 6.84; N 13.58.

***N*-Метил-*N'*-фенилсульфонил-(*S*)-пролинамид ((*S*)-1b).** Выход 6.6 г (82%), т. пл. 130–131 °С (EtOH),  $[\alpha]_D^{25}$  –159.6° (*c* 2.8, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1643 и 1570 (NCO), 1360 и 1160 (SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.46–1.67 и 2.10–2.20 (4H, м, 3,4-CH<sub>2</sub>); 2.84 (3H, д, <sup>3</sup>*J* = 4.8, CH<sub>3</sub>N); 3.12–3.18 и 3.52–3.57 (2H, м, 5-CH<sub>2</sub>); 4.05–4.09 (1H, м, 2-CH); 6.92 (1H, уш. с, NH); 7.55 (2H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.7, H Ar); 7.62 (1H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.7, H Ar); 7.67 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 7.7, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 24.2 (C-4); 26.4 (CH<sub>3</sub>N); 29.9 (C-3); 49.8 (C-5); 62.6 (C-2); 127.7 (C-3,5 Ar); 129.3 (C-2,6 Ar); 133.4 (C-1 Ar); 135.6 (C-4 Ar); 171.6 (C=O). Найдено, %: C 53.49; H 6.02; N 10.33. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: C 53.71; H 6.01; N 10.44.

***N*-Метил-*N'*-тозил-(*S*)-пролинамид ((*S*)-1c).** Выход 8.5 г (96%), т. пл. 123–125 °С (EtOAc–гексан, 1:5) (лит. т. пл. 122–124 °С [39]),  $[\alpha]_D^{25}$  –168.6° (*c* 3.71, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1697 (Ar), 1654 и 1531 (NCO), 1360, 1160 (SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.14–1.83 и 2.04–2.28 (4H, м, 3,4-CH<sub>2</sub>); 2.45 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.87 (3H, д, <sup>3</sup>*J* = 5.2, CH<sub>3</sub>N); 3.07–3.26 и 3.47–3.66 (2H, м, 5-CH<sub>2</sub>); 4.01–4.13 (1H, м, 2-CH); 6.95 (1H, уш. с, NH); 7.36 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.3, H Ar); 7.72 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.3, H Ar).

***N*-Метил-*N'*-(4-хлорфенилсульфонил)-(*S*)-пролинамид ((*S*)-1d).** Выход 8.7 г (95%), т. пл. 176–177 °С (EtOH),  $[\alpha]_D^{25}$  –157.4° (*c* 4.4, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1651 и 1568 (NCO), 1360 и 1160 (SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.45–1.75 и 2.10–2.22 (4H, м, 3,4-CH<sub>2</sub>); 2.81 (3H, д, <sup>3</sup>*J* = 4.9, CH<sub>3</sub>N); 3.09–3.18 и 3.45–3.57 (2H, м, 5-CH<sub>2</sub>); 3.95–4.08 (1H, м, 2-CH); 6.80 (1H, уш. с, NH); 7.48 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.8, H Ar); 7.72 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.8, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 19.1 (C-4); 21.4 (CH<sub>3</sub>N); 24.9 (C-3); 44.7 (C-5); 57.4 (C-2); 127.1 (C-3,5 Ar); 128.3 (C-2,6 Ar); 142.1 (C-1 Ar); 154.8 (C-4 Ar); 174.6 (C=O). Найдено, %: C 47.50; H 4.98; N 9.30. C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: C 47.60; H 4.99; N 9.25.

***N'*-(4-Бромфенилсульфонил)-*N*-метил-(*S*)-пролинамид ((*S*)-1e).** Выход 9.9 г (95%), т. пл. 151–153 °С (EtOH),  $[\alpha]_D^{25}$  –146.3° (*c* 4.3, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1650 (с) и 1534 (ср, NCO), 1600 (ср, Ar), 1360 (с) и 1160 (с, SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.45–1.80 и 2.10–2.25 (4H, м, 3,4-CH<sub>2</sub>); 2.81 (3H, д, <sup>3</sup>*J* = 4.9, CH<sub>3</sub>N); 3.05–3.21 и 3.45–3.61 (2H, м, 5-CH<sub>2</sub>); 3.95–4.08 (1H, м, 2-CH); 6.87 (1H, уш. с, NH); 7.69 (4H, м, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 24.4 (C-4); 26.4 (CH<sub>3</sub>N); 30.2 (C-3); 50.1 (C-5); 62.8 (C-2); 128.8 (C-4 Ar); 129.3 (C-3,5 Ar); 132.8 (C-2,6 Ar); 134.8 (C-1 Ar); 171.4 (C=O). Найдено, %: C 41.60; H 4.39; N 8.15. C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: C 41.51; H 4.35; N 8.07.

**Основные кристаллографические параметры**

Параметры	<b>2a</b>	<b>(S)-2b</b>	<b>(S)-2c</b>	<b>(S)-2d</b>
Брутто-формула	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SSi	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SSi	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SSi	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SSi
Молекулярная масса	312.89	374.95	388.98	409.40
T, К	100	120	100	120
Кристаллическая система	Моноклинная	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Z	8	4	4	4
a, Å	27.313(3)	8.9868(12)	8.9215(7)	6.1905(13)
b, Å	6.4692(7)	10.2203(14)	9.8213(7)	15.954(3)
c, Å	17.758(2)	19.500(3)	22.0035(17)	19.724(4)
α, град.	90.00	90.00	90.00	90.00
β, град.	108.730(2)	90.00	90.00	90.00
γ, град.	90.00	90.00	90.00	90.00
V, Å <sup>3</sup>	2971.6(6)	1791.0(4)	1928.0(3)	1948.1(7)
d <sub>выч</sub> , г·см <sup>-3</sup>	1.399	1.391	1.340	1.396
μ, см <sup>-1</sup>	4.8	4.12	3.85	5.18
F(000)	1328	792	824	856
2θ <sub>max</sub> , град.	61.28	60.06	61.04	56.00
Число измеренных отражений	38819	21007	25070	24230
Число независимых отражений	9079	5195	5873	4713
Число отражений с I > 2σ(I)	8048	4439	5327	2590
Количество уточняемых параметров	334	211	231	220
R1	0.0448	0.0392	0.0339	0.0498
wR2	0.1186	0.0809	0.0789	0.1027
GOF	1.031	1.019	1.046	0.836
Остаточная электронная плотность, e·Å <sup>-3</sup> (d <sub>min</sub> /d <sub>max</sub> )	0.489/-0.669	0.345/-0.290	0.530/-0.359	0.530/-0.331

**N-Метил-N'-(4-нитрофенилсульфонил)пролинамид (1f).** Выход 8.7 г (92%), т. пл. 172–174 °С (EtOH). ИК спектр (CHCl<sub>3</sub>), ν, см<sup>-1</sup>: 1670 (NCO), 1600 (Ar), 1525 (NCO, NO<sub>2</sub>), 1360 (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>), 1160 (SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (J, Гц): 1.48–2.00 и 2.15–2.34 (4H, м, 3,4-CH<sub>2</sub>); 2.89 (3H, д, <sup>3</sup>J = 4.9, CH<sub>3</sub>N); 3.09–3.28 и 3.53–3.72 (2H, м, 5-CH<sub>2</sub>); 4.04–4.18 (1H, м, 2-CH); 6.76 (1H, уш. с, NH); 8.05 (2H, д, <sup>3</sup>J = 8.7, H Ar); 8.42 (2H, д, <sup>3</sup>J = 8.7, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 24.3 (C-4); 26.5 (CH<sub>3</sub>N); 30.3 (C-3); 49.9 (C-5); 62.7 (C-2); 124.6 (C-3,5 Ar); 129.0 (C-2,6 Ar); 141.6 (C-1 Ar); 150.5 (C-4 Ar);

для комплексов 2a–f, 5a,c,d,f

(S)-2e	2f	5a	(S)-5c	(S)-5d	5f
C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SSi	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SSi	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SSi	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SSi	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SSi	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> SSi
453.86	419.96	330.90	407.00	427.41	479.03
100	100	100	100	100	100
Ромбическая	Триклинная	Ромбическая	Гексагональная	Ромбическая	Триклинная
P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P-1	Pccn	P6 <sub>5</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P-1
4	2	8	6	4	2
6.2013(2)	7.6960(6)	17.5647(11)	20.236(2)	7.347(3)	7.2288(2)
16.0629(6)	10.5853(7)	22.2442(13)	20.236(2)	12.831(5)	12.6485(4)
19.7753(8)	12.4199(9)	8.3790(5)	8.9741(11)	20.613(8)	13.9453(4)
90.00	98.187(2)	90.00	90.00	90.00	66.9260(10)
90.00	103.452(2)	90.00	90.00	90.00	82.6030(10)
90.00	91.136(2)	90.00	120.00	90.00	74.1310(10)
1969.83(13)	972.52(12)	3273.8(3)	3182.4(7)	1943.2(13)	1128.02(6)
1.530	1.434	1.343	1.274	1.461	1.410
24.05	3.96	4.44	3.56	5.26	3.56
928	440	1408	1296	896	504
61.14	64.24	63.94	52.00	55.98	62.32
26299	13858	44778	4165	15119	20933
6032	6703	5669	4165	4705	7268
5142	5554	4456	3921	2841	6033
220	238	181	243	229	276
0.0311	0.0322	0.0335	0.0533	0.0609	0.0355
0.0606	0.0863	0.0938	0.1498	0.1206	0.0963
0.965	1.003	1.004	1.070	1.005	1.019
0.429/–0.372	0.490/–0.373	0.490/–0.283	0.458/–0.473	0.425/–0.452	0.621/–0.359

170.9 (C=O). Найдено, %: С 46.03; Н 4.80; N 13.42. C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 46.00; Н 4.83; N 13.41.

**N'-Мезил-N-метил-N-(диметилхлорсилилметил)пролинамид (2a).** Смесь 2.17 г (10 ммоль) метиламида **1a**, 1.61 г (10 ммоль) (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH, 2.86 г (20 ммоль) Me<sub>2</sub>Si(Cl)CH<sub>2</sub>Cl в 10 мл толуола кипятят 4 ч, фильтруют горячим. Фильтрат охлаждают до комнатной температуры, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают 5 мл эфира и высушивают. Выход 2.91 г (90%), т. пл. 115–118 °С (MeCN).

ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1607, 1508 (NCO), 1325 и 1143 ( $\text{SO}_2$ ). Найдено, %: С 38.44; Н 6.99; N 8.69.  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{SSi}$ . Вычислено, %: С 38.39; Н 6.76; N 8.95.

При кристаллизации части гигроскопичного соединения **2a** из  $\text{C}_6\text{H}_6$ -MeCN без предохранения от попадания влаги воздуха получают (*N*'-метил-*N*-метилпролинамидометил)диметилсилилоксонийхлорид (**5a**), т. пл. 88–90 °С ( $\text{C}_6\text{H}_6$ -MeCN, 5:1). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1612, 1509 (NCO), 1325 и 1143 ( $\text{SO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 0.51 (6H, с,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.89–2.06 и 2.06–2.23 (4H, м, 3,4- $\text{CH}_2$ ); 2.84 (2H, м,  $\text{NCH}_2\text{Si}$ ); 2.93 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 3.15 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{N}$ ); 3.45–3.53 (2H, м, 5- $\text{CH}_2$ ); 4.79 (1H, м, 2-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 6.7, 6.9 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 24.9 (C-4); 30.8 (C-3); 37.6 ( $\text{CH}_3\text{N}$ ); 38.6 ( $\text{CH}_3\text{S}$ ); 41.1 ( $\text{CH}_2\text{Si}$ ); 48.2 (C-5); 56.9 (C-2); 172.1 (C=O). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: –32.8. Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS,  $\delta$ , м. д.: –40.3. Найдено, %: С 36.21; Н 6.98; N 8.59.  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{SSi}$ . Вычислено, %: С 36.30; Н 7.01; N 8.47.

***N*-Метил-*N*-(диметилхлорсилметил)-*N*'-фенилсульфонил-(*S*)-пролинамид ((*S*)-2b)**. А. Смесь 2.68 г (10 ммоль) соединения (*S*)-**1b**, 1.61 г (10 ммоль)  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ , 2.86 г (20 ммоль)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$  в 10 мл PhMe кипятят 4 ч, фильтруют горячим, фильтрат охлаждают до комнатной температуры, растворитель упаривают в вакууме. Оставшееся масло кристаллизуют растиранием с 15 мл эфира. Кристаллы промывают 3 мл эфира и высушивают. Выход 3.2 г (87%), т. пл. 102–105 °С ( $\text{C}_6\text{H}_6$ -гептан, 1:1). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1606 (с), 1516 (сл, NCO), 1344 (с) и 1155 (с,  $\text{SO}_2$ ).

Б. Смесь 1.00 г (5 ммоль) силациклана (*S*)-**4** и 0.88 г (5 ммоль)  $\text{PhSO}_2\text{Cl}$  в 10 мл абсолютного  $\text{C}_6\text{H}_6$  перемешивают 8 ч, растворитель удаляют в вакууме. Оставшееся масло закристаллизовывается при стоянии. Кристаллы промывают абсолютным эфиром. Выход 1.46 г (75%) соединения (*S*)-**2b**, т. пл. 102–105 °С (бензол), т. пл. смешанной пробы не даёт депрессии. ИК спектр (твёрдый,  $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1606 (с), 1516 (сл, NCO), 1344 (с) и 1155 (с,  $\text{SO}_2$ ).

При кристаллизации части гигроскопичного соединения (*S*)-**2b** из смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$ -гептан без предохранения от попадания влаги воздуха получают (O→Si)-хелатный (*N*-метил-*N*'-фенилсульфонил-(*S*)-пролинамидометил)диметилсилилоксонийхлорид ((*S*)-**5b**), т. пл. 83–85 °С ( $\text{C}_6\text{H}_6$ -гептан, 1:1),  $[\alpha]_D^{25}$  –115.4° (с 0.57, MeCN). ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3100–2900 (OH, CH), 1609, 1508 (NCO), 1330 и 1155 ( $\text{SO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.52 (6H, уш. с,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.78–2.23 (4H, м, 3,4- $\text{CH}_2$ ); 2.86 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); 3.27 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{N}$ ); 3.26–3.49 (2H, м, 5- $\text{CH}_2$ ); 4.72 (1H, уш. с, 2-CH); 7.48–7.73 (3H, м, H Ar); 7.56 (2H, д,  $^3J = 7.7$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 6.3 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 25.0 (C-4); 30.6 (C-3); 37.0 ( $\text{CH}_3\text{N}$ ); 44.7 ( $\text{CH}_2\text{Si}$ ); 48.3 (C-5); 55.5 (C-2); 127.2 (C-2,6 Ar); 128.3 (C-1 Ar); 129.2 (C-3,5 Ar); 133.1 (C-4 Ar). Сигнал атома углерода группы C=O вследствие сильного уширения не наблюдается. Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: –33.5. Найдено, %: С 46.04; Н 6.41; N 6.96.  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{SSi}$ . Вычислено, %: С 45.85; Н 6.41; N 7.13.

***N*-Метил-*N*-(диметилхлорсилметил)-*N*'-тозил-(*S*)-пролинамид ((*S*)-2c)**. А. Смесь 2.80 г (10 ммоль) метиламида (*S*)-**1c**, 1.61 г (10 ммоль)  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ , 2.86 г (20 ммоль)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$  в 15 мл PhMe кипятят 8 ч. Горячую реакционную смесь фильтруют, фильтрат охлаждают до комнатной температуры, растворитель упаривают в вакууме. Оставшееся масло закристаллизовывают при перемешивании в эфире. Кристаллы промывают 3 мл эфира и высушивают. Выход 3.4 г (88%), т. пл. 100–102 °С ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1608, 1510 (NCO), 1347 и 1156 ( $\text{SO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.90 и 0.91 (6H, два с,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.28–1.73 (4H, м, 3,4- $\text{CH}_2$ ); 2.11 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.63 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{N}$ ); 2.75 (2H, к,  $^2J = 12.4$ ,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); 3.17–3.28 (2H, м, 5- $\text{CH}_2$ ); 4.45–4.49 (1H, м, 2-CH); 7.07 (2H, д,  $^3J = 8.1$ , H Ar); 7.82 (2H, д,  $^3J = 8.1$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ );  $\delta$ , м. д.:



8.0 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 21.6 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>); 25.4 (C-4); 30.7 (C-3); 36.6 (CH<sub>3</sub>N); 45.7 (CH<sub>2</sub>Si); 48.8 (C-5); 56.0 (C-2); 128.0 (C-2,6 Ar); 130.4 (C-3,5 Ar); 136.7 (C-1 Ar); 144.4 (C-4 Ar); 174.7 (C=O). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), δ, м. д.: -36.8. Найдено, %: С 49.17; Н 6.55; N 6.98. C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SSi. Вычислено, %: С 49.40; Н 6.48; N 7.20.

Б. К 2.80 г (10 ммоль) метиламида (S)-**1c** и 1.01 г (10 ммоль) Et<sub>3</sub>N в 20 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> добавляют по каплям при перемешивании 1.43 г (10 ммоль) Me<sub>2</sub>Si(Cl)CH<sub>2</sub>Cl в 5 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, кипятят 3 ч, охлаждают до 20 °С, выпавший осадок отфильтровывают и промывают 15 мл эфира. Растворитель упаривают в вакууме, оставшееся масло кристаллизуют при перемешивании в эфире. Кристаллы промывают 2 мл эфира и перекристаллизовывают из C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Выход 2.5 г (65%), т. пл. 100–102 °С. ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 1608, 1510 (NCO), 1347 и 1156 (SO<sub>2</sub>).

В. Смесь 1.00 г (5 ммоль) силациклана (S)-**4** и 0.96 г (5 ммоль) *n*-толуолсульfoxлорида в 10 мл абс. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> перемешивают 8 ч, растворитель упаривают в вакууме. Оставшееся масло закристаллизовывают при перемешивании в эфире, кристаллы промывают абсолютным эфиром. Выход 1.6 г (81%), т. пл. 100–102 °С (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), т. пл. смешанной пробы 100–102 °С. ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 1608, 1510 (NCO), 1347 и 1156 (SO<sub>2</sub>).

Г. К раствору 0.720 г (1.0 ммоль) дисилоксана (S,S)-**6c** в 5 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> добавляют по каплям 0.178 г (1.5 ммоль) SOCl<sub>2</sub>, перемешивают 30 мин, упаривают в вакууме. Оставшееся масло кристаллизуют при перемешивании в эфире, кристаллы промывают 1 мл эфира и высушивают. Выход 0.65 г (83%), т. пл. 100–102 °С (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), т. пл. смешанной пробы 100–102 °С.

При кристаллизации 0.78 г (2 ммоль) неочищенного хлорида (S)-**2c** из 3 мл *o*-ксилола без предохранения от попадания влаги воздуха получают 0.75 г (92%) (*N*-метил-*N'*-тозил-(S)-пролинамидометил)диметилсилилоксонийхлорида ((S)-**5c**), т. пл. 86–89 °С (*o*-ксилол), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -55.1° (*c* 1.48, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр (CHCl<sub>3</sub>), ν, см<sup>-1</sup>: 3000–2800 (OH, CH), 1611, 1509 (NCO), 1351, 1158 (SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.50 (6H, с, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.76–1.98 и 2.04–2.21 (4H, м, 3,4-CH<sub>2</sub>); 2.45 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.87 (2H, с, CH<sub>2</sub>Si); 3.27 (3H, с, CH<sub>3</sub>N); 3.36–3.50 (2H, м, 5-CH<sub>2</sub>); 4.66–4.77 (1H, м, 2-CH); 7.33 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.5, H Ar); 7.73 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.5, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 5.0 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 21.5 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>); 25.0 (C-4); 30.6 (C-3); 37.0 (CH<sub>3</sub>N); 44.7 (CH<sub>2</sub>Si); 48.3 (C-5); 55.5 (C-2); 127.3 (C-2,6 Ar); 128.3 (C-1 Ar); 129.8 (C-3,5 Ar); 135.4 (C-4 Ar). Сигнал атома углерода группы C=O не наблюдается. Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: -34.0. Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si CP/MAS, δ, м. д.: -43.4. Найдено, %: С 47.93; Н 6.65; N 6.44. C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SSi. Вычислено, %: С 47.22; Н 6.69; N 6.88.

***N*-(Диметилхлорсиллилметил)-*N'*-(4-хлорфенилсульфонил)-(S)-пролинамид ((S)-**2d**)**. Смесь 3.03 г (10 ммоль) метиламида (S)-**1d**, 1.61 г (10 ммоль) (Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>NH, 2.86 г (20 ммоль) Me<sub>2</sub>Si(Cl)CH<sub>2</sub>Cl в 15 мл PhMe кипятят 5 ч, фильтруют горячим, фильтрат охлаждают до комнатной температуры и удаляют растворитель в вакууме. Оставшееся масло кристаллизуют при перемешивании в эфире. Кристаллы отфильтровывают, промывают 2 мл эфира и высушивают. Выход 3.3 г (80%), т. пл. 89–93 °С (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-гептан, 1:1). ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 1605, 1500 (NCO), 1316 и 1152 (SO<sub>2</sub>). Найдено, %: С 44.26; Н 5.35; N 6.95; S 7.94. C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SSi. Вычислено, %: С 44.01; Н 5.42; N 6.84; S 7.83.

При кристаллизации 0.82 г (2 ммоль) гигроскопичного соединения (S)-**2d** из 3 мл смеси C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-гептан, 1:1, без предохранения от попадания влаги воздуха получают 0.80 г (94%) (*N*-метил-*N'*-хлорфенилсульфонил-(S)-пролинамидометил)диметилсилилоксонийхлорид ((S)-**5d**), т. пл. 126–128 °С (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-гептан, 1:1), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -22.2° (*c* 1.01, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3000–2800 (OH, CH), 1610, 1501 (NCO), 1316 и 1152 (SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (*J*, Гц): 0.50 (6H, с, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.76–1.95 и 2.00–2.20 (4H, м, 3,4-CH<sub>2</sub>); 2.90 (2H, с, CH<sub>2</sub>Si); 3.25 (3H, с, CH<sub>3</sub>N); 3.40–3.55 (2H, м, 5-CH<sub>2</sub>); 4.70 (1H, уш. с, 2-CH); 7.45 (2H, д, <sup>3</sup>*J* = 8.5, H Ar); 7.79

(2H, д,  $^3J = 8.5$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 3.9 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 24.8 (C-4); 30.5 (C-3); 37.0 ( $\text{CH}_3\text{N}$ ); 43.2 ( $\text{CH}_2\text{Si}$ ); 48.2 (C-5); 55.8 (C-2); 128.5 (C-2,6 Ar); 129.4 (C-3,5 Ar); 136.6 (C-1 Ar); 139.4 (C-4 Ar); 173.7 (C=O). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: -36.0. Найдено, %: C 42.28; H 5.54; N 6.30; S 7.41.  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{SSi}$ . Вычислено, %: C 42.15; H 5.66; N 6.55; S 7.50.

***N'*-(4-Бромфенилсульфонил)-*N*-(диметилхлорсилилметил)-*N*-метил-(*S*)-пролинамид ((*S*)-2e).** Смесь 3.47 г (10 ммоль) метиламида (*S*)-1e, 1.61 г (10 ммоль)  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ , 2.86 г (20 ммоль)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$  в 15 мл PhMe кипятят 3 ч, отфильтровывают горячим от образовавшегося осадка, фильтрат охлаждают до комнатной температуры, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают 5 мл эфира и высушивают. Выход 3.85 г (85%), т. пл. 127–129 °C ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1605, 1572 (Ar), 1519 (NCO), 1344 и 1156 ( $\text{SO}_2$ ). Найдено, %: C 39.85; H 4.91; N 6.06; S 7.15.  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BrClN}_2\text{O}_3\text{SSi}$ . Вычислено, %: C 39.70; H 4.89; N 6.17; S 7.07.

При кристаллизации 0.91 г (2 ммоль) гигроскопичного соединения (*S*)-2e из 3 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  без предохранения от попадания влаги воздуха получают 0.9 г (95%) (*N'*-(4-бромфенилсульфонил)-*N*-метил-(*S*)-пролинамидометил)диметилсилилоксонийхлорид ((*S*)-5e), т. пл. 95–97 °C ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ),  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -12.4^\circ$  (*c* 3.25,  $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3000–2800 (OH, CH), 1609, 1571 (Ar), 1510 (NCO), 1344 и 1156 ( $\text{SO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.52, 0.58 (6H, оба с,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.80–1.90 и 2.10–2.25 (4H, м, 3,4- $\text{CH}_2$ ); 2.82 (1H, д,  $^2J = 14.8$ ) и 2.92 (2H, д,  $^2J = 14.8$ ,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); 3.27 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{N}$ ); 3.38–3.49 (2H, м, 5- $\text{CH}_2$ ); 4.78 (1H, уш. с, 2-CH); 7.68 (2H, д,  $^3J = 8.3$ , H Ar); 7.78 (2H, д,  $^3J = 8.3$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 7.8 (уш. с,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 25.0 (C-4); 30.6 (C-3); 37.8 (уш. с,  $\text{CH}_3\text{N}$ ); 40.5 (уш. с,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); 48.2 (C-5); 55.5 (C-2); 128.8 (C-2,6 Ar); 132.4 (C-3,5 Ar). Сигналы атомов углерода C-1,4 Ar и группы C=O вследствие уширения не наблюдаются. Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: -32.8. Найдено, %: C 38.44; H 5.19; N 6.07.  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BrClN}_2\text{O}_4\text{SSi}$ . Вычислено, %: C 38.18; H 5.13; N 5.94.

***N*-(Диметилхлорсилилметил)-*N*-метил-*N'*-(4-нитрофенилсульфонил)пролинамид (2f).** А. Смесь 3.12 г (10 ммоль) метиламида 1f, 1.61 г (10 ммоль)  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ , 2.86 г (20 ммоль)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$  в 15 мл PhMe кипятят 2 ч, фильтрат охлаждают до комнатной температуры, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают 3 мл эфира и высушивают. Выход 3.99 г (95%), т. пл. 84–88 °C. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1606 (NCO), 1525 ( $\text{NO}_2$ , NCO), 1349 ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ), 1160 ( $\text{SO}_2$ ).

Б. К раствору 1.57 г (2.0 ммоль) дисилоксана 6f в 10 мл  $\text{C}_6\text{H}_6$  добавляют по каплям 0.30 г (2.5 ммоль)  $\text{SOCl}_2$ , перемешивают 15 мин, выпавший осадок отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром. Выход 1.5 г (90%), т. пл. 84–88 °C, т. пл. смешанной пробы 84–88 °C. Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS,  $\delta$ , м. д.: -43.3.

При кристаллизации 0.84 г (2 ммоль) неочищенного хлорида 2f из 3 мл MeCN без предохранения от попадания влаги воздуха получают 0.91 г (95%) моносолевата MeCN [*N*-метил-*N'*-(4-нитрофенилсульфонил)пролинамидометил]диметилсилилоксонийхлорида (5f), т. пл. 98–102 °C (MeCN). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3000–2800 (OH, CH), 2260 (CN, MeCN), 1609 (NCO), 1527 ( $\text{NO}_2$ , NCO), 1348 ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ), 1156 ( $\text{SO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.42 (6H, с,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.68–2.15 (4H, м, 3,4- $\text{CH}_2$ ); 2.80 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); 3.18 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{N}$ ); 3.33–3.49 (2H, м, 5- $\text{CH}_2$ ); 4.70 (1H, м, 2-CH); 8.05 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H Ar); 8.37 (2H, д,  $^3J = 8.8$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.4 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 25.5 (C-4); 31.4 (C-3); 37.5 ( $\text{CH}_3\text{N}$ ); 45.2 ( $\text{CH}_2\text{Si}$ ); 49.7 (C-5); 57.5 (C-2); 125.6 (C-2,6 Ar); 128.2 (C-3,5 Ar); 129.6 (C-1 Ar); 137.5 (C-4 Ar); 171.2 (C=O). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ , м. д.: -36.8. Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS,  $\delta$ , м. д.: -42.2. Найдено, %: C 42.57; H 5.28; N 11.56.  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{ClN}_4\text{O}_6\text{SSi}$ . Вычислено, %: C 42.62; H 5.68; N 11.70.

**1,3-Бис(*N*-метил-*N'*-органосульфонилпролинамидометил)-1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилоксаны 6a–f** (общая методика). К 10 ммоль хлорида 2 в 10 мл

CHCl<sub>3</sub> при перемешивании добавляют раствор 1.26 г (15 ммоль) NaHCO<sub>3</sub> в 10 мл воды и перемешивают 1 сут. Органический слой отделяют, водный экстрагируют 10 мл CHCl<sub>3</sub>, органический экстракт упаривают в вакууме, остаток кристаллизуют растирированием с 15 мл гептана, кристаллы отделяют и высушивают.

**1,3-Бис(*N'*-метил-*N*-метилпролинамидометил)-1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилоксан (6a).** Выход 2.65 г (93%), т. пл. 110–114 °С (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1640 (NCO), 1311 и 1145 (SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 0.00–0.34 (12H, м, 2Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.77–2.38 (8H, м, два 3,4-CH<sub>2</sub>); 2.88 (4H, с, 2CH<sub>2</sub>Si); 2.99 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>S); 3.06 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>N); 3.38–3.67 (4H, м, два 5-CH<sub>2</sub>); 4.73–4.92 (2H, м, 2H-2). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 0.6 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.8 (C-4); 30.8 (C-3); 37.7 (CH<sub>3</sub>N); 39.2 (CH<sub>3</sub>S); 41.9 (CH<sub>2</sub>Si); 47.8 (C-5); 58.9 (C-2); 170.6 (C=O). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , м. д.: 4.8. Найдено, %: С 42.21; Н 7.32; N 9.99. C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 42.08; Н 7.42; N 9.81.

**1,3-Бис(*N*-метил-*N'*-фенилсульфонил-(*S,S*)-пролинамидометил)-1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилоксан ((*S,S*)-6b).** Выход 3.3 г (95%), масло,  $n_D^{20}$  1.5077,  $[\alpha]_D^{25}$  –39.3° (с 1.57, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр (CHCl<sub>3</sub>),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1642 (NCO), 1571 и 1470 (Ar), 1348 и 1155 (SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.10–0.30 (12H, м, 2Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.77–2.18 (8H, м, два 3,4-CH<sub>2</sub>); 2.78 (4H, с, 2CH<sub>2</sub>Si); 3.06 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>N); 3.38–3.47 (4H, м, два 5-CH<sub>2</sub>); 4.80–4.89 (2H, м, два 2-CH) 7.55 (4H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.7, H Ar); 7.62 (2H, т, <sup>3</sup>*J* = 7.7, H Ar); 7.67 (4H, д, <sup>3</sup>*J* = 7.7, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 0.4 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.8 (C-4); 30.8 (C-3); 37.7 (CH<sub>3</sub>N); 41.9 (CH<sub>2</sub>Si); 48.2 (C-5); 57.5 (C-2); 127.6 (C-2,6 Ar); 129.6 (C-3,5 Ar); 132.5 (C-1 Ar); 139.1 (C-4 Ar); 170.3 (C=O). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , м. д.: 4.8.

**1,3-Бис(*N*-метил-*N'*-тозил-(*S,S*)-пролинамидометил)-1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилоксан ((*S,S*)-6c).** Выход 3.24 г (90%), т. пл. 125–126 °С (гексан),  $[\alpha]_D^{25}$  –58.2° (с 2.16, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр (CHCl<sub>3</sub>),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1640 (NCO), 1600 и 1460 (Ar), 1336 и 1164 (SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.05–0.31 (12H, м, 2Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.63–2.19 (8H, м, два 3,4-CH<sub>2</sub>); 2.41 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 2.81–2.98 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>Si); 3.16 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>N); 3.32–3.54 (4H, м, два 5-CH<sub>2</sub>); 4.79 (2H, уш. с, два 2-CH); 7.28 (4H, д, <sup>3</sup>*J* = 7.6, H Ar); 7.78 (4H, д, <sup>3</sup>*J* = 7.6, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 0.4 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 21.6 (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 25.0 (C-4); 30.8 (C-3); 37.9 (CH<sub>3</sub>N); 42.0 (CH<sub>2</sub>Si); 48.4 (C-5); 57.5 (C-2); 127.6 (C-2,6 Ar); 129.6 (C-3,5 Ar); 136.2 (C-1 Ar); 143.4 (C-4 Ar); 170.3 (C=O). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , м. д.: 4.8. Найдено, %: С 53.01; Н 7.19; N 7.60; S 8.75. C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 53.15; Н 6.97; N 7.75; S 8.87.

**1,3-Бис[*N*-метил-*N'*-(4-хлорфенилсульфонил)-(*S,S*)-пролинамидометил]-1,1,3,3-тетраметил 1,3-дисилоксан ((*S,S*)-6d).** Выход 3.55 г (93%), т. пл. 120–124 °С (гептан),  $[\alpha]_D^{25}$  –10.6° (с 3.41, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр (CHCl<sub>3</sub>),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1649 и 1585 (NCO), 1470 (Ar), 1336 и 1164 (SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.10–0.25 (12H, м, 2Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.79–2.19 (8H, м, два 3,4-CH<sub>2</sub>); 2.82–2.90 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>Si); 3.12 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>N); 3.32–3.48 (4H, м, два 5-CH<sub>2</sub>); 4.84 (2H, уш. с, два 2-CH); 7.44 (4H, д, <sup>3</sup>*J* = 7.6, H Ar); 7.85 (4H, д, <sup>3</sup>*J* = 7.6, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 0.5 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 25.0 (C-4); 30.7 (C-3); 37.8 (CH<sub>3</sub>N); 41.9 (CH<sub>2</sub>Si); 48.1 (C-5); 57.8 (C-2); 129.0 (C-2,3,5,6 Ar); 137.9 (C-1 Ar); 139.0 (C-4 Ar); 170.0 (C=O). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , м. д.: 4.8. Найдено, %: С 47.28; Н 5.93; N 7.47. C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 47.17; Н 5.81; N 7.33.

**1,3-Бис[*N'*-(4-бромфенилсульфонил)-*N*-метил-(*S,S*)-пролинамидометил]-1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилоксан ((*S,S*)-6e).** Выход 4 г (94%), т. пл. 117–118 °С (гексан),  $[\alpha]_D^{25}$  +0.45° (с 2.66, CHCl<sub>3</sub>). ИК спектр (CHCl<sub>3</sub>),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1643 (NCO), 1573 (NCO), 1470 (Ar), 1348 и 1155 (SO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.15–0.30 (12H, м, 2Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.81–2.19 (8H, м, два 3,4-CH<sub>2</sub>); 2.82–2.94 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>Si); 3.18 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>N); 3.35–3.48 (4H, м, два 5-CH<sub>2</sub>); 4.88 (2H, уш. с, два 2-CH); 7.64 (4H, д, <sup>3</sup>*J* = 7.6, H Ar); 7.82 (4H, д, <sup>3</sup>*J* = 7.6, H Ar). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 0.5 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 24.8 (C-4); 30.9 (C-3); 37.8 (CH<sub>3</sub>N); 42.2 (CH<sub>2</sub>Si);

48.1 (C-5); 57.8 (C-2); 127.5 (C-1 Ar); 129.1 и 132.1 (C-2,3,5,6 Ar); 138.5 (C-4 Ar); 170.0 (C=O). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: 3.9. Найдено, %: С 42.05; Н 5.15; N 6.41.  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_7\text{S}_2\text{Si}_2$ . Вычислено, %: С 42.25; Н 5.20; N 6.57.

**1,3-Бис[*N*-метил-*N'*-(4-нитрофенилсульфонил)пролинамидометил]-1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилоксан (6f)**. Выход 3.8 г (96%), т. пл. 141–146 °С (гептан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1647 (NCO), 1525 ( $\text{NO}_2$ ), 1350 ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ), 1160 ( $\text{SO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.03–0.33 (12H, м,  $2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.78–2.35 (8H, м, два 3,4- $\text{CH}_2$ ); 2.76–2.91 (4H, м,  $2\text{CH}_2\text{Si}$ ); 3.13 (6H, с,  $2\text{CH}_3\text{N}$ ); 3.29–3.45 и 3.49–3.67 (4H, м, два 5- $\text{CH}_2$ ); 4.94 (2H, уш. с, два 2-CH); 8.12 (4H, д,  $^3J = 4.2$ , H Ar); 8.34 (4H, д,  $^3J = 4.2$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 0.6 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 25.0 (C-4); 30.9 (C-3); 37.8 ( $\text{CH}_3\text{N}$ ); 41.9 ( $\text{CH}_2\text{Si}$ ); 48.2 (C-5); 58.5 (C-2); 124.0 (C-2,6 Ar); 128.9 (C-3,5 Ar); 145.5 (C-1 Ar); 150.0 (C-4 Ar); 170.0 (C=O). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: 4.8.

**2,2,4-Триметил-1,4-диаза-2-силабицикло[4.3.0]нонан-5-он ((S)-4)**. А. К смеси 50 мл абсолютного эфира, 12.8 г (100 ммоль) метиламида (S)-3 и 11.0 г (110 ммоль) абс.  $\text{Et}_3\text{N}$ , по каплям добавляют 15.7 г (110 ммоль)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$  в 10 мл абсолютного эфира, кипятят 4 ч, выпавший осадок отфильтровывают, промывают эфиром, фильтрат упаривают в вакууме, остаток фракционируют. Выход 10 г (50%), густое масло, т. кип. 138–140 °С (12 мм рт. ст.). ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1641 (NCO). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 0.00–0.30 (6H, с,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.56–2.56 (4H, м, 7,8- $\text{CH}_2$ ); 2.75 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); 2.98 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{N}$ ); 3.26–3.38 (2H, м, 9- $\text{CH}_2$ ); 3.55–3.65 (1H, м, H-6). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 0.5 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 26.5 (C-8); 30.8 (C-7); 37.0 ( $\text{CH}_3\text{N}$ ); 41.6 (C-3); 47.9 (C-9); 58.1 (C-6); 173.2 (C=O). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: 4.3. Найдено, %: С 54.20; Н 9.22; N 14.00.  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OSi}$ . Вычислено, %: С 54.50; Н 9.15; N 14.12.

Б. Смесь 12.80 г (100 ммоль) метиламида (S)-3 и 24.15 г (150 ммоль) ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) $_2\text{NH}$  кипятят 6 ч, добавляют 15.73 г (110 ммоль)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$  и 12.07 г (75 ммоль) ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) $_2\text{NH}$ , кипятят ещё 6 ч, температуру доводят до комнатной и упаривают в вакууме, остаток фракционируют. Выход 8.0 г (40%), т. кип. 138–142 °С (12 мм рт. ст.),  $[\alpha]_D^{25} -50.6^\circ$  (с 4.57,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектральные характеристики образцов соединения (S)-4, полученных двумя способами, совпадают.

**Рентгеноструктурное исследование соединений 2a–f, 5a,c,d,f**. Монокристаллы для PCA получены кристаллизацией образцов 2a и 5f из MeCN; (S)-2b, (S)-2d и (S)-5d – из смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$ –гептан, 5:1; силилхлоридов (S)-2c,e – из  $\text{C}_6\text{H}_6$ , силилхлоридов 5a и (S)-5c – из смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$ –MeCN, 5:1, и *o*-ксилола соответственно. В случае силилхлорида 2f были использованы кристаллы, выпавшие непосредственно из реакционной смеси.

Основные кристаллографические данные и результаты уточнения 10 исследованных методом PCA комплексов приведены в таблице 4. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода алкильных и арильных фрагментов рассчитаны исходя из геометрических соображений и включены в уточнение со значениями эквивалентных тепловых параметров, зависящими от связанных с ними атомов углерода ( $U_{\text{eq}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ ,  $1.5U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{Me}})$ ). Атомы Н в оксониевых фрагментах выявлены из разностных Фурье-синтезов электронной плотности, величины их тепловых параметров уточнены аналогично ( $U_{\text{eq}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$ ). Все расчёты выполнены по программному комплексу SHELXTL-97 V.5.10 [37]. Координаты атомов и их температурные параметры для соединений 2a–f, 5a,c,d,f депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 833653–833662).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 09-03-00669, 10-03-00824 и 11-03-00655) в рамках деятельности Научно-образовательного центра РГМУ.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. Kost, I. Kalikhman, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Z. Rappoport and Y. Apeloig (Eds.), J. Willey, Chichester, 1998, vol. 2, part 1, p. 1339.
2. М. Г. Воронков, В. А. Пестунович, Ю. И. Бауков, *Металлоорг. химия*, **4**, 1210 (1991).
3. C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Rey , J. C. Young, *Chem. Rev.*, **93**, 1371 (1993).
4. В. В. Негребецкий, Ю. И. Бауков, *Изв. АН, Сер. хим.*, **11**, 1912 (1997).
5. A. A. Macharashvili, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, G. I. Oleneva, E. P. Kramarova, A. G. Shipov, Yu. I. Baukov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 683 (1988).
6. D. Kummer, S. H. Abdel Halim, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 57 (1996).
7. V. F. Sidorkin, V. V. Vladimirov, M. G. Voronkov, V. A. Pestunovich, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **228**, 1 (1991).
8. Ю. Э. Овчинников, А. А. Мачарашвили, Ю. Т. Стручков, А. Г. Шипов, Ю. И. Бауков, *ЖСХ*, **35**, 1 (1994).
9. A. R. Bassindale, M. Borbaruah, S. J. Glynn, D. J. Parker, P. G. Taylor, *J. Organomet. Chem.*, **606**, 125 (2000).
10. A. R. Bassindale, D. J. Parker, P. G. Taylor, N. Auner, B. Herrschaft, *J. Organomet. Chem.*, **667**, 66 (2003).
11. B. Gostevskii, G. Silbert, K. Adear, A. Sivaramakrishna, D. Stalke, S. Deuerlein, N. Kocher, M. G. Voronkov, I. Kalikhman, D. Kost, *Organometallics*, **24**, 2913 (2005).
12. K. D. Onan, A. T. McPhail, C. H. Yoder, R. W. Hillyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 209 (1978).
13. R. W. Hillyard, C. M. Ryan, C. H. Yoder, *J. Organomet. Chem.*, **153**, 369 (1978).
14. C. H. Yoder, C. M. Ryan, G. F. Martin, P. S. Ho, *J. Organomet. Chem.*, **190**, 1 (1980).
15. Ю. И. Бауков, Е. П. Крамарова, А. Г. Шипов, Г. И. Оленева, О. Б. Артамкина, А. И. Албанов, М. Г. Воронков, В. А. Пестунович, *ЖОХ*, **59**, 127 (1989).
16. V. V. Negrebetsky, P. G. Taylor, E. P. Kramarova, S. Yu. Bylikin, I. Yu. Belavin, A. G. Shipov, A. R. Bassindale, Yu. I. Baukov, *J. Organomet. Chem.*, **691**, 3976 (2006).
17. А. Г. Шипов, Е. П. Крамарова, Ю. И. Бауков, *ЖОХ*, **64**, 1220 (1994).
18. V. F. Sidorkin, E. F. Belogolova, V. A. Pestunovich, *J. Mol. Struct.*, **538**, 59 (2001).
19. V. A. Pestunovich, V. F. Sidorkin, M. G. Voronkov, *Progress in Organosilicon Chemistry*, Gordon and Breach, New York, 1995, p. 69.
20. A. R. Bassindale, M. Borbaruah, S. J. Glynn, D. J. Parker, P. G. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2099 (1999).
21. A. R. Bassindale, S. J. Glynn, P. G. Taylor, N. Auner, B. Herrschaft, *J. Organomet. Chem.*, **619**, 132 (2001).
22. Cambridge Structural Database (CSD), Release 2010.
23. А. О. Мозжухин, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, А. Г. Шипов, Е. П. Крамарова, Ю. И. Бауков, *Металлоорг. химия*, **5**, 906 (1992).
24. I. D. Kalikhman, A. I. Albanov, O. V. Vannikova, L. I. Belousova, M. G. Voronkov, V. A. Pestunovich, A. G. Shipov, E. P. Kramarova, Yu. I. Baukov, *J. Organomet. Chem.*, **361**, 147 (1989).
25. V. A. Pestunovich, S. V. Kirpichenko, N. F. Lazareva, A. I. Albanov, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 2160 (2007).
26. В. А. Пестунович, Автореф. дис. докт. хим. наук, Иркутск, 1985.
27. В. В. Негребецкий, С. Н. Тандура, Ю. И. Бауков, *Успехи химии*, **78**, 24 (2009).

28. A. A. Korlyukov, S. A. Pogozhikh, Yu. E. Ovchinnikov, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, A. G. Shipov, O. A. Zamyshlyayeva, E. P. Kramarova, Vad. V. Negrebetsky, I. P. Yakovlev, Yu. I. Baukov, *J. Organomet. Chem.*, **691**, 3962 (2006).
29. Vad. V. Negrebetsky, A. G. Shipov, E. P. Kramarova, V. V. Negrebetsky, Yu. I. Baukov, *J. Organomet. Chem.*, **530**, 1 (1997).
30. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, S1 (1987).
31. R. R. Holmes, J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3318 (1977).
32. W. S. Brey, *Pulse Methods in 1D and 2D Liquid-phase NMR*, Academic Press, New York, 1988, p. 561.
33. N. Izumiya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 53 (1953).
34. J. De Ruiter, A. N. Brubaker, M. A. Garner, J. M. Barksdale, C. A. Mayfield, *J. Pharm. Sci.*, **76**, 149 (1987).
35. R. Korukonda, N. Guan, J. T. Dalton, J. Liu, I. O. Donkor, *J. Med. Chem.*, **49**, 5282 (2006).
36. J. K. Chang, H. Sievertsson, B. Currie, K. Folkers, *J. Med. Chem.*, **14**, 484 (1971).
37. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A*, **64**, 112 (2008).
38. А. А. Потехин, *Свойства органических соединений. Справочник*, Химия, Ленинград, 1984, с. 298.
39. R. R. Hill, S. A. Moore, D. R. Roberts, *Photochem. Photobiol.*, **81**, 1439 (2005).

<sup>a</sup> Российский государственный медицинский университет,  
ул. Островитянова, 1, Москва 117997, Россия  
e-mail: baukov@rgtu.ru

Поступило 28.06.2011

<sup>b</sup> Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова РАН,  
ул. Вавилова, 28, Москва 11991, Россия  
e-mail: alex@xrlab.ineos.ac.ru

<sup>b</sup> Открытый университет,  
МК7 6АА Милтон Кейнс, Волтон Холл, Великобритания  
e-mail: a.bassindale@open.ac.uk