

УДК 547.495:547.93

**А.В. ЦЫГАНКОВ, В.Г. ШТАМБУРГ, М.В. ГЕРАСИМЕНКО, С.В. КРАВЧЕНКО,
Р.И. ЗУБАТЮК, О.В. ШИШКИН**

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА N-ПРОПИЛОКСИ-N-[1-(4-ДИМЕТИЛАМИНО)ПИРИДИНИЙ]-N',N'-ДИМЕТИЛМОЧЕВИНЫ

Государственная летная академия Украины, г. Кировоград
ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
«Днепропетровский государственный аграрный университет», г. Днепропетровск
ГНУ «НТК «Институт монокристаллов», г. Харьков

Синтезирован перхлорат N-пропилокси-N-[1-(4-диметиламино)пиридиний]-N',N'-диметилмочевины и методом РСА изучено его строение. Показано, что в солях N-алкокси-N-(1-пиридиний)-N',N'-диметилмочевин наличие двух метильных заместителей у второго атома азота приводит к возрастанию степени пирамидальности центрального атома азота геминальной системы O-N-N⁺ по сравнению с солями незамещенных N-алкокси-N-(1-пиридиний)мочевин.

Изучая строение различных представителей геминальных систем O-N-N⁺ [1–6], мы синтезировали из N-хлор-N-пропилокси-N',N'-диметилмочевины (I) [7] нуклеофильным замещением у атома азота хлорид N-пропилокси-N-[1-(4-диметиламино)пиридиний]-N',N'-диметилмочевины (II) (схема 1).

Хлорид N-пропилокси-N-[1-(4-диметиламино)пиридиний]-N',N'-диметилмочевины (II) оказался весьма гигроскопичным соединением. Поэтому реакцией с перхлоратом серебра он был превращен в негигроскопический кристаллический перхлорат N-пропилокси-N-[1-(4-диметиламино)пиридиний]-N',N'-диметилмочевины (III)

© А.В. Цыганков, В.Г. Штамбург, М.В. Герасименко, С.В. Кравченко, Р.И. Зубатюк, О.В. Шишкин, 2011

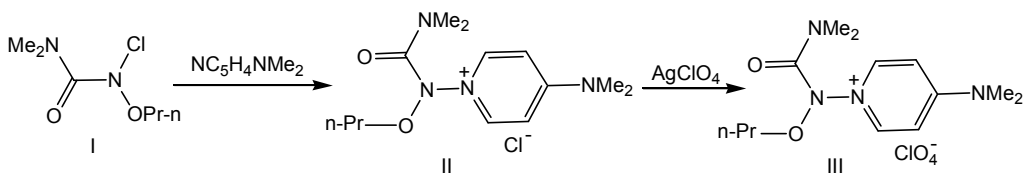


Схема 1

(схема 1), структура которого исследована методом РСА (рис. 1, табл. 1–3).

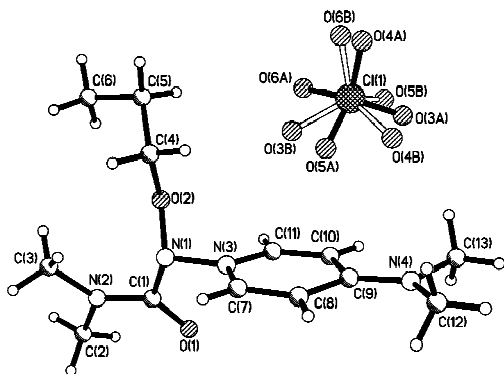


Рис. 1. Строение перхлората *N*-пропилокси-*N*-[1-(4-диметиламино)пиридиний]-*N,N*-диметилмочевины (III) согласно данным РСА

РСА мочевины (III) (рис. 1) показал, что соединение (III) представляет собой соль органического катиона с перхлорат-анионом, а центральный атом азота *N*(1) группы *O*–*N*–*N*⁺ имеет пирамидальную конфигурацию.

Для соединения (III) были установлены следующие параметры пирамидальности атома *N*(1): расстояние от атома *N*(1) до плоскости, проходящей через связанные с ним атомы, т.е. высота пирамиды азота, (h_N), составляет 0,509(2) Å, а сумма валентных углов, центрированных на атоме *N*(2), ($\Sigma\beta$), равна 324,22°. Данная степень пирамидальности амидного атома азота весьма выше, чем соответствующая характеристика для извест-

ных солей *N*-алкокси-*N*-(1-пиридиний)мочевин (IV) [4], (V) [5] (схема 2, табл. 3) и близка к степени пирамидальности атома азота в *N*-ацилокси-*N*-алкоксibenзамидах (VI), (VII) [8] и *N*-*p*-хлорбензоилокси-*N*-*n*-бутоксимочевине (VIII) [4] (схема 2, табл. 3). Вероятно, данный рост степени пирамидальности амидного атома азота в соединении (II) по сравнению с солями *N*-алкокси-*N*-(1-пиридиний)мочевин (IV), (V) обусловлен снижением электроотрицательности *N,N*-диметилкарбамольного заместителя по сравнению с незамещенным карбамольным заместителем в солях *N*-алкокси-*N*-(1-пиридиний)мочевин (IV), (V).

Таблица 1

Длины связей в катионе перхлората *N*-пропилокси-*N*-[1-(4-диметиламино)пиридиний]-*N,N*-диметилмочевины (III) согласно данным РСА

| Связь | Длина, Å | Связь | Длина, Å |
|-------------|----------|------------|----------|
| N(1)–N(3) | 1,425(3) | C(8)–C(9) | 1,430(3) |
| N(1)–O(2) | 1,429(3) | C(9)–C(10) | 1,413(3) |
| N(1)–C(1) | 1,465(3) | C(4)–O(2) | 1,451(3) |
| N(2)–C(1) | 1,324(3) | N(2)–C(3) | 1,460(4) |
| C(1)–O(1) | 1,209(3) | N(2)–C(2) | 1,464(4) |
| N(4)–C(9) | 1,333(3) | N(4)–C(12) | 1,460(4) |
| N(3)–C(7) | 1,346(3) | N(4)–C(13) | 1,470(3) |
| N(3)–C(11) | 1,366(3) | C(4)–C(5) | 1,492(5) |
| C(7)–C(8) | 1,349(3) | C(5)–C(6) | 1,501(7) |
| C(10)–C(11) | 1,334(3) | | |

Присутствие в мочевины (III) диметилкарбамольного заместителя также обуславливает уд-

Таблица 2

Валентные углы в катионе перхлората *N*-пропилокси-*N*-[1-(4-диметиламино)пиридиний]-*N,N*-диметилмочевины (III) согласно данным РСА

| Угол | Градусы | Угол | Градусы |
|------------------|------------|------------------|----------|
| N(3)–N(1)–O(2) | 107,54(17) | O(1)–C(1)–N(2) | 125,4(3) |
| N(3)–N(1)–C(1) | 110,32(19) | O(1)–C(1)–N(1) | 121,3(2) |
| O(2)–N(1)–C(1) | 106,36(18) | N(2)–C(1)–N(1) | 113,2(2) |
| N(1)–O(2)–C(4) | 108,77(18) | O(2)–C(4)–C(5) | 106,7(3) |
| C(1)–N(2)–C(3) | 125,2(3) | C(4)–C(5)–C(6) | 113,8(4) |
| C(1)–N(2)–C(2) | 117,2(3) | N(3)–C(7)–C(8) | 120,9(2) |
| C(3)–N(2)–C(2) | 117,4(3) | C(7)–C(8)–C(9) | 120,3(2) |
| C(7)–N(3)–C(11) | 120,7(2) | N(4)–C(9)–C(10) | 121,2(2) |
| C(7)–N(3)–N(1) | 116,8(2) | N(4)–C(9)–C(8) | 122,6(2) |
| C(11)–N(3)–N(1) | 122,48(19) | C(10)–C(9)–C(8) | 116,2(2) |
| C(9)–N(4)–C(12) | 121,8(2) | C(11)–C(10)–C(9) | 121,1(2) |
| C(9)–N(4)–C(13) | 120,5(2) | C(10)–C(11)–N(3) | 120,7(2) |
| C(12)–N(4)–C(13) | 117,4(2) | | |

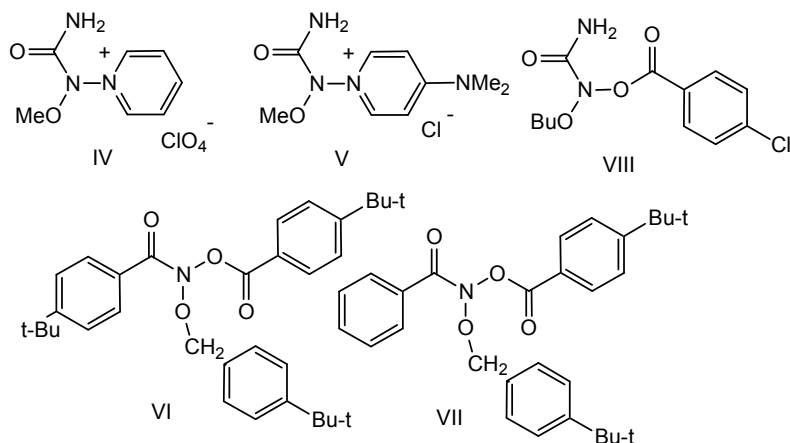


Схема 2

Таблица 3

Сравнение структурных параметров солей *N*-алкокси-*N*-(1-пиридилий)мочевин (III), (IV), (V) и их аналогов (VI)–(VIII)

| Соединение | $\Sigma\beta$, ° | h_N , E | $N-N^+$, E | $N-Oalk$, E | $N-C(1)$, E | $N-C(2)$, E | Tors. angle $C(1)-N^+-N-LpN$, ° |
|------------|-------------------|-----------|-------------|--------------|--------------|--------------|----------------------------------|
| (III) | 324,22 | 0,509(2) | 1,425(3) | 1,429(3) | 1,465(3) | 1,324(3) | 10,6 |
| (IV) | 333,9(3) | 0,429(3) | 1,4254(18) | 1,3999(17) | 1,4515(19) | 1,3234(18) | 0,2 |
| (V) | 332,70 | 0,440 | 1,413(2) | 1,411(2) | 1,45(2) | 1,310(2) | 6,0 |
| (VI) | 323,51 | – | – | – | – | – | – |
| (VII) | 324,14 | – | – | – | – | – | – |
| (VIII) | 323,80 | 0,511 | – | 1,3970(2) | 1,441(2) | 1,321(2) | – |

линии связи $N(1)-N(3)^+$ до 1,425(3) E по сравнению со связью $N-N^+$ в хлориде *N*-метокси-*N*-[1-(4-диметиламино)пиридилий]мочевине (IV) [5,6] (табл. 3). Длина связи $N-N^+$ в соединении (III) становится близкой к аналогичному параметру перхлората *N*-метокси-*N*-(1-пиридилий)мочевин (V) [4] (табл. 3). Вероятно, убывание электроотрицательности третьего заместителя при пирамидальном атоме азота геминальной системы $O-N-N^+$ благоприятствует аномальному эффекту $p_{O2} \rightarrow \sigma^*_{N1-N3+}$, несмотря на донорное действие 4-диметиламиногруппы в пиридиновом кольце, препятствующее реализации данного аномального эффекта [6].

Для соединения (III) карбамильные связи $N-C$ весьма различаются, как и в его аналогах (IV) и (V) (табл. 3). Связь $N(1)-C(1)$ (1,465(3) E) заметно длиннее связи $N(2)-C(1)$ (1,324(3) E). Вероятно, это обусловлено различной степенью сопряжения карбонильной группы $C(1)=O(1)$ с sp^3 -гибридизованным атомом азота $N(1)$ и sp^2 -гибридизованным атомом азота $N(2)$. Данная существенная разница в карбамильных связях $N-C$, наряду с различной конфигурацией атомов азота $N(1)$ и $N(2)$, свидетельствует о принадлежности соединения (III) к «деформированным» мочевинам [9] (схема 3).

Неподеленная электронная пара (НЭП) атома $N(1)$ лежит практически в плоскости пиридинового цикла (торсионный угол $C(7)-N(3)-N(1)-Lp(N1)$ 10,6°, где $Lp(N1)$ – идеализированное

положение НЭП атома $N(1)$). Это указывает на отсутствие сопряжения НЭП азота $N(1)$ с p -системой пиридинового цикла, которое предполагалось ранее [10,11]. Аналогичная ориентация НЭП центрального атома азота геминальной системы $O-N-N^+$ характерна и для других представителей данной геминальной системы [2,4,6] (табл. 3). По всей видимости, такая ориентация неподеленной пары атома $N(1)$ обусловлена возникновением аномального взаимодействия $p_{N(1)} \rightarrow \sigma^*_{C(7)-C(8)}$. В пользу наличия такого взаимодействия свидетельствует некоторое удлинение (укорочение в меньшей степени) связи $C(7)-C(8)$ (1,349(3) E) по сравнению со связью $C(10)-C(11)$ (1,334(3) E).

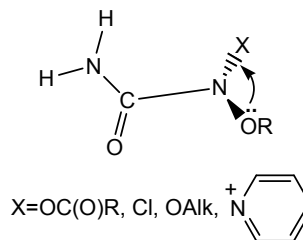


Схема 3

Положительный заряд локализован преимущественно на атоме азота $N(4)$ диметиламиногруппы, сопряженной с пиридиновым циклом, что подтверждается укорочением связи $C(9)-N(4)$ до 1,333(3) E по сравнению со средним значением

1,36 Е для связей $C(sp^2)-NMe_2$ [12], а также хиноидной структурой пиридинового цикла, а именно укорочением связей $C(7)-C(8)$ и $C(10)-C(11)$ до 1,349(3) Е и 1,334(3) Е, и удлинением связей $C(8)-C(9)$ и $C(9)-C(10)$ до 1,430(3) Е и 1,413(3) Е, соответственно, по сравнению со средним значением для соответствующих ароматических связей $C-C$ в пиридине (1,379 Е и 1,380 Е [12]). Связи $N(3)-C(7)$ (1,346(3) Е) и $N(3)-C(11)$ (1,366(3) Е) удлинены по сравнению со средним значением связи $N-C$ (1,337 Е) в пиридине [12]. Аналогичная хиноидность пиридинового цикла установлена для хлорида *N*-метокси-*N*-[1-(4-диметиламино)пиридиний]мочевины (IV) [5,6].

Хиноидность структуры соединений (II) и (III) согласуется с присутствием в ИК-спектре (II) полосы колебаний группы $C=N^+(Me_2)$ при 1645 см^{-1} . Для этого соединения поглощение карбонильной группы является «эфироподобным» (1720 см^{-1}). Как показал С. Гловер, это характерно для «аномерных» амидов [13].

Атом азота пиридинового цикла, $N(3)$, и атом азота карбамоильной группы, $N(2)$, атом азота диметиламиногруппы, $N(4)$, имеют плоскую конфигурацию: $\Sigma\beta$ составляют $359,98^\circ$, $359,8^\circ$ и $359,7^\circ$, соответственно.

Связь $C(7)-O(2)$ пропилоксигруппы группы имеет *sc*-ориентацию относительно НЭП атома $N(1)$ (торсионный угол $C(7)-O(2)-N(1)-Lp(N1)$ $37,4^\circ$), а сам заместитель имеет *ар-sc* конформацию (торсионные углы $N(1)-O(2)-C(4)-C(5) - 176,5(2)^\circ$ и $O(2)-C(4)-C(5)-C(6) 66,4(4)^\circ$, в которой геометрически возможно аномерное взаимодействие $n_{N(1)} \rightarrow \sigma^*_{C(4)-C(5)}$).

Карбамоильный заместитель ориентирован таким образом, что карбонильная группа практически копланарна связи $N-N$ (торсионный угол $N(3)-N(1)-C(1)-O(1) - 4,6(3)^\circ$).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР¹H регистрировали на спектрометре "Varian VXR-300" (300 МГц, внутренний стандарт — Me_4Si , химические сдвиги в δ -шкале (м.д.), КССВ в Гц). Масс-спектр записывали на масс-спектрометре VG 770-70EQ в FAB режиме (FAB). ИК-спектр записывали на спектрометре UR-20. РСА выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3». $MeCN$ и CH_2Cl_2 абсолютировали кипячением и перегонкой над P_2O_5 , Et_2O абсолютировали кипячением и перегонкой над Na .

N-Хлор-*N*-пропилокси-*N,N*-диметилмочевина (I) получена согласно [7].

Хлорид *N*-*n*-Пропилокси-*N*-[1-(4-диметиламино)пиридиний]-*N,N*-диметилмочевины (II)

К раствору 0,363 г (2,008 ммоль) *N*-хлор-*N*-*n*-пропилокси-*N,N*-диметилмочевины (I) в 2 мл $MeCN$ при $-3^\circ C$ прибавили раствор 0,249

г (2,210 ммоль) 4-диметиламинопиридина в 5 мл $MeCN$, в течение 13 ч подняли температуру реакционной смеси до $14^\circ C$, выдерживали 24 ч при $20^\circ C$. Затем упарили реакционную смесь в вакууме до объема 3 мл и добавили 10 мл Et_2O . Выдерживали реакционную смесь 4 суток при $5^\circ C$, затем отделили нижнюю фазу, промыли ее 3 мл Et_2O , остаток выдерживали при 3 ч в вакууме 5 мм. рт. ст. Получено 0,591 г (97%) хлорида *N*-*n*-пропилокси-*N*-[1-(4-диметиламино)пиридиний]-*N,N*-диметилмочевины (II), бесцветные гигроскопичные кристаллы. Спектр ЯМР¹H (300 МГц, $(CD_3)_2SO$): 0,85 (т, 3H, $NOCH_2CH_2Me$, $^3J=7,2$ Гц); 1,55 (секст, 2H, $NOCH_2CH_2Me$, $^3J=7,2$ Гц); 3,05 (уш. с, 6H, $C(O)NMe_2$); 3,29 (с, 6H, NMe_2); 3,92 (т, 2H, $NOCH_2$, $^3J=7,2$ Гц); 7,08 (д, 2H, $H_{\rho_y}^{3,5}$, $^3J=7,8$ Гц); 8,46 (д, 2H, $CH_{\rho_y}^{2,6}$, $^3J=7,8$ Гц). ИК-спектр (ν , $см^{-1}$): 1720 ($C=O$), 1645 ($C=N^+Me_2$). Масс-спектр (FAB, H^+ , m/z , $I_{отн.}(\%)$): 267 [M^+] (100). Найдено, %: Cl 11,52. $C_{17}H_{27}ClN_4O_2$. Вычислено, %: Cl 11,71.

Перхлорат *N*-пропилокси-*N*-[1-(4-диметиламино)пиридиний]-*N,N*-диметилмочевины (III)

К раствору 0,148 г (0,488 ммоль) мочевины (II) в 5 мл $MeCN$ добавили раствор 0,101 г (0,488 ммоль) $AgClO_4$ в 3 мл $MeCN$. Отфильтровали осадок $AgCl$, промыли 2 мл $MeCN$, фильтрат упарили в вакууме. Получено 0,175 г (97,8%) перхлората *N*-пропилокси-*N*-[1-(4-диметиламино)пиридиний]-*N,N*-диметилмочевины (III), бесцветные кристаллы, т. пл. $150-152^\circ C$ (с разл.) ($CH_2Cl_2 - C_6H_{14}$). Спектр ЯМР¹H (300 МГц, $(CD_3)_2SO$): 0,85 (т, 3H, $NOCH_2CH_2Me$, $^3J=7,2$ Гц); 1,54 (секс, 2H, $NOCH_2CH_2Me$, $^3J=7,2$ Гц); 3,04 (уш. с, 6H, $C(O)NMe_2$); 3,29 (с, 6H, NMe_2); 3,92 (т, 2H, $NOCH_2$, $^3J=7,2$ Гц); 7,07 (д, 2H, $H_{\rho_y}^{3,5}$, $^3J=7,8$ Гц); 8,46 (д, 2H, $H_{\rho_y}^{2,6}$, $^3J=7,8$ Гц). Найдено, %: C 42,31; H 6,57; N 15,19. $C_{17}H_{27}ClN_4O_6$. Вычислено, %: C 42,57; H 6,32; N 15,27.

Кристаллы (III) триклинные, $[C_{17}H_{27}N_4O_2]^+$, $[ClO_4]^-$, при 298 К $a=7,9504(6)$ Е, $b=10,5513(9)$ Е, $c=12,4015(8)$ Е, $\alpha=73,142(7)^\circ$, $\beta=73,433(6)^\circ$, $\gamma=74,878(7)^\circ$, $V=936,11(13)$ Е³, $M_r=366,80$, $Z=2$, пространственная группа $P\bar{1}$, $d_{\text{теор.}}=1,301$ г/см³, $\mu(MoK\alpha)=0,238$ мм⁻¹, $F(000)=388$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 8778 отражений (4247 независимых, $R_{\text{int}}=0,014$) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3» (MoK α , графитовый монохроматор, CCD детектор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}}=55^\circ$). Структура расшифрована прямым методом и уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов с помощью комплекса программ SHELX-97 [14]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены

по модели наездника с $U_{\text{изо}} = pU_{\text{экв}}$ неводородного атома, связанного с данным атомом водорода ($p=1,5$ для метильных групп и $p=1,2$ для остальных атомов водорода). При уточнении структуры налагались ограничения на длины связей $\text{C}-\text{O}$ 1,410(5) Å и на расстояния $\text{O} \dots \text{O}$ 2,310(5) Å в разупорядоченном перхлорат-анионе. Окончательные факторы расходимости: $wR_2=0,207$ по 4246 отражениям, $R_1=0,060$ по 2576 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S=1,00$. Код регистрации данных PCА в Кембриджском центре кристаллографических данных 756714.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геминальные системы. Сообщение 16. Реакции *N*-хлор-*N*-алкоксиаминов с аминами / Штамбург В.Г., Рудченко В.Ф., Насибов Ш.С. и др. // Изв. АН. СССР. Сер. Химия. — 1981. — № 10. — С.2327–2334.
2. *N,N*-Dimethoxy-*N*-tert-alkylamines: new method and the crystal structure of the precursor / Shtamburg V.G., Klots E.A., Fedyanin I.V. et al. // Mendeleev Commun. — 2006. — № 2. — P.84–85.
3. Синтез *N*-алкокси-*N*-(1-пиридиний)мочевин / Штамбург В.Г., Цыганков А.В., Клоц Е.А., Штамбург В.В. // Вісн. Дніпропетровськ. ун-у. Сер. Хімія. — 2005. — Вип.11. — С.100–104.
4. Synthesis, structure and properties of *N*-alkoxy-*N*-(1-pyridinium)urea salts, *N*-alkoxy-*N*-acyloxyureas and *N,N*-dialkoxyureas / Shtamburg V.G., Shishkin O.V., Zubatyuk R.I. et al. // Mendeleev Commun. — 2007. — № 17. — P.178–180.
5. *N*'-Алкоксиамино-*N*-пиридиниевые соли / В.Г. Штамбург, А.В. Цыганков, В.В. Штамбург, М.В. Герасименко // Вопр. химии и хим. технологии. — 2009. — № 3. — С.16–23.
6. Синтез и строение хлорида 1-(*N*-карбамоил-*N*-метоксиамино)-4-(*N,N*-диметиламино)пиридиния / Штамбург В.В., Цыганков А.В., Анищенко А.А. и др. // Вісник Дніпропетровськ. ун-ту. — 2009. — Т.17. — Вип.15. — № 3/1. — С.158–162.
7. Геминальные системы. Сообщение 50. Синтез и алколиз *N*-алкокси-*N*-ацилоксипроизводных мочевины, карбаматов, бензамидов / Штамбург В.Г., Клоц Е.А., Плешкова А.П. и др. // Изв. АН. Сер. Химия. — 2003. — № 10. — С.2132–2140.
8. Crystal structures and properties of mutagenic *N*-acyloxy-*N*-alkoxyamides — «most pyramidal» acyclic amides / A.-M.E. Gilson, S.A. Glover, D.J. Tucker, P. Turner // Org. Biomol. Chem. — 2003. — Vol.1. — № 19. — P.3430–3437.
9. «Деформированные мочевины» / Штамбург В.Г., Олефир Д.А., Кравченко С.В. и др. // Вісн. Дніпропетровськ. ун-у. Сер. Хімія. — 2007. — Вип.13. — № 10/2 — С.85–95.
10. Asymmetrical Nonbridgehead Nitrogen-XXVI. Synthesis, Configurational stability, and Resolution of *N,N*-dialkoxyamines into Antipodes / Kostyanovsky R.G., Rudchenko V.F., Shtamburg V.G. et al. // Tetrahedron. — 1981. — Vol.37. — № 24. — P.4245–4254.
11. Асимметрический азот. Сообщение 45. Геминальные системы. Сообщение 30. Амидное вращение и инверсия азота в замещенных *N*-алкоксимочевинах / Червин И.И., Носова В.С., Рудченко В.Ф. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Химия. — 1986. — № 5 — С.1148–1152.
12. H.-B. Burgi, J.D. Dunitz. Structure correlation. — VCH: Weinheim. — 1994. — Vol.2. — P.741–784.
13. Glover S.A. Anomeric Amides — Structure, Properties and Reactivity // Tetrahedron. — 1998. — Vol.54. — № 26. — P.7229–727.
14. Sheldrick G. A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data // Acta Cryst., Sect. A. — 2008. — Vol.64. — P.112–122.

Поступила в редакцию 9.12.2010