

50-летию Латвийского института
органического синтеза посвящается

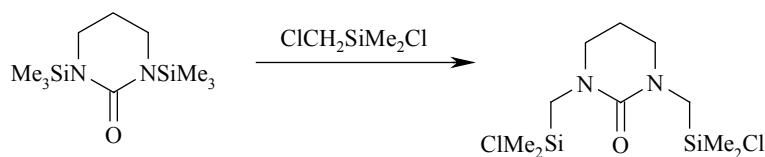
В. А. Пестунович, **Н. Ф. Лазарева**

СИНТЕЗ СИ-СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ МОЧЕВИН

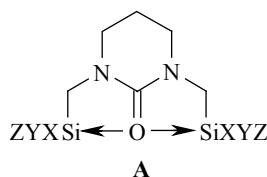
При взаимодействии мочевины с N,N'-бис(силлилметил)пропилендиаминами (EtO)_{3-n}Me_nSiCH₂NH(CH₂)₃NHCH₂SiMe_n(OEt)_{3-n} (n = 0, 2) синтезированы 1,3-бис[(триэтоксисиллил)метил]тетрагидропиримидин-2-он и 1,3-бис[(димилэтоксисиллил)метил]тетрагидропиримидин-2-он, изучено их взаимодействие с треххлористым бором, строение всех синтезированных соединений доказано методом мультядерной спектроскопии ЯМР.

Ключевые слова: пентакоординированный атом кремния, Si-содержащие циклические мочевины.

Химия соединений пентакоординированного кремния интенсивно развивалась в последние три десятилетия [1–8]. Однако, некоторые ее аспекты остаются малоизученными. В частности, это касается способов конструирования и строения соединений с конкурентным и мостиковым взаимодействием двух акцепторных атомов кремния с единым донорным центром (Si←D→Si). К настоящему времени имеется только несколько примеров мостиковых кремниевых комплексов [9–12]. Недавно нами был предложен способ получения N,N'-бис(диметилхлорсиллилметил)пропиленмочевины [13–15]:

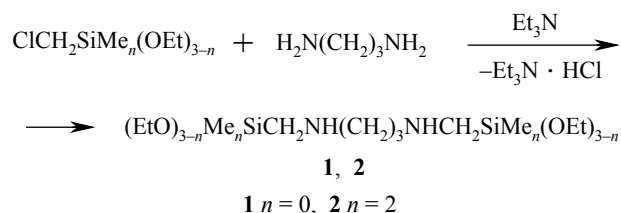


В его основе лежит метод пересилилирования N-ТМС-производного хлорметил(хлор)диметилсиланом, ставший уже классическим в синтезе пентакоординированных соединений кремния с координационным узлом C₃SiOCl [6, 7]. Мы предполагали, что в этом соединении возможна реализация внутримолекулярной мостиковой координационной связи Si←O→Si (A):



К сожалению, мы не получили убедительных доказательств этого. Позднее, методами квантовой химии (B3LYP, MP2) [16] было показано, что стабильность внутримолекулярных мостиковых комплексов типа Si←O→Si существенно зависит как от размера экваториальных заместителей и электроотрицательности аксиального заместителя у кремния, так и от изменения донорных свойств карбонильной группы. По-видимому, для реализации мостикового внутримолекулярного взаимодействия типа Si←O→Si необходимо изменить валентное окружение атома кремния. Синтез циклических мочевин, содержащих у атома кремния набор различных заместителей, по приведенной выше схеме является трудной задачей. Цель нашей работы – поиск альтернативных способов синтеза таких мочевин, и в этой статье представлены результаты, касающиеся реакции переаминирования мочевины Si-содержащими 1,3-пропилендиаминами. Переаминирование является одной из хорошо известных реакций синтеза алкилированных мочевин [17], в том числе и некоторых кремнийсодержащих мочевин [18–20].

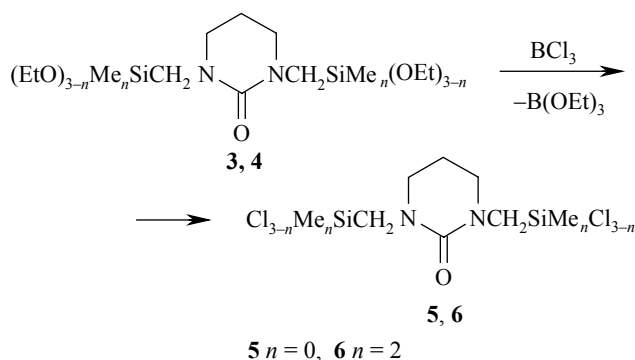
Мы получили N,N'-бис(силлилметил)пропилендиамины **1**, **2** взаимодействием ClCH₂SiMe_n(OEt)_{3-n} с 1,3-диаминопропаном:



Выходы соединений **1**, **2** не превышают 50% (табл. 1). Наряду с соединениями **1**, **2** образуются как продукты моносилилирования, внутримолекулярной циклизации, кватернизации, так и неидентифицированные полимерные продукты. Полученные соединения – высококипящие бесцветные жидкости с сильным специфическим запахом аминов, чрезвычайно чувствительные к влаге воздуха. Строение соединений **1**, **2** подтверждено данными ЯМР ¹H и ¹³C (табл. 2).

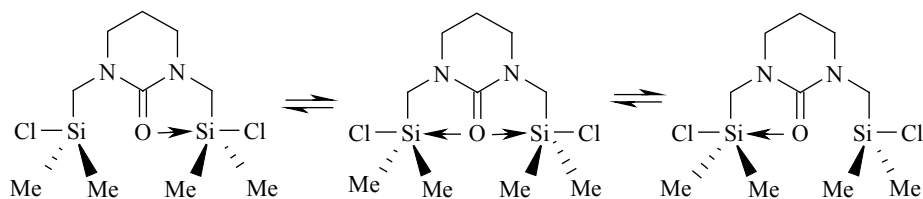
Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si (CDCl_3)

Соединение	ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)				ЯМР ^{13}C , δ , м. д.					ЯМР ^{29}Si , δ , м. д.
	$\text{CH}_3\text{-Si}$, с	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	SiCH_2N , с	$(\text{CH}_2)_3$	$\text{CH}_3\text{-Si}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	SiCH_2N	$(\text{CH}_2)_3$	C=O	
1		1.15 (т, $^3J=7.0$); 3.74 (кв, $^3J=7.0$)	2.09	1.63 (м); 3.08 (т, $^3J=6.9$)		18.37; 57.65	29.86	23.58; 52.49		–
2	0.21	1.15 (т, $^3J=7.0$); 3.69 (кв, $^3J=7.0$)	1.85	1.61 (м); 2.98 (т, $^3J=6.9$)	–2.67	18.53; 57.96	36.57	21.58; 52.17		–
3		1.19 (т, $^3J=7.0$); 3.78 (кв, $^3J=7.0$)	2.88	1.95 (м); 3.30 (т, $^3J=5.9$)		17.41; 58.15	29.73	21.07; 47.95	156.55	–56.82 (25 °C)
4	0.31	1.18 (т, $^3J=7.0$); 3.76 (кв, $^3J=7.0$)	2.92	2.10 (м); 3.21 (т, $^3J=5.8$)	–2.25	17.98; 57.12	35.37	21.23; 48.15	159.63	5.83 (25 °C)
5		–	3.16	1.99 (м); 3.51 (т, $^3J=6.0$)			45.98	21.09; 45.11	149.87	–13.12 (25 °C) –12.95 (–85 °C)
6	0.55	–	2.87	2.03 (м); 3.36 (т, $^3J=5.8$)	4.94		43.24	21.07; 47.02	157.96	–6.65 (25 °C) –6.46 (–90 °C)



Соединение **5** является чрезвычайно гидролитически неустойчивым, разлагается при нагревании и длительном хранении. Нам не удалось найти удовлетворительных способов его очистки. Тем не менее, если реакцию проводить в тщательно высушенном растворителе, в атмосфере сухого аргона, то после отгонки в вакууме растворителя и B(OEt)_3 это соединение получается практически чистым. Его спектральные характеристики не изменяются в течение нескольких суток при хранении запаянного вакуумированного образца при $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Соединение **6** легко очищается вакуумной перегонкой и хранится в запаянных вакуумированных ампулах длительное время без изменений.

Соединения **5** и **6** были изучены методом мультядерной спектроскопии ЯМР. Спектры ЯМР ^{29}Si демонстрируют эквивалентность двух атомов кремния (для соединения **5** $\delta^{29}\text{Si} = -13.12$ и для соединения **6** $\delta^{29}\text{Si} = -6.65$ м. д.). Однако, химический сдвиг находится в значительно более слабом поле по сравнению с химическими сдвигами (O–Si)хелатных моносилилметилированных мочеви, имеющих идентичное окружение у атома кремния: так $\delta^{29}\text{Si}$ для 1-триметилсиллил-3-[(диметилхлорсиллил)-метил]тетрагидропиримидин-2-она составляет -41.42 , а для N,N-диэтил-N'-фенил-N'-трихлорсиллилмочевины $\delta^{29}\text{Si} = -87.9$ м. д. [21]. Химические сдвиги ^{29}Si в соединениях **5, 6** практически не изменяются при понижении температуры (табл. 2). Природа заместителей R и R¹ в амидной группе RC(O)NR^1 в ряду (O–Si)хелатных амидов карбоновых кислот существенно влияет на степень внутримолекулярного координационного связывания $\text{C=O} \rightarrow \text{Si}$ [22–24]. Так, введение второй N-ацетильной группы в N-хлор-(диметил)силлилметил-N-ацетилацетамиде ($\delta^{29}\text{Si} = -24.2$ [22]) приводит к значительному ослаблению внутримолекулярного координационного взаимодействия $\text{C=O} \rightarrow \text{Si}$ по сравнению с таковым N-хлор(диметил)-силлилметил-N-метилацетамида ($\delta^{29}\text{Si} = -37.6$ м. д. [23, 24]). Вероятно, это обусловлено конкурентным взаимодействием одной силильной группы с двумя донорными группами C=O . По-видимому, в молекулах **5, 6** существует конкурентное взаимодействие двух силильных групп с одним донорным центром C=O , хорошо известное как перегруппировка "флип-флоп" [25, 26]:



Мы надеемся, что разработка альтернативных способов синтеза Si-содержащих циклических мочевины позволит в дальнейшем синтезировать соединения, в которых будет реализовано мостиковое внутримолекулярное координационное взаимодействие $\text{Si} \leftarrow \text{O} \rightarrow \text{Si}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{29}Si 20% растворов соединений **1–6** записаны на спектрометре JEOL FX 90Q (90, 22.5 и 17.8 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС. Растворители очищены по методикам [27]. Все синтезы проводились в атмосфере сухого аргона. Физико-химические характеристики соединений **1–6** приведены в табл. 1, спектральные – в табл. 2.

N, N'-Бис(силлметил)пропилендиамины 1, 2 синтезируют нагреванием смеси 1,3-диаминопропана и соответствующего хлорметил(алкокси)силана в соотношении 1:3 в толуоле в присутствии 5 экв. триэтиламина в течение 8 ч. Выпавший гидрохлорид триэтиламина отфильтровывают, промывают пентаном и пентановый раствор объединяют с фильтратом. Пентан, толуол, избыток триэтиламина отгоняют при атмосферном давлении, а остаток перегоняют в вакууме.

Синтез 1,3-бис(триэтоксисилл)метил]тетрагидропиримидин-2-она (3) и 1,3-бис-[(диметилэтоксисилл)метил]тетрагидропиримидин-2-она (4). Эквимольную смесь 0.05 моль тщательно высушенной мочевины и 0.05 моль кремнийсодержащего амина **1** или **2** перемешивают и медленно нагревают до 80 – 90 °С на масляной бане. Смесь становится гомогенной, затем температуру бани поднимают до 160–180 °С и выдерживают при этой температуре до прекращения выделения аммиака (лакмусовая бумажка). Реакционную массу охлаждают, экстрагируют 100 мл кипящего хлороформа, декантируют. Хлороформ отгоняют при атмосферном давлении, остаток перегоняют в вакууме.

Синтез 1,3-бис(трихлорсилл)метил]тетрагидропиримидин-2-она (5) и 1,3-бис-[(диметилхлорсилл)метил]тетрагидропиримидин-2-она (6). К охлажденному до –50 °С раствору соединения **3** или **4** в хлористом метиле медленно прибавляют эквимольное количество BCl_3 . Смесь выдерживают при этой температуре в течение 2 ч, затем температуру поднимают до 0 °С и выдерживают при этой температуре в течение 1 сут. После этого температуру реакционной смеси повышают до комнатной, выдерживают 3 ч. Затем растворитель и $\text{V}(\text{OEt})_3$ удаляют в вакууме, остаток вакуумируют в течение нескольких часов. Соединение **5** – вязкое желтоватое масло, чрезвычайно чувствительное к влаге воздуха. При нагревании выше 30 °С или при длительном стоянии разлагается с образованием полимерных продуктов. Соединение **6** – вязкая жидкость, перегоняется в вакууме без разложения.

Авторы выражают благодарность О. Б. Козыревой и А. И. Албанову за съемку спектров ЯМР.

Работа выполнена при финансовой поддержке грант ИНТАС № 03-51-4164.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.*, **131**, 99 (1986).
2. R. R. Holmes, *Chem. Rev.*, **90**, 17 (1990).
3. R. R. Holmes, *Chem. Rev.*, **96**, 927 (1996).
4. R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.*, **400**, 81 (1990).
5. C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.*, **93**, 1371 (1993).
6. D. Kost, I. Kalikhman, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Y. Apeloig, Z. Rappoport (Eds.), Wiley, Chichester, U.K., 1998, vol. 2, p.1339.
7. М. Г. Воронков, В. А. Пестунович, Ю. И. Бауков, *Металлоорг. химия*, **4**, 1210 (1991).
8. Э. Лукевиц, О. Пудова, *XTC*, 1605 (1996). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **32**, 1381 (1996)].
9. К. Тамао, Т. Hayashi, Y. Ito, M. Shiro, *Organometallics*, **11**, 2099 (1992).
10. K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2422 (1990).
11. T. Hoshi, M. Takahashi, M. Kira, *Chem. Lett.*, 683 (1996).
12. K. Ebata, T. Inada, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3595 (1994).
13. L. I. Belousova, O. B. Kosyрева, A. E. Pestunovich, V. A. Pestunovich, M. G. Voronkov, in *The XVI International Conference on Organometal. Chemistry (10–15 July), U.K. Sussex. Book of Abstracts*, 1994, p. 331.
14. N. F. Lasareva, L. I. Belousova, O. B. Kosyрева, Yu. Ovchinnikov, V. A. Pestunovich, in *The XI International Symposium of Organosilicon Chemistry, September 1–6, Montpellier II, France, Abstracts*, 1996, PB80
15. A. I. Albanov, A. Bassindale, E. F. Belogolova, N. N. Chipanina, G. A. Gavrilova, N. F. Lazareva, V. A. Pestunovich, V. F. Sidorkin, P. Taylor, V. K. Turchaninov, in *The 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry, May 23–28, 1999, Program, Abstract, and List of Participants Sendai International Center, Sendai, Japan, 1999*, p. 171.
16. V. F. Sidorkin, E. F. Belogolova, V. A. Pestunovich, *Chem. Eur. J.*, **12**, 2021 (2006).
17. К. Вейганд, Г. Хильгетат, *Методы эксперимента в органической химии*, М., Химия, 1968.
18. J. W. Gilkey, R. H. Kranke, Pat. USA 3208971 (1965), *РЖХим.*, 22С341 (1966).
19. D. Seyferth, A. W. Dow, H. Menzel, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1080 (1968).
20. D. Seyferth, H. Menzel, A. W. Dow, T. C. Flood, *J. Organomet. Chem.*, **44**, 279 (1972).
21. A. R. Bassindale, M. Borbaruah, S. J. Glynn, D. J. Parker, P. G. Taylor, *J. Organomet. Chem.*, **606**, 125 (2000).
22. И. Д. Калихман, О. Б. Банникова, Л. И. Белоусова, Б. А. Гостевский, Э. Лиепиньш, О. А. Вязанкина, Н. С. Вязанкин, В. А. Пестунович, *Металлоорг. химия*, **1**, 683 (1988).
23. R. W. Hillard, C. M. Ryan, C. H. Yoder, *J. Organomet. Chem.*, **153**, 369 (1978).
24. C. H. Yoder, C. M. Ryan, G. F. Martin, P. S. Ho, *J. Organomet. Chem.*, **190**, 1 (1980).
25. N. Auner, R. Probst, F. Hahn, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, **459**, 25 (1993).
26. U. H. Berlekamp, P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammeler, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.*, **111**, 2071 (1999).
27. A. J. Gordon, R. A. Ford, *The Chemist's Companion a Handbook of Practical Data, Techniques and References*, John Wiley&Sons, 1972.

Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
664033 Иркутск
e-mail: nataly_lazareva@irioc.irk.ru

Поступило 28.08.2006