

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.73;547.7

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ КАРТИРОВАНИЕ
В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОМ ДИЗАЙНЕ.
1. ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КРИСТАЛЛОВ МОНОГИДАТА
1,2-ДИГИДРО-2-ИМИНО-1-КАРБОКСИМЕТИЛПИРИДИНА:
СТРУКТУРНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ЦВИТТЕР-ИОННОГО
ХАРАКТЕРА МОЛЕКУЛЫ**

© 1999 г. В. Б. Рыбаков, С. Г. Жуков, Е. В. Бабаев, О. С. Мазина, Л. А. Асланов

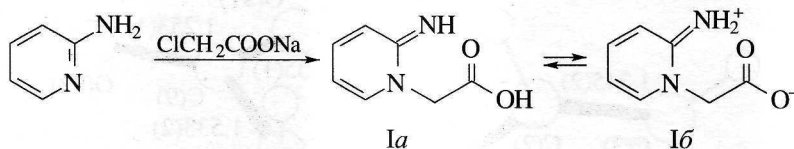
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Поступила в редакцию 13.05.99 г.

Статья посвящена рентгеноструктурному исследованию монокристаллов гидрата 1,2-дигидро-2-имино-1-карбоксиметилпиридина. Прозрачные бесцветные кристаллы ромбические с параметрами $a = 5.026(1)$, $b = 12.320(7)$, $c = 25.551(1)$ Å, пр. гр. *Pbca*. Структура решена и уточнена до $R1 = 0.0562$. В шестичленном гетероцикле наблюдается чередование длин частично простых и частично двойных связей. Плоскости карбоксилатной группы и пиридинового кольца почти перпендикулярны, и существование внутримолекулярных водородных связей становится невозможным. В то же время в кристалле обнаружена разветвленная система межмолекулярных связей, в том числе с участием молекулы воды.

Данная серия статей начинает цикл структурных исследований гетероциклических соединений, обладающих способностью легко вступать в реакции циклизации и трансформации циклов и является продолжением наших ранних работ в этой области [1–4]. Рентгеноструктурное картирование подразумевает установление структуры кристаллов исходного соединения, конечного вещества и возможных интермедиатов реакции. В настоящей работе методом рентгеноструктурного анализа установлено строение кристаллов 1,2-дигидро-2-имино-1-карбоксиметилпиридина (I).

Это соединение, являющееся исходным веществом для последующих циклизаций и известное как “пиридилглицин”, впервые было получено в 1924 г. реакцией 2-аминопиридина с хлоруксусной кислотой [5]; структура его, однако, оставалась неизвестной. Позднее Чичибабин доказал [6], что остаток уксусной кислоты располагается у пиридинового атома азота. Сведений о его кристаллической структуре в Кембриджском банке данных [7] нет, а в литературе его строение нередко изображают в виде иминной формы Ia [8]. Соединение I было получено по реакции [5]:



и перекристаллизовано в виде моногидрата из раствора *i*-пропанол–вода 1 : 1. Прозрачные бесцветные кристаллы имеют игольчатый габитус.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы I $C_7H_8N_2O_2 \cdot H_2O$ ромбические. Параметры элементарной ячейки определены и уточнены по 25 рефлексам в области углов θ 12°–13°

на автоматическом дифрактометре CAD-4 [9] (λMoK_{α} , графитовый монохроматор): $a = 5.026(1)$, $b = 12.320(7)$, $c = 25.551(1)$ Å; $V = 1582(1)$ Å³; $d_{\text{выч}} = 1.429$ г/см³; $\mu(Mo) = 0.113$ мм⁻¹; $Z = 8$; пр. гр. *Pbca*. На том же дифрактометре методом ω -сканирования в области $\theta \leq 26^\circ$ измерено 1257 независимых отражений с $I \geq 2\sigma(I)$. Обработка экспериментального набора дифракционных данных проводилась по комплексу программ WinGX96

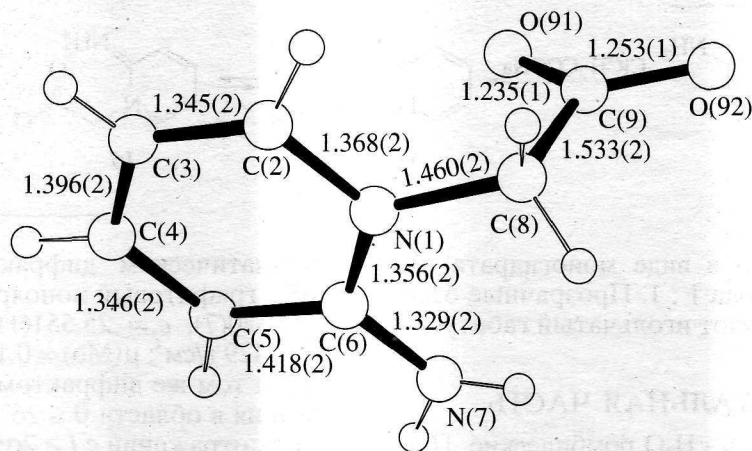
Таблица 1. Координаты атомов ($\times 10^4$) и их эквивалентные (изотропные) тепловые параметры $U_{\text{экр}}/U_{\text{изо}}$ ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

Атом	x	y	z	$U_{\text{экр}}/U_{\text{изо}}$
N(1)	-2438(2)	3690(1)	3977(1)	28(1)
C(2)	-4121(3)	3719(1)	3557(1)	35(1)
C(3)	-3941(3)	2987(1)	3168(1)	42(1)
C(4)	-1940(3)	2202(1)	3188(1)	39(1)
C(5)	-260(3)	2163(1)	3598(1)	34(1)
C(6)	-508(3)	2924(1)	4011(1)	29(1)
N(7)	1134(2)	2899(1)	4419(1)	37(1)
C(8)	-2549(3)	4587(1)	4350(1)	31(1)
C(9)	-402(3)	5439(1)	4236(1)	30(1)
O(91)	961(2)	5326(1)	3838(1)	41(1)
O(92)	-243(2)	6195(1)	4563(1)	43(1)
O(10)*	1176(2)	5036(1)	2754(1)	62(1)
H(2)	-5413(24)	4356(9)	3584(4)	39(3)
H(3)	-5075(24)	2973(9)	2906(4)	43(4)
H(4)	-1833(23)	1721(9)	2914(4)	44(4)
H(5)	1148(23)	1620(9)	3655(4)	38(3)
H(71)	2537(29)	2329(11)	4430(5)	70(4)
H(72)	920(27)	3254(10)	4702(5)	59(4)
H(81)	-2405(23)	4339(8)	4711(4)	29(3)
H(82)	-4143(23)	4881(8)	4313(4)	27(3)
H(101)*	1179(31)	5105(12)	3086(5)	90(5)
H(102)*	-231(30)	4976(11)	2616(5)	72(5)

* Атомы молекулы воды.

[10]. Координаты неводородных атомов получены прямым методом и уточнены МНК в анизотропном приближении по программному комплексу SHELX97 [11]. Атомы водорода локализованы из разностного синтеза электронной плотности и включены в уточнение в изотропном приближении. Окончательные значения –

$R1 = 0.0562$, $wR2 = 0.0925$. Координаты атомов и их тепловые параметры представлены в табл. 1. Остаточная электронная плотность имела значения $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.190$ и $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.188 \text{ э/Å}^3$. Изображение молекулы получено с использованием программы PLUTON96 [12] и показано на рисунке.



Нумерация атомов и строение исследованной молекулы.

Таблица 2. Параметры водородных связей*

D–H	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	ωDHA	$d(D\cdots A)$	A (симм. операция)
N(7)–H(71)	0.999	1.976	171.3	2.967	O(92) ($1/2 - x; y - 1/2; z$)
N(7)–H(72)	0.850	2.029	168.4	2.866	O(92) ($-x; 1 - y; 1 - z$)
O(10)–H(101)	0.861	1.936	176.2	2.795	O(91) ($x; y; z$)
O(10)–H(102)	0.788	2.045	172.4	2.828	O(10) ($x - 1/2; y; 1/2 - z$)

* D – атом-донор; A – атом-акцептор; H – атом водорода (расстояния d – в Å, угол ω – в град).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для молекулы I возможны две таутомерные формы – иминная Ia и цвиттер-ионная Ib. Установлено, что в кристалле реализуется форма внутренней соли, т.е. цвиттер-иона Ib, содержащего NH_2 , а не NH-группу. При этом геометрия положительно заряженного фрагмента 2-аминопиридина отчетливо напоминает скелет 2-иминопиридина. Так в шестичленном гетероцикле наблюдается чередование длин формально простых и двойных связей (рисунок), которое можно было ожидать в структуре имина. Кроме того, эндоциклические связи C–N существенно длиннее, чем экзоциклическая связь C–N. Группу NH_2 , таким образом, следует считать фрагментом иммониевой группы $C = NH_2^+$.

Плоскости карбоксилатной группы и пиридинового кольца образуют угол $80.81(5)^\circ$ и, таким образом, существование внутримолекулярного контакта H(2)...O(91) становится невозможным. Кристаллическая структура обладает широко разветвленной системой межмолекулярных водородных связей. Атомы H(71) и H(72) группы NH_2 имеют контакты с атомами O(92) карбоксилатных групп разных молекул, образуя трехмерную сеть водородных связей. Активную роль в построении системы водородных связей играет и молекула воды. С ее участием осуществляются два типа контактов – первый с атомом O(91) карбоксилатной группы, второй – с симметрически связанной молекулой воды. Геометрические параметры водородных связей представлены в табл. 2.

Работа выполнялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований

(грант 99-03-33076а). Благодарность фонду авторы выражают также за финансовую поддержку в оплате лицензии на пользование Кембриджским банком структурных данных (проект № 99-07-90133).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабаев Е.В., Ефимов А.В., Жуков С.Г., Рыбаков В.Б. // Химия гетероцикл. соединений. 1998. № 7. С. 983.
2. Babaev E.V., Bozhenko S.V., Maiboroda D.A. et al. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1997. V. 106(11). P. 631.
3. Zhukov S.G., Rybakov V.B., Babaev E.V. et al. // Acta Cryst. C. 1997. V. 53. P. 1909.
4. Бабаев Е.В., Боженко С.В., Жуков С.Г., Рыбаков В.Б. // Химия гетероцикл. соединений. 1997. № 8. С. 1105.
5. Reindel F. // Ber. 1924. B. 57. S. 1381.
6. Tschitschibabin A.E. // Ber. 1925. B. 57. S. 2092.
7. Allen F.H., Kennard O. // Chem. Des. Autom. News. 1993. V. 8. P. 31.
8. Сыч Е.Д., Горб Л.Т. // Укр. хим. журн. 1976. № 9. С. 961.
9. Enraf-Nonius. CAD4 Software. Version 5.0. Enraf-Nonius, Netherlands, 1989.
10. Farrugia L.J. WinGX96. An Integrated System of Publicly Available Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data. University of Glasgow, Scotland, U. K., 1996.
11. Sheldrick G.M. SHELX97. Programs for the Solution and Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, 1997.
12. Spek A.L. PLUTON96. Molecular Graphics Program. University of Utrecht, Netherlands, 1996.