

УДК 548.73;547.7

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ КАРТИРОВАНИЕ В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОМ ДИЗАЙНЕ.

2. ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ГИДРОХЛОРИДА 2-ОКСО-2,3-ДИГИДРОИМИДАЗО[1,2-*a*]ПИРИДИНА

© 2000 г. В. Б. Рыбаков, С. Г. Жуков, Е. В. Бабаев, О. С. Мазина, Л. А. Асланов

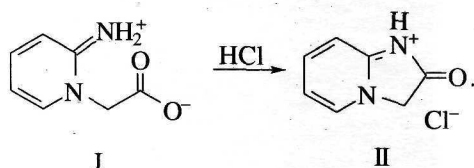
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 13.05.99 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение гидрохлорида 2-оксо-2,3-дигидроимидазо[1,2-*a*]пиридина $C_7H_7ClN_2O$. Структура решена прямыми методами и уточнена МНК до $R = 0.0408$. Альтернирование длин связей в молекуле существенно нивелируется, хотя и сохраняется в незначительной степени, поскольку ароматизация при образовании бицикла из моноцикла не происходит. Соответствующее структурное изменение следует, вероятно, связывать с возрастанием сопряжения NH-группы с пиридиновым остатком бицикла. Одной из особенностей строения соли является образование водородной связи $N^+ \cdots H \cdots Cl^-$: $N-H$ 0.792, $H \cdots Cl$ 2.260 Å, $N-H \cdots Cl$ 171.2°.

Данная работа служит продолжением серии исследований гетероциклических соединений, которые обладают способностью вступать в реакции циклизации и трансформации циклов [1–5]. В предыдущем сообщении [5] мы изучили строение 1,2-дигидро-2-имино-1-карбоксиметилпиридина (I); в настоящей работе установлено строение продукта его циклизации – гидрохлорида 2-оксо-2,3-дигидроимидазо[1,2-*a*]пиридина (II).

Впервые циклизацию I → II осуществил Рейндель в 1924 г. [6]; образуемому веществу, однако, было приписано ошибочное строение пирроло[2,3-*b*]пиридина. Как доказал Чичибабин [7], в ходе циклизации образуется имидазолонный фрагмент. По сведениям из Кембриджского банка структурных данных [8] рентгеноструктурный анализ соединения II не проводился. Синтез II осуществлен по описанной методике [6]:



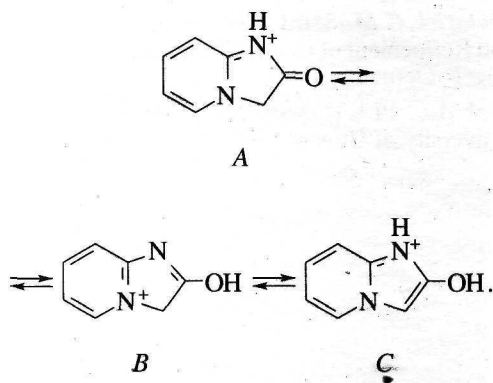
Перекристаллизация из раствора *i*-пропанол–вода 1 : 1 дает прозрачные бесцветные кристаллы пластинчатого габитуса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы II $C_7H_7ClN_2O$ триклинные. Параметры элементарной ячейки определены и уточнены по 25 рефлексам в области углов θ 11°–14° на автоматическом дифрактометре CAD-4 [9] (λMoK_{α} , графитовый монохроматор): $a = 7.121(2)$, $b = 7.621(2)$, $c = 8.312(2)$ Å, $\alpha = 65.69(2)^\circ$, $\beta = 67.45(2)^\circ$, $\gamma = 70.24(2)^\circ$; $V = 370.9(2)$ Å³; $d_{\text{выч}} = 1.528$ г/см³; $\mu(\lambda Mo) = 0.450$ мм⁻¹; $Z = 2$; пр. гр. $P\bar{1}$. На том же дифрактометре методом ω -сканирования в области $\theta \leq 26^\circ$ измерено 2187 отражений с $I \geq 2\sigma(I)$. Обработка экспериментального набора дифракционных данных проводилась по комплексу программ WinGX96 [10]. Координаты неводородных атомов были получены с использованием прямых методов, структура уточнена МНК в анизотропном приближении по программному комплексу SHELX97 [11]. Позиции всех атомов H были локализованы из разностного синтеза электронной плотности и включены в уточнение в изотропном приближении. Окончательные значения $R1 = 0.0408$, $wR2 = 0.0930$. Координаты атомов и их тепловые параметры представлены в таблице. Остаточная электронная плотность имела значения $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.253$ и $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.255$ э/Å³. Изображение органического катиона получено с использованием программы PLUTON96 [12] и показано на рисунке.

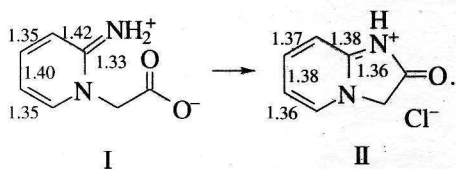
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Противоионом в соединении II служит хлорид-анион. Гетероциклический катион имеет планарное строение; наибольшее отклонение атомов от плоскости бицикла составляет 0.011(2) Å. Теоретически можно допустить существование II в виде одного из трех таутомеров A, B или C:



Однако связь C(1)–C(2), (рисунок) является простой связью C–C (1.51 Å), что исключает таутомер C, а связь C(2)–O(2) – обычная двойная связь C=O (1.20 Å), что исключает таутомер B. Строение катиона II, таким образом, однозначно описывается таутомером A.

Интересно сопоставить структурные изменения при циклизации I → II. Как мы уже отмечали [5], в I наблюдается отчетливое чередование длин связей в цикле: фактически в молекуле I присутствует квазидиеновый фрагмент. В ходе циклизации длины связей в шестичленном фрагменте выравниваются и альтернирование длин связей в II существенно нивелируется, хотя и продолжает сохраняться в незначительной степени:



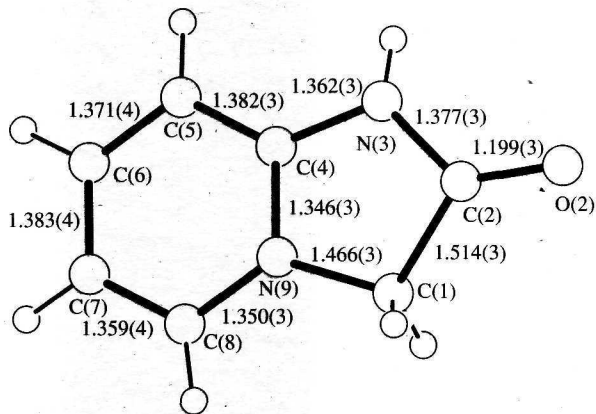
Указанная структурная особенность весьма примечательна, поскольку никакой ароматизации при образовании бицикла из моноцикла не происходит. Соответствующее структурное изменение следует, вероятно, связывать с возрастанием сопряжения NH-группы с пиридиновым остатком бицикла.

Другой особенностью строения соли II является образование водородной связи N(3)⁺–H(3)···Cl⁻: N(3)–H(3) = 0.79, H(3)···Cl = 2.26 Å, N(3)–H(3)···Cl = 171°.

Позиционные параметры атомов (×10⁴) и их эквивалентные (изотропные) тепловые параметры $U_{\text{экв}}/U_{\text{изо}}$ (Å² × 10³) для молекулы II

АТОМ	x	y	z	$U_{\text{экв}}/U_{\text{изо}}$
Cl	3283(1)	1424(1)	8058(1)	44(1)
C(1)	1527(5)	8296(3)	2928(3)	40(1)
C(2)	1959(4)	7252(3)	4782(3)	40(1)
O(2)	1793(3)	7963(3)	5889(3)	58(1)
N(3)	2584(3)	5279(3)	4961(3)	40(1)
C(4)	2623(3)	4945(3)	3459(3)	34(1)
C(5)	3171(4)	3200(3)	3088(3)	42(1)
C(6)	3022(4)	3304(4)	1453(4)	44(1)
C(7)	2365(4)	5090(4)	219(4)	43(1)
C(8)	1866(4)	6783(4)	613(3)	38(1)
N(9)	2016(3)	6668(2)	2226(2)	31(1)
H(11)	2420(39)	9159(37)	2174(35)	41(7)
H(12)	108(49)	8941(42)	3078(39)	55(8)
H(3)	2762(43)	4332(42)	5847(40)	51(8)
H(5)	3563(40)	2025(38)	3951(36)	40(6)
H(6)	3492(40)	2152(39)	1119(35)	47(7)
H(7)	2256(44)	5137(42)	-911(42)	62(8)
H(8)	1490(39)	8035(38)	-119(35)	41(7)

Работа выполнялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-33076а), благодарность фонду авторы также выражают за финансовую поддержку в оплате лицензии на пользование Кембриджским банком структурных данных (проект № 99-07-90133).



Нумерация атомов и строение исследованной молекулы.

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., Vozhenko 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. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Бабаев Е.В. и др. // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 6. С. 1067.
6. Reindel F. // Ber. 1924. Bd. 57. S. 1381.
7. Tschitschibabin A.E. // Ber. 1925. Bd. 57. S. 2092.
8. Allen F.H., Kennard O. // Chem. Des. Autom. News. 1993. V. 8. P. 31.
9. Enraf-Nonius (1989). CAD4 Software. Version 5.0. Enraf-Nonius. Delft, Netherlands.
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.