

**СТРУКТУРА
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 548.73;547.7

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ КАРТИРОВАНИЕ
В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОМ ДИЗАЙНЕ.
7. СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ
ДИФРАКЦИИ N-ПИРИДОНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
И ПРОДУКТА ЕЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ**

© 2002 г. В. Б. Рыбаков¹, Е. В. Бабаев, В. В. Чернышев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

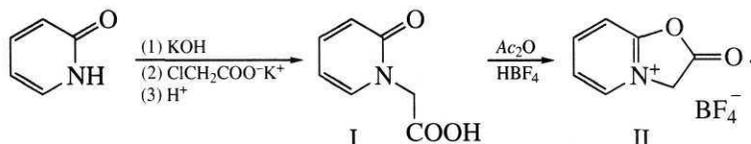
Поступила в редакцию 25.07.2001 г.

Методом монокристалльной дифракции определено строение пиридонуксусной кислоты $C_7H_7N_1O_3$. Кристаллы моноклинные: $a = 7.4502(15)$, $b = 10.006(6)$, $c = 9.960(3)$ Å, $\beta = 109.96(2)^\circ$, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/c$. Структура решена прямыми методами и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении до $R = 0.0387$. Строение продукта ее внутримолекулярной дегидратации $C_7H_6N_1O_2B_1F_4$ определено методом систематического поиска; уточнение проводилось методом Ритвельда ($R_p = 0.045$, $R_{wp} = 0.58$, $R_e = 0.026$, $\chi^2 = 4.69$). Кристаллы моноклинные: $a = 10.4979(3)$, $b = 11.4467(3)$, $c = 7.6027(1)$ Å, $\beta = 100.83(2)^\circ$, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/n$. Система из двух сочлененных гетероциклов плоская.

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа является продолжением проводимых нами структурных исследований гетероциклических соединений, обладающих способностью легко вступать в различные перегруппировки и реакции трансформации циклов [1–12]. Статья посвящена изучению строения пиридонуксусной кислоты $C_7H_7N_1O_3$ (I), а также продукта ее внутримолекулярной дегидратации (циклизации) 2-оксо-2,3-дигидрооксозоло[1,2-*a*]пиридиния

тетрафторбората – $C_7H_6N_1O_2B_1F_4$ (II). Данные о строении указанных молекул в Кембриджском банке структурных данных [13] отсутствуют. Синтез пиридонуксусной кислоты I осуществляли алкилированием пиридона хлоруксусной кислотой в присутствии щелочи. Процесс циклизации пиридина I в соль оксазолопиридиния II осуществляли действием уксусного ангидрида с последующим осторожным добавлением тетрафторборной кислоты



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Параметры элементарной ячейки $C_7H_7NO_3$ определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов $14^\circ \leq \theta \leq 16^\circ$ на автоматическом дифрактометре CAD-4 [14] (λMoK_α , графитовый монохроматор). Кристаллы I моноклинные: $a = 7.4502(15)$, $b = 10.006(6)$, $c = 9.960(3)$ Å, $\beta = 109.96(2)^\circ$, $V = 697.9(5)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1.457$ г/см³, $\mu(\lambda Mo) = 0.116$ мм⁻¹, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/c$. На том же дифрактометре при комнатной температуре методом ω -сканирования с кристалла размером не более $0.48 \times 0.48 \times 0.06$ мм в области углов $2.98^\circ \leq \theta \leq 28.97^\circ$ измерено 1745 отражений с $I \geq 2\sigma(I)$. Первичная обработка мас-

сива дифракционных данных проводилась с использованием программы WinGX-98 [15]. Структура решена прямыми методами и уточнена МНК в анизотропном приближении по программному комплексу SHELX97 [16]. Все атомы молекулы водорода локализованы из разностного синтеза электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Окончательные значения $R_1 = 0.0387$ и $wR_2 = 0.0793$. Остаточная электронная плотность имела значения $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.124$ и $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.132$ э/Å³. Координаты атомов и их тепловые параметры приведены в табл. 1.

Дифракционный эксперимент для $C_7H_6N_1O_2B_1F_4$ (II) проводился при комнатной температуре на автоматическом порошковом ди-

¹E-mail: rybakov@biocryst.phys.msu.ru

Таблица 1. Позиционные параметры атомов ($\times 10^4$) и их изотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для молекулы I

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}/U_{\text{изо}}$
N(1)	6745(2)	1982(1)	502(1)	34(1)
C(2)	6691(2)	955(1)	1403(1)	34(1)
O(2)	5112(1)	701(1)	1553(1)	42(1)
C(3)	8427(2)	281(2)	2085(2)	46(1)
C(4)	10050(3)	636(2)	1854(2)	57(1)
C(5)	10030(3)	1702(2)	937(2)	61(1)
C(6)	8396(3)	2349(2)	288(2)	49(1)
C(7)	4980(2)	2696(2)	-217(2)	38(1)
C(8)	4411(2)	3690(1)	706(1)	33(1)
O(81)	2943(2)	4305(1)	226(1)	55(1)
O(82)	5628(2)	3828(1)	2001(1)	41(1)
H(3)	8440(20)	-421(19)	2727(19)	56(5)
H(4)	11190(30)	100(20)	2324(19)	63(5)
H(5)	11170(30)	1910(20)	760(20)	78(6)
H(6)	8190(30)	3100(20)	-370(20)	73(6)
H(7A)	3960(20)	2079(16)	-588(15)	38(4)
H(7B)	5130(20)	3178(18)	-1010(20)	60(5)
H(82)	5090(30)	4480(20)	2460(20)	80(6)

Таблица 2. Позиционные параметры атомов ($\times 10^4$) и их изотропные тепловые параметры (\AA^2) для молекулы II

Атом	x	y	z	$B_{\text{изо}}$
N(1)	9(7)	2021(8)	8178(11)	1.56(7)
C(2)	1313(10)	1858(9)	8553(16)	1.56
C(3)	1830(8)	715(9)	8354(14)	1.56
C(4)	942(11)	-153(8)	7795(13)	1.56
C(5)	-401(10)	83(8)	7412(13)	1.56
C(6)	-883(10)	1182(10)	7607(14)	1.56
C(7)	-282(10)	3240(10)	8468(12)	1.56
C(8)	1095(12)	3721(7)	9063(14)	1.56
O(2)	2001(6)	2839(6)	9089(8)	1.56
O(8)	1417(6)	4710(5)	9476(8)	1.56
B	961(17)	3254(15)	3844(24)	3.7(5)
F(1)	1134(8)	4387(5)	3513(10)	2.78(8)
F(2)	966(9)	2664(5)	2345(7)	2.78
F(3)	1927(6)	2763(5)	4970(8)	2.78
F(4)	-101(6)	3003(6)	4395(9)	2.78
H(3)	2697(71)	596(66)	8610(82)	4.0
H(4)	1254(75)	-915(56)	7655(96)	4.0
H(5)	-991(77)	-543(60)	7033(85)	4.0
H(6)	-1779(70)	1333(71)	7369(96)	4.0
H(7A)	-786(69)	3358(66)	9425(90)	4.0
H(7B)	-729(71)	3638(60)	7401(78)	4.0

фрактотоме XRD-7 (Seifert-FPM, Freiburg) ($\lambda\text{CuK}\alpha$ Ni-фильтр) с шагом 0.02° . Соединение II весьма нестабильно и склонно к реакциям самоконденсации. Из-за высокой гигроскопичности и

нестабильности исследуемый порошок был помещен в кювету в "сухой" камере, заполненной аргоном, и изолирован от воздействия атмосферной влаги тонкой полиэфирной пленкой. Параметры

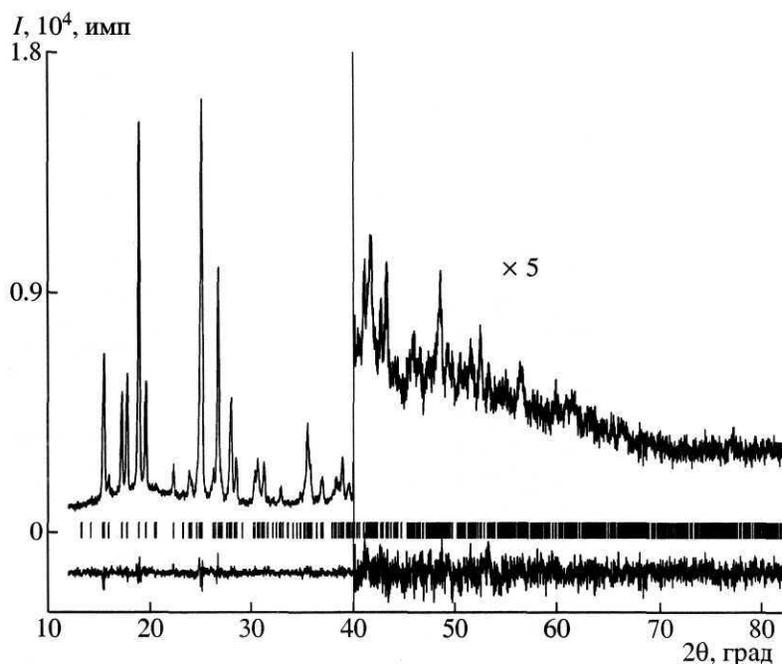


Рис. 1. Экспериментальный и разностный (уточнение по Ритвельду) спектры для соединения II.

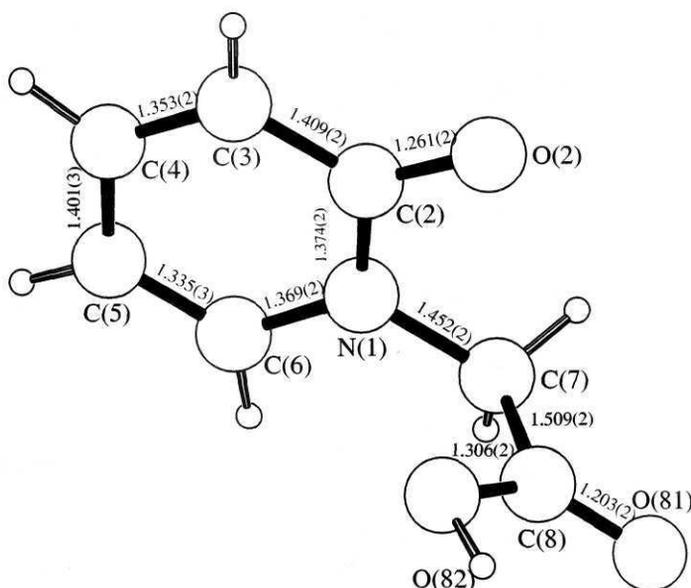


Рис. 2. Нумерация атомов, межатомные расстояния и строение молекулы для соединения I.

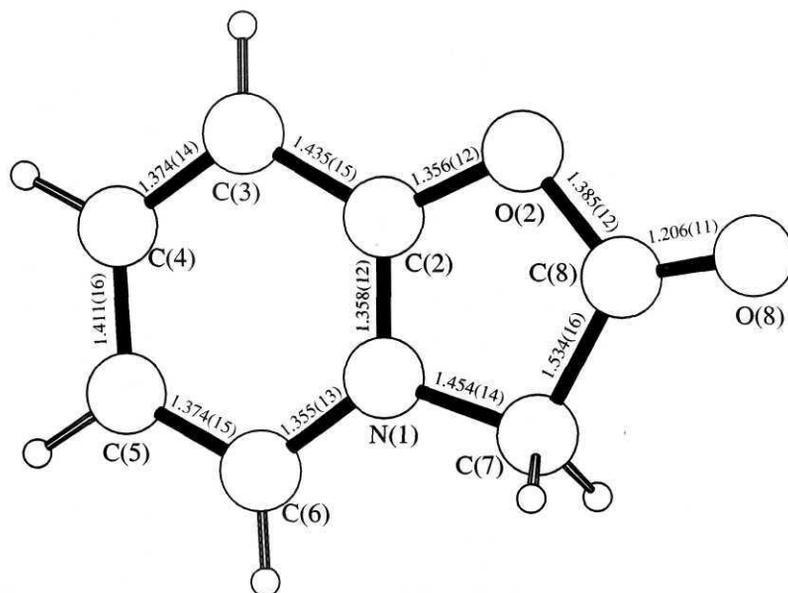


Рис. 3. Нумерация атомов, межатомные расстояния и строение катиона для соединения II.

элементарной ячейки определены программой индентификации ИТО [17] в интервале углов $12^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$ и индексов $0 \leq h \leq 6$; $0 \leq k \leq 7$; $-5 \leq l \leq 5$. Пространственная группа определена по систематическим погасаниям отражений. Кристаллы II моноклинные: $a = 10.4979(3)$, $b = 11.4467(3)$, $c = 7.6027(1)$ Å, $\beta = 100.83(3)^\circ$, $V = 897.3(1)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1.6502$ г/см³, $\mu(\lambda\text{Cu}) = 15.369$ см⁻¹, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/n$.

Предварительная информация о структуре молекулы II получена на основе данных ЯМР-спектроскопии. Исходная геометрическая модель молекулы построена полумпирическими и эмпири-

ческими методами с использованием программ MOPAC 6.0 [18] и PCMODEL [19]. Структура решена методом "систематического поиска" [20] с использованием заданных молекулярных фрагментов. Полнопрофильное уточнение структуры по методу Ритвельда проводилось программой MRIA [21]. В качестве функции профиля использовалась псевдо-Voigt функция, фон аппроксимировался полиномами Чебышева 5-го порядка. Параметры текстуры в направлении [010] уточнялись по модели Марша-Долласа [22]. Тепловые параметры неводородных атомов молекулярного каркаса во время уточнения усреднялись.

Таблица 3. Параметры межатомных контактов [24] в I

D–H	$d(D\cdots H)$	$d(D\cdots A)$	$d(H\cdots A)$	ωDHA	A	Операция симметрии
C(7)–H(7A)	0.95(2)	2.643(2)	2.44(2)	92(1)	O(2)	(x, y, z)
C(3)–H(3)	0.95(2)	3.322(2)	2.60(2)	134(1)	O(81)	(1 – x, y – 1/2, 1/2 – z)
C(4)–H(4)	0.98(2)	3.315(2)	2.80(2)	114(1)	O(81)	(x + 1, 1/2 – y, z + 1/2)
C(4)–H(4)	0.98(2)	3.526(2)	2.57(2)	166(2)	O(82)	(2 – x, y – 1/2, 1/2 – z)
C(5)–H(5)	0.95(2)	3.612(3)	2.87(2)	136(2)	O(81)	(x + 1, y, z)
C(6)–H(6)	0.97(2)	3.481(3)	2.75(2)	132(2)	O(81)	(1 – x, 1 – y, –z)
C(7)–H(7B)	0.96(2)	3.377(3)	2.87(2)	114(1)	O(81)	(1 – x, 1 – y, –z)
C(7)–H(7B)	0.96(2)	3.626(2)	2.67(2)	172(2)	O(2)	(x, 1/2 – y, z – 1/2)
C(7)–H(7B)	0.96(2)	3.339(2)	2.93(2)	107(1)	O(82)	(x, 1/2 – y, z – 1/2)
O(82)–H(82)	0.96(2)	2.535(2)	1.61(2)	162(2)	O(2)	(1 – x, y + 1/2, 1/2 – z)

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

Таблица 4. Параметры межатомных контактов* [23] в II

D–H	$d(D\cdots H)$	$d(D\cdots A)$	$d(H\cdots A)$	ωDHA	A	Операция симметрии
C(7)–H(7B)	0.97(6)	3.15(1)	2.60(7)	116(4)	F(4)	(x, y, z)
C(6)–H(6)	0.94(7)	3.49(1)	2.88(7)	124(6)	O(8)	(x – 1/2, 1/2 – y, z – 1/2)
C(6)–H(6)	0.94(7)	3.33(1)	2.75(7)	121(5)	O(2)	(x – 1/2, 1/2 – y, z – 1/2)
C(6)–H(6)	0.94(7)	3.53(1)	2.63(8)	162(6)	F(1)	(x – 1/2, 1/2 – y, z + 1/2)
C(6)–H(6)	0.94(7)	3.40(1)	2.80(8)	122(6)	F(3)	(x – 1/2, 1/2 – y, z + 1/2)
C(7)–H(7A)	0.99(8)	3.53(1)	2.82(8)	129(5)	F(3)	(x – 1/2, 1/2 – y, z + 1/2)
C(5)–H(5)	0.96(7)	3.21(1)	2.47(7)	134(5)	F(2)	(–x, –y, 1 – z)
C(4)–H(4)	0.95(7)	3.69(1)	2.98(7)	133(5)	F(4)	(–x, –y, 1 – z)
C(3)–H(3)	0.91(7)	3.29(1)	2.87(7)	110(5)	O(8)	(1/2 – x, y – 1/2, 3/2 + z)
C(3)–H(3)	0.91(7)	3.26(1)	2.68(7)	123(5)	F(1)	(1/2 – x, y – 1/2, 3/2 + z)
C(4)–H(4)	0.95(7)	3.49(1)	2.81(7)	129(5)	F(3)	(1/2 – x, y – 1/2, 3/2 + z)
C(4)–H(4)	0.95(7)	3.63(1)	2.84(8)	142(5)	O(2)	(1/2 – x, y – 1/2, 3/2 + z)
C(3)–H(3)	0.91(7)	3.49(1)	2.78(7)	136(6)	F(4)	(x + 1/2, 1/2 – y, z + 1/2)
C(7)–H(7A)	0.99(8)	3.17(1)	2.50(8)	126(5)	O(8)	(–x, 1 – y, 2 – z)
C(7)–H(7A)	0.99(8)	3.06(1)	2.72(6)	101(4)	F(2)	(x, y, 1 + z)
C(7)–H(7B)	0.97(6)	3.15(1)	2.38(7)	136(5)	F(1)	(–x, 1 – y, 1 – z)

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

Также были усреднены и тепловые параметры атомов фтора аниона. Окончательные параметры уточнения: $R_p = 0.045$, $R_{wp} = 0.58$, $R_e = 0.026$, $\chi^2 = 4.69$, где $R_p = \sum |I_o - I_c| / \sum I_o$, $R_{wp} = \sum w |I_o - I_c| / \sum w I_o$, $R_e = \sum \sigma I_o / \sum I_o$; I_o – наблюдаемая интенсивность; I_c – расчетная интенсивность. Экспериментальный рентгеновский и разностный спектры представлены на рис. 1. Координаты атомов и их изотропные тепловые параметры приведены в табл. 2.

Пространственное расположение атомов в молекулах I и II и их нумерация показаны на рис. 2 и 3, полученных с использованием графического пакета программ PLUTON96 [23].

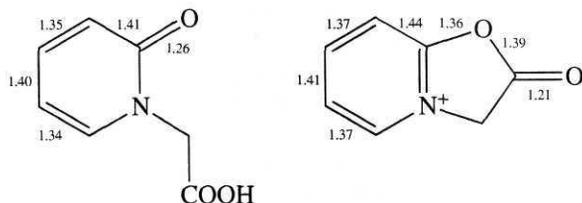
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами были структурно исследованы N-замещенные пиридоны-2, содержащие фенацильную [3] и пара-нитрофенацильную группы у атома азота [8]. Строение пиридинового фрагмента молекулы I аналогично строению исследованных ранее пиридонов. Атомы O(2) и C(7) лежат в плоскости гетероцикла. В пиридиновом фрагменте наблюдается чередование длин формально простых и двойных связей (рис. 2) с образованием квазидиенового структурного фрагмента C(3)=C(4)–C(5)=C(6). Торсионный угол C(2)–N(1)–C(7)–C(8) равен 77.2(2)°, что исключает образование внутримолекулярной водородной свя-

зи O(2)···N(82)–O(82). Аналогичная картина наблюдалась нами и в случае 1,2-дигидро-2-имино-1-карбоксиметилпиридина [5], где плоскости карбоксовой группы и пиридинового цикла составляли двугранный угол 80.81(5)°.

В кристаллической структуре I обнаружено существование сети межмолекулярных водородных связей, параметры которых приведены в табл. 3.

Гетероциклический катион II имеет планарное строение; наибольшее отклонение атомов от плоскости бицикла составляет 0.01 Å. Атом O(8) также лежит в этой плоскости. Интересно сопоставить структурные изменения при циклизации I → II. Как было отмечено выше, в молекуле I наблюдается отчетливое чередование длин связей в шестичленном цикле. В ходе циклизации длины связей в шестичленном фрагменте становятся менее контрастными (вследствие большей делокализации связей в катионе), хотя и сохраняют диеноподобную структуру. Вместе с тем карбонильный фрагмент аминогруппы теряет свою двосвязность при циклизации, что, возможно, указывает на значительную локализацию заряда на атоме азота в катионе.



Отмеченная структурная особенность строения катиона II свидетельствует о том, что ароматизации бицикла при его образовании из моноцикла не происходит. В строении кристаллической структуры II отмечена система межмолекулярных контактов с участием атомов водорода, кислорода и фтора (табл. 4). Расчеты этих контактов проведены с использованием программы PARST-95 [23]. Средняя длина связи В–F в тетраэдрическом анионе составляет 1.321(19) Å.

Авторы признательны профессору института химии Берлинского университета им. Гумбольдта Э. Кемницу за любезно предоставленную возможность проведения порошкового дифрактометрического эксперимента, а также выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку в оплате лицензии на пользование Кембриджским банком структурных данных (грант № 99-07-90133) и поддержку работ по синтезу (грант № 99-03-33076).

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. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Бабаев Е.В. и др. // Кристаллография. 1999. Т. 44. С. 1067.
6. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Бабаев Е.В. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. С. 108.
7. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Бабаев Е.В. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. С. 292.
8. Бабаев Е.В., Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Орлова И.А. // Химия гетероцикл. соединений. 1999. № 4. С. 542.
9. Zhukov S.G., Babaev E.V., Chernyshev V.V. et al. // Z. Kristallogr. 2000. B. 215. S. 306.
10. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Пасичниченко К.Ю., Бабаев Е.В. // Координац. химия. 2000. Т. 26. № 9. С. 714.
11. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Бабаев Е.В., Зонневельд Э. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 3. С. 435.
12. Рыбаков В.Б., Троянов С.И., Бабаев Е.В. и др. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 5. С. 843.
13. Allen F.H., Kennard O. // Chem. Design Automat. News. 1993. V. 8. № 1. P. 31.
14. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1989.
15. Farrugia L.J. WinGX98. X-Ray Crystallographic Programs for Windows. University of Glasgow, U.K., 1998.
16. Sheldrick G.M. SHELX97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, 1997.
17. Visser J.W. // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. P. 89.
18. Stewart J.J.P. MOPAC 6.0. QCPE Program № 455. Department of Chemistry. Bloomington: Indiana University. USA, 1990.
19. PCMODEL 7.0. Molecular Modelling Software for the Windows95/NT. Sarena Software. Bloomington. USA, 1999.
20. Chernyshev V.V., Schenk Y. // Z. Kristallogr. 1998. B. 213. S. 1.
21. Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 447.
22. Dollase W.A. // J. Appl. Cryst. 1986. V. 19. P. 267.
23. Spek A.L. PLUTON96. Molecular Graphics Program. Univ. of Utrecht. The Netherlands, 1996.
24. Nardelli M. // J. Appl. Cryst. 1995. V. 28. P. 659.