

УДК 539.27:544.18:547.556.93

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
БИС-ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗОНА 2,5-ДИФОРМИЛПИРРОЛА****Л.Д. Попов¹, С.И. Левченков², И.Н. Щербаков¹, М.А. Кискин³, Н.Е. Борисова⁴,
А.А. Цатурян¹, В.А. Коган¹**¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

E-mail: physchem@yandex.ru

²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Статья поступила 23 мая 2012 г.

Синтезирован и структурно охарактеризован бис-изоникотиноилгидразон 2,5-диформилпиррола, существующий в кристалле в виде тетрагидрата гидразонной таутомерной формы. В кристалле молекулы гидразона образуют бесконечную трехмерную сеть водородных связей. Соседние молекулы гидразона связаны межмолекулярными π -стекинговскими взаимодействиями. Выполнен квантово-химический расчет геометрии и полной энергии возможных таутомеров в вакууме и в водном растворе.

Ключевые слова: гидразоны, рентгеноструктурный анализ, водородная связь, теория функционала плотности.

Бис-гидразоны дикарбонильных соединений представляют интерес прежде всего благодаря их высокой комплексообразующей способности [1, 2], а также разнообразной биологической активности [3–5]. Ранее был синтезирован и изучен широкий ряд гидразонов 2-формилпиррола [6–9], в то время как данные о бис-гидразонах 2,5-диформилпиррола крайне немногочисленны [10]. В настоящей работе представлены данные рентгеноструктурного исследования и квантово-химического моделирования бис-изоникотиноилгидразона 2,6-диформилпиррола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бис-изоникотиноилгидразон 2,5-диформилпиррола (1) был синтезирован следующим образом. К раствору 0,002 моля 2,5-диформилпиррола [11] в 15 мл этанола добавляли 0,004 моля изоникотиноилгидразина и кипятили с обратным холодильником 3 ч. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ДМФА. Выход 65 %. $T_{пл} = 220$ °С. Монокристаллы для РСА получали кристаллизацией из смеси вода—ДМФА.

Элементный анализ: брутто-формула $C_{18}H_{15}N_7O_2$; вычислено (%): С 59,8, Н 4,18, N 27,1; найдено (%): С 59,1, Н 4,29, N 27,8.

ИК спектр (Varian Scimitar 1000 FT-IR, KBr, ν , cm^{-1}): 3457, 3209 (NH), 1646 (C=O), 1610, 1601 (C=N).

ЯМР 1H (Varian Unity 300, ДМСО- d_6 , δ , м.д., J , Гц): 6,64 (д, 2H, $J = 1,9$, $CH_{пиррол}$); 7,81 (д, 4H, $J = 5,8$, $CH_{пиридин}$); 8,37 (с, 2H, $CH_{азометиновый}$); 8,70 (д, 4H, $J = 5,8$, $CH_{пиридин}$); 11,80 (с, 2H, $NH_{гидразидный}$); 12,03 (с, 1H, $NH_{пиррольный}$).

Т а б л и ц а 1

Избранные межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град.) в структуре тетрагидрата соединения **1**

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
N(1)—C(1)	1,328(2)	N(4)—C(8)	1,365(2)	N(7)—C(16)	1,328(2)
N(1)—C(5)	1,333(2)	N(4)—C(11)	1,364(2)	N(7)—C(17)	1,331(2)
N(2)—N(3)	1,385(2)	N(5)—N(6)	1,376(2)	O(2)—C(6)	1,231(2)
N(2)—C(6)	1,336(2)	N(5)—C(12)	1,278(2)	O(2)—C(13)	1,228(2)
N(3)—C(7)	1,273(2)	N(6)—C(13)	1,342(2)		
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
C(2)—N(1)—C(5)	117,0(1)	N(3)—C(7)—C(8)	120,6(1)	O(2)—C(13)—C(14)	120,9(1)
N(2)—C(6)—C(3)	115,8(1)	N(4)—C(8)—C(7)	122,2(1)	N(5)—N(6)—C(13)	118,2(1)
N(2)—C(6)—O(1)	123,4(1)	C(8)—N(4)—C(11)	109,4(1)	N(6)—N(5)—C(12)	116,6(1)
O(1)—C(6)—C(3)	120,8(1)	C(16)—N(7)—C(17)	116,5(2)	N(5)—C(12)—C(11)	119,9(1)
N(3)—N(2)—C(6)	118,5(1)	N(6)—C(13)—C(14)	115,2(1)	N(4)—C(11)—C(12)	121,5(1)
N(2)—N(3)—C(7)	116,0(1)	N(6)—C(13)—O(2)	123,9(1)		

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Кристалл тетрагидрата гидразона **1** (CCDC 878531) желтого цвета и призматического габитуса размером 0,50×0,35×0,26 мм (C₁₈H₂₃N₇O₆, *M* = 433,43) моноклинный, пространственная группа *P*2₁/*c*, при *T* = 296 К: *a* = 10,234(2), *b* = 8,6712(17), *c* = 23,749(5) Å, β = 97,348(4)°, *V* = 2090,2(7) Å³, *Z* = 4, *d*_{выч} = 1,377 г/см³, *F*(000) = 912, μ = 0,106 мм⁻¹. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 14607 отражений (*R*_{int} = 0,0315) измерены на дифрактометре Bruker Apex II [12], оборудованном CCD-детектором (*T* = 296 К, MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование, θ_{max} = 28,87°). Поглощение рентгеновского излучения учтено полуэмпирически (*T*_{min}/*T*_{max} = 0,9489/0,9730) с помощью программы SADABS [13]. Структура определена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по *F*_{hkl}². Атомы водорода помещали в геометрически рассчитанные положения и уточняли с использованием модели наездника (*U*_{изо}(H) = 1,2*U*_{экви}(C) для всех групп). Окончательные факторы расходимости *R*₁ = 0,0455 и *wR*₂ = 0,1143 для 3515 независимых отражений с *I* > 2σ(*I*), *R*₁ = 0,0764 и *wR*₂ = 0,1288 для всех 5467 независимых отражений, 304 уточняемых параметра, GOOF = 1,037. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELX-97 [14]. Основные длины связей и углы в структуре соединения приведены в табл. 1.

Квантово-химические расчеты электронного и пространственного строения соединения **1** были проведены с помощью программы Gaussian'03 [15] в рамках теории функционала плотности (DFT). Применяли гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP [16] с обменной частью в форме, предложенной в работе Бекке [17], и корреляционной частью Ли—Янга—Парра [18]. В качестве базисного набора использовали валентно-расщепленный базис 6-311+G(*d*,*p*). Оптимизацию геометрии и расчет полной энергии в водном растворе проводили в рамках модели непрерывной поляризуемой среды (PCM) [19, 20] с использованием стандартных параметров, принятых в программе Gaussian'03. Для подготовки данных, презентационной графики, визуализации результатов расчетов использовали программу ChemCraft [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение **1** кристаллизуется из смеси вода—ДМФА в виде тетрагидрата гидразонной таутомерной формы. Молекула гидразона **1** неплоская (рис. 1); пиридиновые кольца

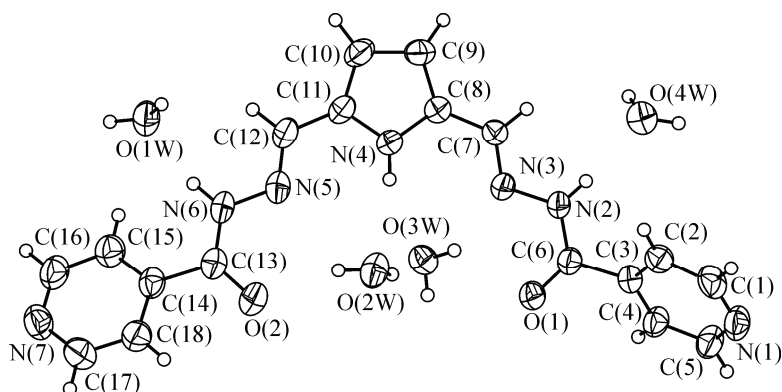


Рис. 1. Строение тетрагидрата гидразона **1** (эллипсоиды тепловых колебаний приведены с вероятностью 50 %)

C(5)C(4)C(3)C(2)C(1)N(1) и C(16)C(15)C(14)C(18)C(17)N(7) развернуты относительно плоскости пиррольного цикла на 57,42 и 30,21° соответственно.

В кристалле гидразонная таутомерная форма дополнительно стабилизирована за счет водородных связей атомов N(3) и O(1) с атомом H(3WA) и атомов N(5) и O(2) — с атомом H(2WA) соответственно (характеристики водородных связей приведены в табл. 2). Гидразонные атомы водорода H(6A) и H(2B) образуют водородные связи с атомами O(1W) и O(4W) соответственно. Атом H(3WB) связан с атомом O(1)ⁱ другой молекулы гидразона (i: $-x, -y, -z$), а атомы H(1WA) и H(4WA) — с пиридиновыми атомами азота N(1)ⁱⁱ (ii: $-1+x, 1/2-y, 1/2+z$) и N(7)ⁱⁱⁱ (iii: $1+x, 1/2-y, -1/2+z$), что приводит к формированию бесконечной трехмерной сети водородных связей, включающей различно ориентированные молекулы гидразона **1** (рис. 2). В кристалле между соседними молекулами комплексов наблюдаются также π -стекинг-взаимодействия; расстояния между среднеквадратичными плоскостями пиридиновых циклов C(5)C(4)C(3)C(2)C(1)N(1) двух соседних молекул равны 3,472 Å.

Поскольку таутомерные равновесия в молекулах гидразонов существенно влияют на их комплексообразующую способность [22, 23], был выполнен квантово-химический расчет гео-

Т а б л и ц а 2

Характеристики межмолекулярных водородных связей в кристалле тетрагидрата соединения **1**

D—H...A	D—H, Å	H...A, Å	D...A, Å	\angle DHA, град.
O(3W)—H(3WB)...O(1) ⁱ	0,863(14)	1,908(14)	2,7684(17)	175(2)
N(6)—H(6A)...O(1W)	0,861(1)	2,00(2)	2,7982(19)	154(2)
O(1W)—H(1WA)...N(1) ⁱⁱ	0,854(15)	1,968(16)	2,8127(19)	170(2)
O(4W)—H(4WA)...N(7) ⁱⁱⁱ	0,859(16)	2,022(16)	2,869(2)	168,4(16)
O(1W)—H(1WB)...O(2W) ⁱⁱⁱⁱ	0,858(14)	1,918(13)	2,7705(19)	171,8(18)
N(2)—H(2B)...O(4W)	0,861(1)	2,06(2)	2,8505(18)	152(2)
O(2W)—H(2WA)...O(2)	0,849(17)	2,133(18)	2,9511(18)	162(2)
O(2W)—H(2WA)...N(5)	0,849(17)	2,47(2)	3,0524(19)	127(2)
O(2W)—H(2WB)...O(3W)	0,858(10)	1,983(13)	2,8091(18)	161(2)
N(4)—H(4B)...O(2W)	0,860(1)	2,28(2)	3,1005(19)	159(2)
O(3W)—H(3WA)...O(1)	0,858(14)	2,297(15)	2,9751(17)	136,0(15)
O(3W)—H(3WA)...N(3)	0,858(14)	2,245(15)	3,0148(18)	149,3(17)
O(4W)—H(4WB)...O(3W) ⁱⁱⁱⁱ	0,842(16)	2,294(16)	3,0735(18)	154,0(17)

Кристаллографические положения: ⁱ $-x, -y, -z$; ⁱⁱ $-1+x, 1/2-y, 1/2+z$; ⁱⁱⁱ $1+x, 1/2-y, -1/2+z$; ⁱⁱⁱⁱ $-x, 1/2+y, 1/2-z$; ⁱⁱⁱⁱ $-x, 1-y, -z$.

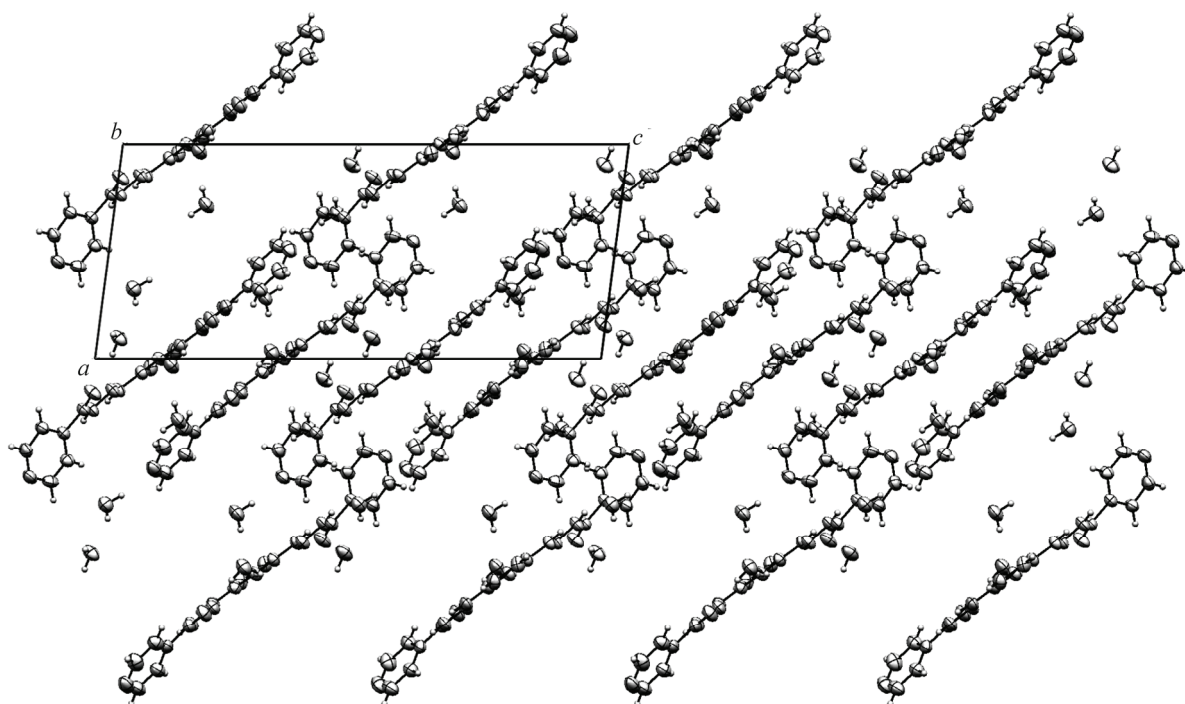


Рис. 2. Упаковка молекул в монокристалле гидразона **1** (вид вдоль кристаллографической оси *b*)

метрии и полной энергии основных таутомерных форм гидразона **1**: гидразонной **1a**, моно- и дважды енолизированных (α -оксиазинных) **1b** и **1c** (рис. 3).

В вакууме наиболее устойчива конформация таутомера **1a'**, полученная из формы **1a**, соответствующей строению молекулы по данным РСА, в результате разворота гидразонных фрагментов на 180° относительно связей N(2)—N(3) и N(5)—N(6) (рис. 4). Полная энергия последней при этом очень близка к энергии обеих α -оксиазинных форм, стабилизированных за счет образования внутримолекулярных водородных связей и наличия протяженной цепи сопряженных связей [24].

В водном растворе наиболее устойчива конформация таутомера **1a**, соответствующая строению молекулы по данным РСА; α -оксиазинные формы **1b** и **1c** дестабилизированы относительно нее на 7,65 и 7,01 ккал/моль соответственно, а имеющая меньший дипольный момент, чем **1a**, гидразонная форма **1a'** — на 7,08 ккал/моль. Таким образом, гидразонная таутомерная форма в любом случае оказывается более устойчивой, чем α -оксиазинные таутомеры.

Оптимизированная геометрия гидразонной формы **1a** как в вакууме, так и в водном растворе весьма близка к структуре в кристалле. Некоторые отличия имеют место лишь для длин связей в гидразонном фрагменте, что обусловлено перераспределением электронной плотности в результате образования водородных связей. Пиридиновые кольца развернуты относительно плоскости пиррольного цикла на $35,88$ и $38,48^\circ$ в вакууме и в воде соответственно. Енолизация

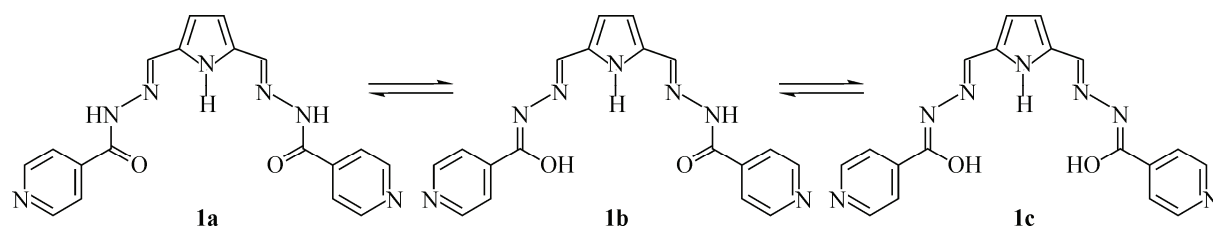


Рис. 3. Таутомерные формы бис-гидразона **1**

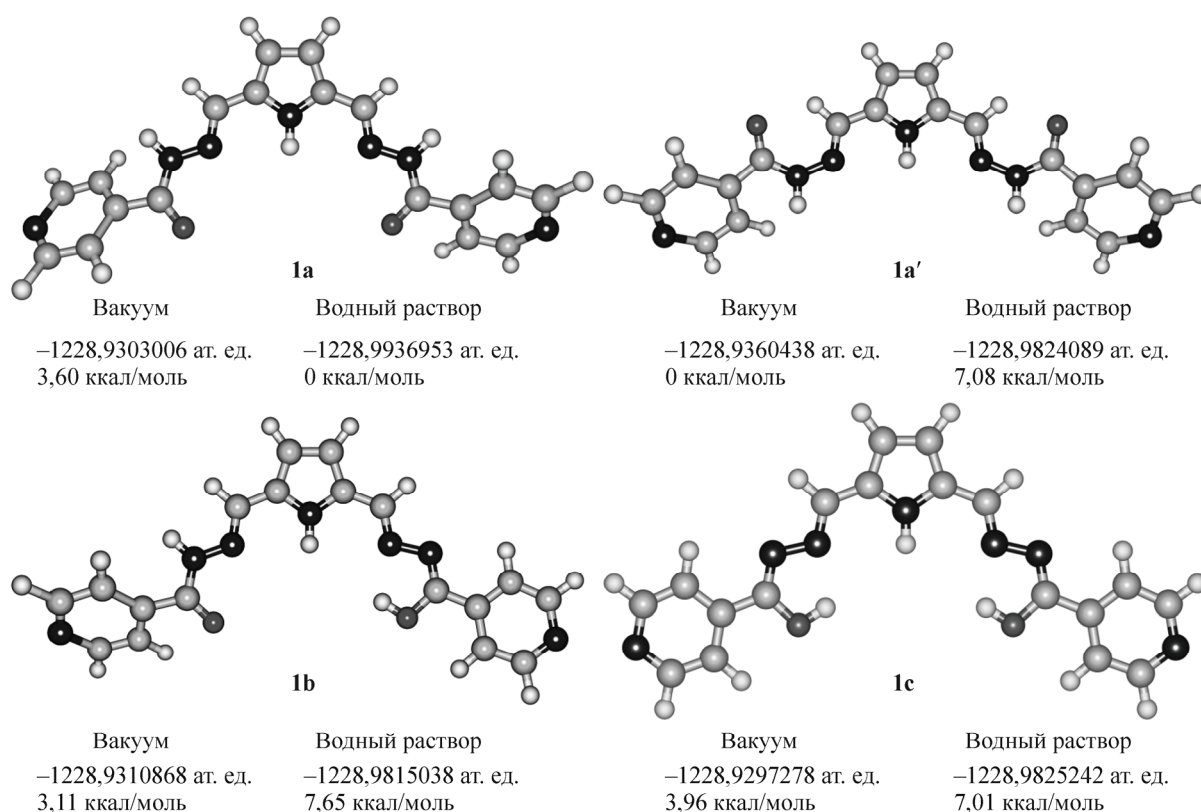


Рис. 4. Молекулярное строение (в вакууме), полная энергия (ат. ед., хартри) и относительная устойчивость (ккал/моль) таутомерных форм гидразона **1** в вакууме и в водном растворе

гидразонного фрагмента приводит к тому, что пиридиновое кольцо становится копланарным пиррольному, вследствие чего молекула дважды енолизированного таутомера **1c** является практически плоской.

Для интерпретации ИК-спектра бис-гидразона **1** был проведен расчет фундаментальных колебаний молекулы таутомера **1a**. При расчете колебательных спектров для фундаментальных частот колебаний использовали множитель 0,9679, рекомендованный в работе [25] для базиса

Т а б л и ц а 3

Рассчитанный (для таутомера **1a'**) и экспериментальный ИК спектр соединения **1**

Тип колебаний	Эксперимент*, ν , см^{-1}	Расчет	
		ν , см^{-1}	Интенсивность
$\nu(\text{NH})$ пиррольн.	3457 ср	3499	67
$\nu(\text{NH})$ гидразон.	3209 сл	3394	10
$\nu(\text{CH})$ аром.	3080—3050 сл	3075, 3050	11, 29
$\nu(\text{CH})$ азометин.	2961 сл	2944	18
$\nu(\text{C}=\text{O})+\delta(\text{NH})$ ("амид-1")	1646 с	1710	531
$\nu(\text{C}=\text{N})$ азометин.	1610 с	1614, 602	101, 36
$\nu(\text{C}=\text{N})+\nu(\text{C}=\text{C})$ гетероцикл.	1601 с, 1580 с	1578, 1539	62, 92

* Для обозначения экспериментальных интенсивностей полос используются сокращения: с — сильная; ср — средняя; сл — слабая.

6-311+G(*d,p*). Отнесение колебаний, вычисленные и экспериментальные частоты колебаний приведены в табл. 3.

Таким образом, впервые выполнено рентгеноструктурное исследование *бис*-гидразона 2,5-диформилпиirroла и квантово-химическое моделирование его таутомерных форм, результаты которого сопоставлены с данными РСА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов Л.Д., Морозов А.Н., Щербаков И.Н. и др. // Успехи химии. – 2009. – **78**, № 7. – С. 697 [англ.: Popov L.D., Morozov A.N., Shcherbakov I.N. et al. // Russ. Chem. Rev. – 2009. – **78**, N 7. – P. 642].
2. Stadler A.M., Harrowfield J. // Inorg. Chim Acta. – 2009. – **362**, N 12. – P. 4298.
3. Pandeya S.N., Dimmock J.R. // Pharmazie. – 1993. – **48**, N 9. – P. 659.
4. Rollas S., Küçükgülzel Ş.G. // Molecules. – 2007. – **12**, N 8. – P. 1910.
5. Коган В.А., Левченко С.И., Попов Л.Д., Щербаков И.Н. // Росс. хим. журн. – 2009. – **53**, № 1. – С. 86 [англ.: Kogan V.A., Levchenkov S.I., Popov L.D., Shcherbakov I.N. // Russ. J. Gen. Chem. – 2009. – **79**, N 1. – P. 2767].
6. Ianelli S., Nardelli M., Pelizzi C. // Gazz. Chim. Ital. – 1985. – **115**. – P. 375.
7. Alonso R., Bermejo E., Carballo R. et al. // J. Mol. Struct. – 2002. – **606**, N 1-3. – P. 155.
8. Сафоклов Б.Б., Атовмян Е.Г., Никонова Л.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. – **51**, № 12. – С. 2065. [англ.: Safoklov B.B., Atovmyan E.G., Nikonova L.A. et al. // Russ. Chem. Bull. – 2002. – **51**, N 12. – P. 2224].
9. Wardell S.M.S.V., De Souza M.V.N., Wardell J.L. et al. // Acta Crystallogr. – 2006. – **C62**, N 1. – P. o47 – o49.
10. Vacchi A., Bonardi A., Carcelli M. et al. // J. Inorg. Biochem. – 1998. – **69**, N 1-2. – P. 101.
11. Книжников В.А., Борисова Н.Е., Юрашевич Н.Я. и др. // Журн. орган. химии. – 2007. – **43**, № 6. – С. 858 [англ.: Knizhnikov V.A., Borisova N.E., Yurashevich N.Ya. et al. // Russ. J. Org. Chem. – 2007. – **43**, N 6. – P. 855].
12. Bruker APEX2 Software Package, Bruker AXS, Madison, 2005.
13. Sheldrick G.M. SADABS, Program for Scanning and Correction of Area Detector Data, Göttingen University, Göttingen, Germany, 2004.
14. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. – 2008. – **64**, N 1. – P. 112.
15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
16. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. // J. Phys. Chem. – 1994. – **98**, N 45. – P. 11623.
17. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**, N 7. – P. 5648.
18. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**, N 2. – P. 785.
19. Miertus S., Scrocco E., Tomasi J. // Chem. Phys. – 1981. – **55**, N 1. – P. 117.
20. Cammi R., Tomasi J. // J. Comput. Chem. – 1995. – **16**, N 12. – P. 1449.
21. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft version 1.6 (build 338): <http://www.chemcraftprog.com>.
22. Shoukry A.A., Shoukry M.M. // Spectrochim. Acta. A. – 2008. – **70**, N 3. – P. 686.
23. Попов Л.Д., Аскалепова О.И., Левченко С.И., Коган В.А. // Журн. неорганической химии. – 2007. – **52**, № 4. – С. 686 [англ.: Popov L.D., Askalepova O.I., Levchenkov S.I., Kogan V.A. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2007. – **52**, N 4. – P. 626].
24. Слизнев В.В., Гуричев Г.В. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 1. – С. 22 [англ.: Sliznev V.V., Gurichev G.V. // J. Struct. Chem. – 2011. – **52**, N 1. – P. 16].
25. Anderson M.P., Uvdal P. // J. Phys. Chem. A. – 2005. – **109**, N 12. – P. 2937.