

УДК 539.192:547.821.2:547.821.411.2:412.6

**КОНФОРМАЦИОННЫЙ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ТРИБРОМИДА
БИС(4-ХЛОРХИНОЛИН-N-ОКСИД)ВОДОРОДА****В.В. Романов¹, Я.П. Нижник², А.Д. Фофанов¹**¹Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия²Корпорация Vioo Scientific, Остин, Техас, США

Статья поступила 19 декабря 2013 г.

С доработки — 25 августа 2014 г.

Проведен рентгеноструктурный и конформационный анализ трибромида бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода. Используя программу AVINUT, методом DFT были найдены две конформации, соответствующие минимумам на энергетической кривой. Модель одного из конформеров в целом соответствует структуре, экспериментально определенной для этого соединения методом рентгеноструктурного анализа. Структура со значением двугранного угла (хинолин — N—O—H), близким к 90°, в обоих случаях является наиболее выгодной, что объясняется с позиций теории резонанса и стерическими факторами. Сделан вывод о том, что атомы кислорода в комплексе находится в состоянии sp^3 -гибридизации, а sp^2 -гибридное состояние атома кислорода в данном случае невозможно вследствие стерических факторов.

Ключевые слова: конформация, конформер, N-оксид, гибридизация, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

В данной статье нами предложено использовать конформационный анализ солей гетероароматических N-оксидов для оценки возможности реализации sp^2 -гибризованного состояния атома кислорода в этих соединениях.

Гетероароматические N-оксиды содержат атом кислорода, связанный семиполярной связью с эндоциклическим атомом азота ароматического гетероцикла. В силу особенностей электронного строения таких молекул, группа N—O может проявлять как электронодонорные, так и электроноакцепторные свойства в зависимости от строения [1, 2], что можно показать на примере мезомерных структур простейшего N-оксида — N-оксида пиридина (рис. 1).

Недавно было показано, что скорости реакций, протекающих по S_N -механизму, в ряду гетероароматических N-оксидов значительно увеличиваются при комплексообразовании N-оксидов с кислотами Льюиса и Брэнстеда—Лоури [3—6], при этом атом кислорода N-оксидной группы служит донорным центром. Было высказано предположение [7, 8], что в различных молекулярных комплексах гетероароматических N-оксидов атом кислорода может находиться либо в состоянии sp^3 -гибридизации (см. рис. 1: структура 1; рис. 2, А), либо в состоянии sp^2 -гибридизации (см. рис. 1: структура 2; рис. 2, Б).

Для проверки этой гипотезы необходимо провести анализ энергии различных конформаций аддуктов, поскольку то или иное строение аддукта может быть связано исключительно со стерическими факторами, а не с типом гибридизации атома кислорода (sp^2 и sp^3). Учитывая возможность свободного вращения относительно одинарной связи N—O в структуре с sp^3 -гибридованным атомом кислорода, для оценки энергии структуры Б с точки зрения стерических

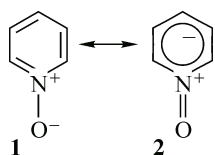


Рис. 1. Мезомерные структуры N-оксида пиридина

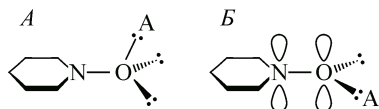


Рис. 2. Структура аддуктов N-оксида пиридина с атомом кислорода в состоянии sp^3 - (А) и sp^2 -гибридизации (Б)

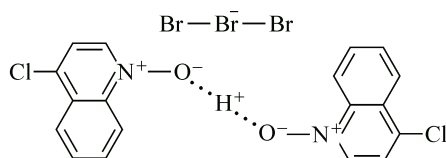


Рис. 3. Структурная формула трибромид бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода

Таким образом, в кристаллической решетке анион должен полностью находиться во внешней координационной сфере комплекса и не влиять существенно на структуру катиона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез трибромид бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода. Трибромид бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода был синтезирован из N-оксида 4-хлорхинолина (1), который, в свою очередь, был получен из хинолина (см. рис. 4). Коричневые кристаллы соли (5) образуются после добавления брома к раствору N-оксида 4-хлорхинолина в ацетонитриле (см. Экспериментальную часть).

Реакция образования продукта из N-оксида 4-хлорхинолина и молекулярного брома, по всей видимости, идет в три стадии: 1) образование молекулярного комплекса N-оксида с бро-

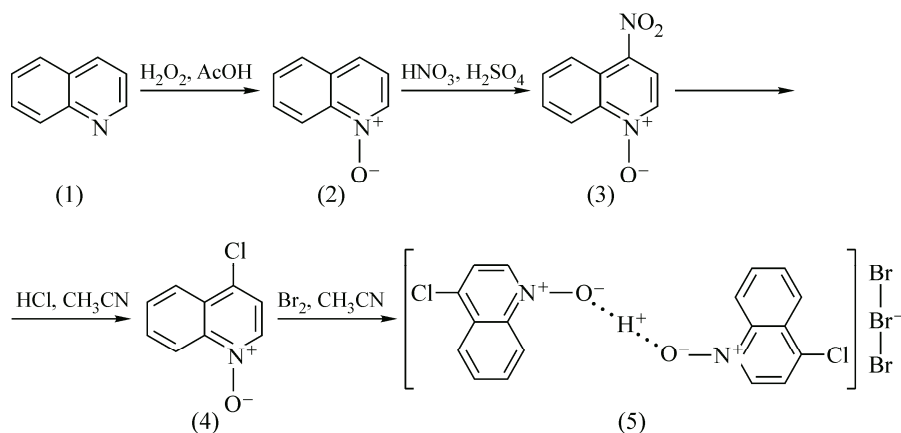


Рис. 4. Синтез трибромид бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода

факторов, возможно использовать структуру А, которая наиболее часто встречается в этих аддуктах в твердом виде: для этого необходимо построить зависимость энергии аддукта от двугранного угла между плоскостью ароматического кольца и плоскостью N—О—А (А — кислота Льюиса или Брэнстеда—Лоури). Если энергия структуры, соответствующей структуре Б, будет отвечать максимуму на энергетической зависимости, то возможность существования комплексов N-оксидов с sp^2 -гибридизованным атомом кислорода можно поставить под сомнение.

В этой работе нами для изучения обозначенной выше структурной особенности была выбрана семисоль N-оксида 4-хлорхинолина, поскольку, согласно работе [7], именно слабое взаимодействие между атомом кислорода в N-оксида и кислотным центром должно благоприятствовать sp^2 -гибридизованному атому кислорода. Кроме того, симметричная структура лиганд \cdots H $^+$ \cdots лиганд значительно облегчает расчет энергетической зависимости, а малоосновный анион Br $_3^-$ в случае полученной нами семисоли (рис. 3 и 4) не должен значительно взаимодействовать со слабой кислотой Брэнстеда — катионом бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода, в котором положительный заряд существенно распределен между двумя лигандами;

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические параметры трибромида бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода

Брутто-формула	$C_{18}H_{13}N_2O_2Cl_2Br_3$
M_r	599,93
Длина волны рентгеновского излучения, Å	0,71073
T , К	173(2)
Кристаллическая система	Триклинная
Пространственная группа	$P-1$
a, b, c , Å	7,055(6), 7,877(7), 10,299(8)
α, β, γ , град.	94,23(3), 100,02(4), 114,04(2)
V , Å ³	508,0(7)
Z	1
R -фактор, %	3,52

мом в растворе [10]; 2) образование трибромида бис(4-хлорхинолин-N-оксид)брома [11]; 3) превращение трибромида бис(4-хлорхинолин-N-оксид)брома в трибромид бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода.

По всей видимости, в последнем случае происходит окислительно-восстановительная реакция с участием растворителя, в ходе которой при наличии избытка брома образуется трибромид водорода — HBr_3 . Аналогичная ситуация образования солей трибромидов водорода встречается в литературе нередко [11, 12].

Рентгеноструктурный анализ трибромида бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода. Основные кристаллографические параметры представлены в табл. 1, ORTEP структура катиона бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода и упаковка ионов в кристалле изображены на рис. 5.

Длины связей, валентные и торсионные углы (табл. 2) в молекуле трибромида бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода не отличаются существенно от описанных в литературе аналогичных структур. Двугранный угол между плоскостями, проведенными через атомы хинолинового кольца и через атомы $N-O \cdots H \cdots O-N$, составляет $87,5^\circ$, что, очевидно, указывает на sp^3 -гибридное состояние атома кислорода группы $N \rightarrow O$ (см. рис. 2, А).

Квантово-механическое моделирование конформационных переходов в ионе бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода. Для построения потенциальной кривой (рис. 6) нами прово-

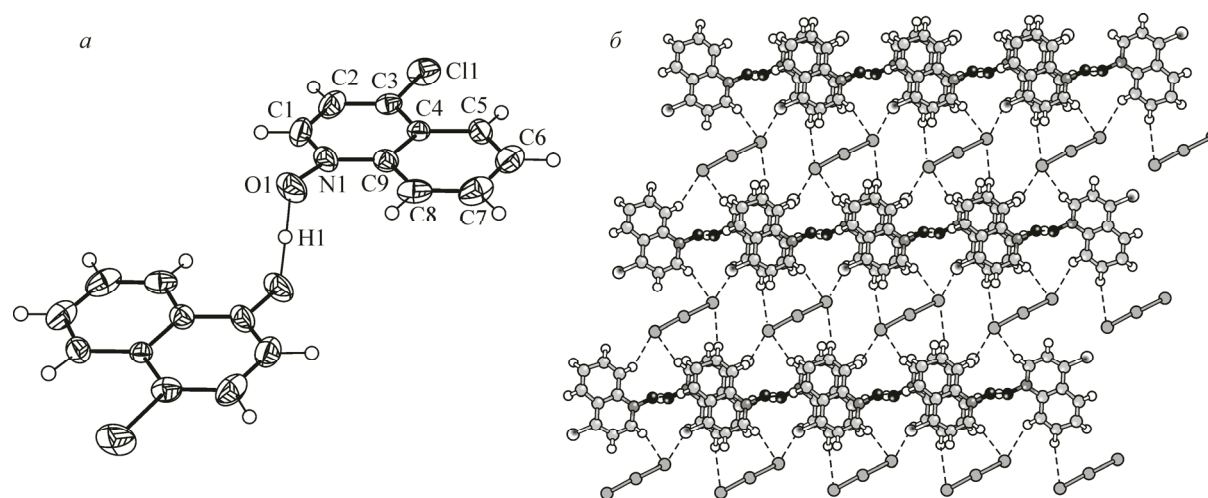


Рис. 5. Структура катиона бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода (а), упаковка ионов в кристаллической решетке соли вдоль оси b (б)

Некоторые значения межатомных расстояний и валентных углов
в трибромиде бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода по данным РСА

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Br1—Br2	2,5445(16)	N1—O1	1,360(3)	Br1—Br2—Br3	180,000(18)	O1—N1—C9	119,0(3)
Br2—Br3	2,5445(16)	O1—H1	1,216(2)	C1—N1—O1	118,9(3)	N1—O1—H1	109,45(19)
C11—C3	1,722(3)			C1—N1—C9	122,1(2)		

дился поворот одной из хинолиновых плоскостей вокруг связи N→O с шагом 1° . Условно было принято, что значение угла поворота, равное нулю, соответствует параллельному расположению плоскостей, такому, как показано на рис. 5, а (плоскости параллельны и "отдалены"). При повороте верхней хинолиновой плоскости по часовой стрелке (если смотреть от O₁ к N₁) на угол 90° , хинолиновые плоскости будут располагаться перпендикулярно по отношению друг к другу и "сближены"; при повороте на 180° они будут располагаться параллельно и будут "сближены"; при 270° они перпендикулярны и "отдалены".

Полученная энергетическая зависимость приведена на рис. 6. Из зависимости видно, что наименее выгодной является конформация, в которой плоскости взаимно перпендикулярны и "сближены" (двугранный угол 90°). Именно для этой конформации характерно сближение атома кислорода второго лиганда и одного из атомов водорода первого лиганда, сопровождающееся значительным повышением энергии (129 кДж/моль). При двугранном угле 270° приближенными друг к другу оказываются атом кислорода второго лиганда и атом водорода при атоме углерода C1, что вызывает относительно небольшое повышение энергии (11,3 кДж/моль). Таким образом, на графике есть два минимума — при 0° и при 180° , что соответствует антипараллельному ($\uparrow\downarrow$ — как в случае структуры, определенной методом РСА) и параллельному расположению хинолиновых колец ($\uparrow\uparrow$) и, следовательно, при определенных условиях возможно существование метастабильного конформационного полиморфа с параллельным ($\uparrow\uparrow$) расположением хинолиновых колец.

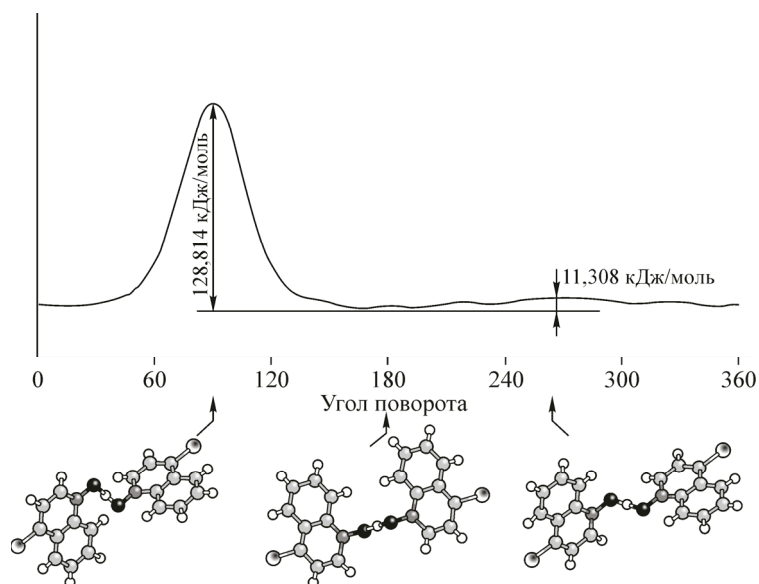


Рис. 6. Зависимость энергии иона бис(4-хлорхинолин-N-оксид)водорода от угла поворота одной из хлорхинолиновых плоскостей вокруг соответствующей связи N→O

Очевидно, что атом кислорода в лиганде (4-хлорхиолин N-оксид) находится в состоянии sp^3 -гибридизации, поскольку найденный экспериментально и полученный в расчетах двугранный угол между плоскостью хиолинового кольца и плоскостью фрагмента $N-O\cdots H\cdots O-N$ составляет около 90° (соответствует углу 0° на графике рис. 6). В случае sp^2 -гибридного состояния атома кислорода данный двугранный угол должен быть равным 0° (соответствует углам 90° и 270° , рис. 6). Однако, если предположить возможность реализации sp^2 -гибридного состояния атома кислорода в данном комплексе, то очевидно, что геометрические параметры такого комплекса будут соответствовать максимумам на энергетической зависимости. Поэтому мы не исключаем того, что sp^2 -гибридное состояние атома кислорода группы $N\rightarrow O$ в достаточно прочных комплексах вообще не встречается, а $O(sp^2)$ -геометрия таких комплексов (двугранный угол пиридин — $N-O-A$ равный 0° ; A — кислотный центр кислоты Брэнстеда—Лоури или Льюиса) может быть характерна для соединений со слабым орбитальным взаимодействием или для аддуктов с низким барьером вращения относительно связи $N\rightarrow O$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и характеристика соединений. N-оксиды хиолина (дигидрат) [9], 4-нитрохиолина [9], 4-хлорхиолина [4, 9] синтезировали по известным методикам в соответствии со схемой на рис. 4.

Синтез трибромид бис(4-хлорхиолин-N-оксид)водорода. К раствору 144 мг (0,8 ммоль) N-оксида 4-хлорхиолина в 1 мл абсолютного ацетонитрила добавили 0,05 мл (≈ 1 ммоль) брома. Раствор выдерживали 1 ч при комнатной температуре и 2 суток при $-20^\circ C$. Образующиеся желто-оранжевые кристаллы промывали ацетонитрилом, эфиром и сушили на воздухе. Выход: 143 мг (59 %). $T_{пл}$ 144—145 $^\circ C$.

Монокристалльный РСА. Кристаллическая структура трибромида бис(4-хлорхиолин-N-оксид)водорода была определена методом монокристалльного РСА на дифрактометре Bruker SMART Apex, снабженным CCD-детектором (излучение MoK_α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Структура была решена прямым методом, затем все характеристики были уточнены методом наименьших квадратов [13—15]. Рисунки структур были выполнены в программе ORTEP-3 [16] и Mercury 3.0.

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 973663, откуда может быть получен по запросу на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Методика квантово-механического расчета. Расчеты энергий конформаций были выполнены в программе ABINIT, использующей метод функционала плотности [17]. Расчет выполнен в приближении локальной плотности, с использованием ТМ псевдопотенциалов (Troullier, Martins) и базиса плоских волн. Дополнительно к ABINIT нами была написана утилита, осуществляющая варьирование конформационных параметров молекулы по заданным правилам и генерирующая входные данные для ABINIT (соответствующие каждой отдельной конформации).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе данных монокристалльного РСА и квантово-механических расчетов энергии конформаций трибромида бис(4-хлорхиолин-N-оксид)водорода нами сделан вывод о sp^3 -гибридном состоянии атома кислорода в данном случае. Высказано предположение, что sp^2 -гибридное состояние атома кислорода группы $N\rightarrow O$ в достаточно прочных комплексах вообще не встречается.

Авторы благодарят J.J. Lu (University of Houston) за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа, Robert Welch Foundation за финансовую поддержку и рецензентов за дельные замечания и советы по улучшению статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Albini A., Pietra S.* Heterocyclic N-Oxides. — Boca Raton, Ann Arbor, Boston: CRC Press, 1991.
2. *Ochiai E.* Aromatic Amine Oxides. — Amsterdam: Elsevier, 1967.
3. *Андреев В.П., Нижник Я.П.* // Журн. орган. химии. — 2001. — **37**, № 1. — С. 148.
4. *Андреев В.П., Рыжаков А.В., Калистратова Е.Г.* // Химия гетероцикл. соед. — 1996. — № 4. — С. 516.
5. *Рыжаков А.В., Ватиров В.В., Родина Л.Л.* // Журн. орган. химии. — 1991. — **27**, № 5. — С. 955.
6. *Рыжаков А.В., Родина Л.Л.* // Журн. орган. химии. — 1994. — **30**, № 9. — С. 1417.
7. *Андреев В.П., Ватиров В.В., Нижник Я.П., Алешина Л.Л., Семенова Т.А.* // Журн. общ. химии. — 2008. — **78**, № 5. — С. 830.
8. *Андреев В.П., Нижник Я.П.* // Координац. химия. — 2007. — **33**, № 9. — С. 703.
9. *Ochiai E.* // J. Org. Chem. — 1953. — **18**, N 5. — P. 534.
10. *Beggiato G., Aloisi G.G., Mazzucato U.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans I. — 1974. — N 4. — P. 628.
11. *Каниболоцкий А.Л., Михайлов А.В., Савелова А.В.* // Журн. орган. химии. — 1994. — **30**, № 7. — P. 1113.
12. *Бураков Н.И., Каниболоцкий А.Л., Осиченко Г.Ю. и др.* // Журн. орган. химии. — 2001. — **37**, № 9. — С. 1210.
13. *Sheldrick G.M.* SADABS, Program for Siemens Area Detector Absorption Correction; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1996.
14. *Sheldrick G.M.* SHELX-97, release 97-2. — Germany, University of Goettingen, 1998.
15. SAINT, Program for Area Detector Absorption Correction; Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc.: Madison, WI, 1994—1996.
16. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Crystallogr. — 1997. — **30**. — P. 565.
17. *Koch W., Holthausen M.* / A Chemist's Guide to Density Functional Theory. — Wiley-VCH Verlag, 2-nd ed., 2001.