

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.341:548.737

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА  
5-[(ТРИФЕНИЛФОСФОРАНИЛИДЕН)ГИДРАЗОНО]-ЭКЗО-3-АЗАТРИЦИКЛО[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]ДЕКАН-4-ОНАЮ.Р. Галина<sup>1</sup>, А.Н. Лобов<sup>1</sup>, Р.М. Султанова<sup>1</sup>, Л.В. Спирихин<sup>1</sup>,  
В.А. Докичев<sup>1</sup>, К.Ю. Супоницкий<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа

E-mail: dokichev@anrb.ru

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Статья поступила 24 февраля 2012 г.

Определена молекулярная структура 5-[(трифенилфосфоранилиден)гидразон]-экзо-3-азатрицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декан-4-она. Соединение C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>OP кристаллизуется в пространственной группе *P*-1:  $a = 9,2163(9)$ ,  $b = 11,1102(11)$ ,  $c = 11,9397(12)$  Å,  $\alpha = 74,284(2)$ ,  $\beta = 78,532(2)$ ,  $\gamma = 72,004(2)^\circ$ .

**Ключевые слова:** 5-диазо-экзо-3-азатрицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декан-4-он, фосфазины, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

Аддукты фосфорорганических соединений с диазосоединениями — фосфазины используются для идентификации нестабильных диазосоединений и получения органических веществ различного строения [1—4]. В настоящем сообщении излагаются результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) неизвестного ранее фосфазина — 5-[(трифенилфосфоранилиден)гидразон]-экзо-3-азатрицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декан-4-она **1**. Данные РСА соединения **1** имеют значение, так как фосфазины, содержащие экзо-3-азатрицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декан-4-оновую структуру, ранее не были структурно изучены и представляют интерес в плане установления строения пирролидинового фрагмента и его влияния на кристаллическую структуру. Например, в работе [5] показано, что циклопентаденилиденный заместитель в отличие от алифатического алкилиденного [6] дает сопряженную систему Ph $\cdots$ P $\cdots$ N $\cdots$ N $\cdots$ C, приводящую к существенному уменьшению длины связи N—N (1,366 Å).

**Экспериментальная часть.** Получение 5-[(трифенилфосфоранилиден)гидразон]-экзо-3-азатрицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декан-4-она **1**. К раствору 0,34 г (2 ммоль) 5-диазо-экзо-3-азатрицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декан-4-она в 200 мл эфира добавляли раствор 0,52 г (2 ммоль) трифенилфосфина в 2 мл эфира и оставляли на 10 суток в темном месте. Выпавший светло-желтый осадок отфильтровывали и промывали небольшим количеством эфира. Выход: 0,36 г (41 %).  $T_{пл}$  204 °С.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц: 1,06 (дтт, 1H, <sup>2</sup> $J$  10,8, <sup>3</sup> $J$  2,8, <sup>4</sup> $J$  1,5, H<sub>anti</sub>-10); 1,15, 1,40 (оба м, по 1H, H<sub>endo</sub>-9, H<sub>endo</sub>-8); 1,49 (дтт, 1H, <sup>2</sup> $J$  10,8, <sup>3</sup> $J$  3,9, <sup>4</sup> $J$  1,9, H<sub>syn</sub>-10); 1,56, 1,58 (оба м, по 1H, H<sub>exo</sub>-8, H<sub>exo</sub>-9); 2,19 (ддд, 1H, <sup>3</sup> $J$  3,9, <sup>3</sup> $J$  2,8, <sup>3</sup> $J$  2,3, <sup>4</sup> $J$  0,7, H-1); 3,07 (ддд, 1H, <sup>3</sup> $J$  3,9, <sup>3</sup> $J$  2,8, <sup>3</sup> $J$  2,1, <sup>4</sup> $J$  0,7, H-7); 3,21 (ддд, 1H, <sup>3</sup> $J$  6,8, <sup>4</sup> $J$  1,5, <sup>4</sup> $J$  0,7, H-6); 3,50 (ддд, 1H, <sup>3</sup> $J$  6,8, <sup>4</sup> $J$  1,5, <sup>3</sup> $J$  1,0, H-2); 6,19 (уш.с, 1H, H-3); 7,46 (тд, 6H, H<sub>m</sub>, <sup>3</sup> $J$  7,6, <sup>4</sup> $J$ <sub>HP</sub> 2,9); 7,55 (тд, 3H, H<sub>p</sub>, <sup>3</sup> $J$  7,6, <sup>4</sup> $J$  1,5); 7,69 (ддд, 6H, H<sub>o</sub>, <sup>3</sup> $J$ <sub>HP</sub> 11,3, <sup>3</sup> $J$  7,6, <sup>4</sup> $J$  1,5).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 24,91 (C9); 28,37 (C8); 31,90 (C10); 36,97 (C7); 42,20 (C1); 45,73 (C6); 57,69 (C2); 128,65 (д, C<sub>m</sub>, <sup>3</sup> $J$ <sub>CP</sub> 12,6); 128,96 (д, C<sub>i</sub>, <sup>1</sup> $J$ <sub>CP</sub> 93,1); 132,06 (д, C<sub>p</sub>, <sup>4</sup> $J$ <sub>CP</sub> 2,7); 133,36 (д, C<sub>o</sub>, <sup>2</sup> $J$ <sub>CP</sub> 8,3); 150,49 (д, C5,  $J$  42,69); 170,22 (C4).

Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $-250,06$  (NH).

Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.):  $17,72$ .

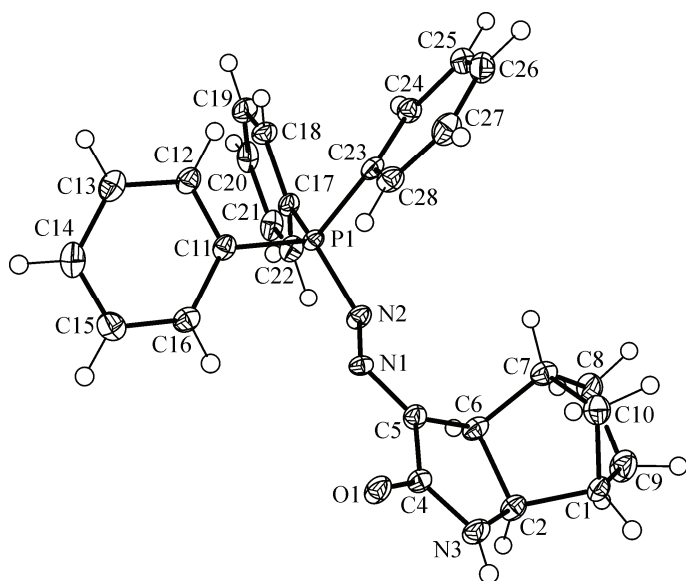
Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  и  $^{31}\text{P}$  получены на спектрометре Bruker Avance III (500, 126, 51 и 202 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$  (0,05 %) — внутренний стандарт для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Растворы 10 %  $\text{MeNO}_2$  в  $\text{CDCl}_3$  и 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в  $\text{D}_2\text{O}$  — внешние стандарты для спектров ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\delta_{\text{N}} = 0$  м.д.) и ЯМР  $^{31}\text{P}$  соответственно. Рентгеноструктурное исследование провели на дифрактометре Bruker SMART APEX2 CCD.

**Рентгеноструктурный анализ соединения 1.** Светло-желтые кристаллы  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{OP}$  ( $M = 439,48$ ) при 100 К триклинные,  $a = 9,2163(9)$ ,  $b = 11,1102(11)$ ,  $c = 11,9397(12)$  Å,  $\alpha = 74,284(2)$ ,  $\beta = 78,532(2)$ ,  $\gamma = 72,004(2)^\circ$ ,  $V = 1110,40(19)$  Å $^3$ , пространственная группа  $P-1$ ,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,314$  г/см $^3$ . Экспериментальный набор 12071 отражения получен на дифрактометре Bruker SMART APEX2 CCD при 100 К ( $\lambda\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\theta_{\text{max}} = 28^\circ$ ) с монокристалла размером  $0,23 \times 0,19 \times 0,12$  мм. Обработку исходного массива измеренных интенсивностей проводили по программам SAINT и SADABS, включенных в программный комплекс APEX2 [7]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по  $F^2$ . При уточнении использовали 5287 независимых отражений. Сходимость уточнения по всем независимым отражениям  $wR_2 = 0,1136$  ( $R_1 = 0,0490$  по 3873 отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ ). Все расчеты проводили с использованием программного комплекса SHELXTL [8]. CIF-файл, содержащий полную кристаллографическую информацию по исследованной структуре, депонирован в Кембриджскую базу структурных данных ([http://ccdc.cam.ac.uk/service/structure\\_deposit](http://ccdc.cam.ac.uk/service/structure_deposit)) под номером CCDC 856302.

**Результаты и их обсуждение.** Общий вид молекулы **1** представлен на рисунке. Торсионные углы  $-160,18(14)^\circ$  для  $\text{C}(5)\text{—N}(1)\text{—N}(2)\text{—P}(1)$  и  $-160,93(12)^\circ$  для  $\text{C}(17)\text{—P}(1)\text{—N}(2)\text{—N}(1)$  подтверждают *s*-трансoidную (*E*) конфигурацию  $\text{C}(5)=\text{N}(1)\text{—N}(2)=\text{P}(1)$  фрагмента фосфамина **1**. Лактамный цикл имеет практически плоское строение, что позволяет предполагать, что неподеленная пара электронов амидного атома азота находится в сопряжении с системой сопряженных связей  $\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{N}\cdots\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{O}$ . В соединении **1** значения длин связей  $\text{N}(1)\text{—N}(2)$  ( $1,394(2)$  Å),  $\text{P}(1)=\text{N}(2)$  ( $1,609(2)$  Å) и  $\text{N}(1)=\text{C}(5)$  ( $1,282(2)$  Å) практически совпадают со средними значениями аналогичных связей для фосфаминов, приведенных в КБСД (FIZZUJ, KUNKAZ, KUNKIN, KUNKED, OKAVES, UCOMIJ, YAXXOK).

В кристалле, согласно данным PCA, молекулы образуют centrosymmetric димеры за счет водородной связи  $\text{N}(3)\text{—H}\cdots\text{O}(1)=\text{C}$  ( $\text{N}\cdots\text{O}$   $2,831(2)$  Å;  $\text{H}\cdots\text{O}$   $1,93$  Å;  $\angle\text{NHO}$   $178^\circ$ ), и фрагменты сопряженных связей  $\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{N}\cdots\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{O}$  оказываются в одной плоскости. Остальные межмолекулярные взаимодействия в кристалле ван-дер-ваальсовы.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  атомы  $\text{C}(4)$  и  $\text{C}(5)$  проявляются в виде двух сигналов при  $\delta_{\text{C}}$   $170,22$  и  $150,49$  м.д. в более слабом поле по сравнению с аналогичными атомами углерода в известных фосфаминах [9]. Сигнал атома фосфора ( $17,72$  м.д.) в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  наоборот наблюдается в сильном поле. Наличие в NOESY спектре кросс-пиков между сигналами протонов групп  $\text{HN}(3)$  ( $6,19$  м.д.) и  $\text{H}_{\text{syn}}\text{C}(10)$  ( $1,49$  м.д.) гово-



Общий вид молекулы **1** в представлении атомов эллипсоидами атомных смещений с 50%-й вероятностью

рит о том, что в растворе  $\text{CDCl}_3$ , как и в кристаллическом состоянии фосфазина **1**, амидный протон находится в *син*-положении к атому водорода при C(10).

Таким образом, методом PCA показано, что лактамный цикл фосфазина имеет практически плоское строение и молекулы 5-[(трифенилфосфоранилиден)гидразоно]-экзо-3-азатрицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декан-4-она в кристаллическом состоянии объединены в centrosymmetric димеры за счет образования межмолекулярных водородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН "Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айтбаев И.А., Дубицкий В.В., Родина Л.Л. Современные проблемы органической химии. – 1998. – № 12. – С. 182.
2. Poschenrieder H., Stachel H.-D. // J. Heterocyclic Chem. – 1995. – **32**, N 5. – P. 1457.
3. Галиуллина С.В., Захарова В.М., Кантин Г.П. и др. // Журн. орган. химии. – 2007. – **43**, № 12. – С. 609.
4. Сунургибеков М.Б., Hennig L., Schulze В.И. и др. // Журн. орган. химии. – 2008. – **44**, № 12. – С. 1866.
5. Minutolo F., Wilson S.R., Katzenellenbogen J.A. // Acta Crystallogr. – 1999. – **C55**, N 6. – P. 1016.
6. Villiers C., Thuéry P., Ephrikihine M. // Acta Crystallogr. – 2006. – **C62**, N 4. – P. o234.
7. APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2005.
8. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112.
9. Albright T.A., Freeman W.J., Schweizer E.E. // J. Org. Chem. – 1976. – **41**, N 16. – P. 2716.