

УДК 547.022:547.78:548.37

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АМИНОЗАМЕЩЕННОГО НИТРОНИЛНИТРОКСИЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Е.В. Третьяков, Г.В. Романенко, С.Е. Толстикова, В.И. Овчаренко

Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск

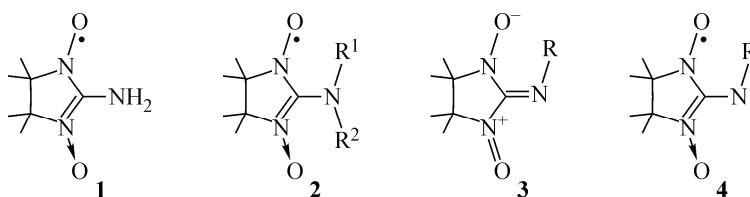
E-mail: romanenko@tomo.nsc.ru

Статья поступила 12 мая 2012 г.

Установлена молекулярная и кристаллическая структура аминозамещенного нитронилнитроксила **1**, продуктов его последующего окисления, ацилирования и восстановления — цвиттер-ионов **3a**, **3b** и солей  $K(4b)$  и  $K_2(4b)(CF_3CO_2)$ .

**Ключевые слова:** нитроксильные радикалы, кристаллическая структура.

"Компактные" молекулы органических парамагнетиков [1] представляют несомненный интерес для дизайна молекулярных магнетиков [2]. К их числу принадлежат аминозамещенный нитронилнитроксила **1** и его производные **2–4** [3]. Информация о строении подобных соединений важна — она служит основой для выявления магнитно-структурных корреляций и проведения теоретических расчетов [4]. Рентгеноструктурное исследование важно и для цвиттер-ионных диамагнитных соединений **3**, строение молекул которых в классическом варианте может быть передано лишь набором крайних структур [2]. Поскольку среди обсуждаемых соединений только для диметиламинозамещенного нитронилнитроксила **2a** были известны структурные данные [5], мы разработали методики выращивания монокристаллов нитроксила **1**, его производных — цвиттер-ионов **3a**, **3b** и выделенных в виде твердых фаз солей  $K_2(4b)(CF_3CO_2)$ ,  $K(4b)$ , провели их исследование методом РСА и выявили особенности изменения длин связей в сопряженном фрагменте  $ONC(N)NO$  при переходе от **1** к **3** и **4**.



- 2:**  $R^1, R^2 = Me$  (**a**),  $Et$  (**b**),  $-(CH_2)_2-$  (**c**),  $-(CH_2)_2O(CH_2)_2-$  (**d**);  
 $R^1 = Pr^i$ ,  $R^2 = H$  (**e**),  $R^2 = COMe$  (**f**),  $R^2 = CPh$  (**g**),  $R^2 = CO_2Et$  (**h**)  
**3:**  $R = H$  (**a**),  $COCF_3$  (**b**)  
**4:**  $R = H$  (**a**),  $COCF_3$  (**b**),  $Pr^i$  (**c**)

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитронилнитроксила **1**, цвиттер-ионы **3a**, **3b** получали по описанным в литературе методикам [3]; кристаллы соединений выращивали из смеси  $CH_2Cl_2$  с *n*-гептаном. Для приготовления парамагнитных солей  $K(4b)$  и  $K_2(4b)(CF_3CO_2)$  на цвиттер-ион **3b** действовали  $KBH_4$  в  $MeOH$

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, детали рентгеноструктурного эксперимента и значения избранных длин связей (Å)

Параметр	<b>1</b>	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>K<sub>2</sub>(4b)(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)</b>	<b>K(4b)</b>
Формула	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> F <sub>6</sub> K <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> KN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Мол. масса	172,21	171,20	267,22	458,44	306,32
Пр. гр., <i>Z</i>	<i>P</i> -1, 4	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> , 4	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> , 2	<i>P</i> -1, 2	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> , 8
<i>a</i> , Å	6,9875(7)	11,975(6)	7,801(3)	7,2576(8)	7,2295(9)
<i>b</i> , Å	11,8660(13)	6,730(3)	7,530(3)	11,0926(12)	10,7318(13)
<i>c</i> , Å	12,2636(14)	12,237(6)	10,322(3)	11,1726(14)	33,431(4)
$\alpha$ , град.	108,532(8)			85,153(9)	
$\beta$ , град.	106,308(6)	116,114(10)	102,04(2)	84,830(9)	95,858(10)
$\gamma$ , град.	95,537(6)			80,754(8)	
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	905,83(17)	885,6(7)	593,0(3)	881,91(18)	2580,2(5)
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1,263	1,284	1,497	1,726	1,577
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0,094	0,096	0,142	5,63	4,075
Обл. сканир. по $\theta$ , град.	1,85—27,72	18—28,60	2,02—28,40	3,98—67,17	2,66—54,27
<i>I</i> <sub>hkl</sub> изм. / незав.	13213 / 4213	5307 / 2204	5440 / 2744	8729 / 2722	9034 / 3075
<i>R</i> <sub>INT</sub>	0,0560	0,0489	0,1329	0,0712	0,0336
<i>N</i>	330	113	163	245	344
GOOF	0,889	1,017	0,77	1,020	1,048
<i>R</i> <sub>1</sub> для <i>I</i> <sub>hkl</sub> > 2 $\sigma$ <sub><i>I</i></sub>	0,0415	0,0588	0,0752	0,0624	0,0710
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0,0933	0,1490	0,1521	0,1588	0,2027
<i>R</i> <sub>1</sub> для всех <i>I</i> <sub>hkl</sub>	0,0705	0,1128	0,2969	0,1204	0,0822
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0,1030	0,1843	0,2183	0,1855	0,2144

в присутствии КОН [3]. Раствор синего цвета упаривали, остаток промывали эфиром для удаления **3a** и растворяли в ДМФА. Полученный раствор постепенно разбавляли эфиром, выделившиеся кристаллы **K(4b)** и **K<sub>2</sub>(4b)(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)** отфильтровывали, промывали эфиром и сушили на воздухе.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов комплексов проведено на дифрактометре SMART APEX DUO (Bruker AXS) при 240 К на MoK $\alpha$ -излучении ( $\lambda = 0,71073$  Å) для **1**, **3a**, **3b** и CuK $\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1,54178$  Å) для **K<sub>2</sub>(4b)(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)**, **K(4b)**. Поглощение учитывали по программе Bruker SADABS, версия 2.10. Структуры решены прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Тепловые и позиционные параметры всех атомов Н в структуре **1** и атома Н группы NH в **3a** уточнялись без ограничений. Для **3b**, **K<sub>2</sub>(4b)(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)** и **K(4b)** положения атомов Н рассчитаны геометрически, их уточнение проводили изотропно в приближении жесткой группы. Все расчеты по решению и уточнению структур проводили по комплексу программ Bruker SHELXTL Version 6.14. Кристаллографические характеристики исследованных соединений, некоторые детали эксперимента и значения избранных длин связей приведены в табл. 1.

Структуры **1**, **3a** и **3b** молекулярные. Стереохимические параметры двух кристаллографически независимых молекул **1** (рис. 1) в пределах ошибки совпадают (табл. 2). Молекулы связаны водородными связями N—H...O между NH<sub>2</sub>-группой и атомами O групп NO в зигзагообразные ленты (см. рис. 1, б). Внутри повторяющихся фрагментов ленты в ее образовании у одной пары радикалов участвуют только два атома O групп NO, тогда как у другой — все четыре (параметры Н-связей приведены в табл. 3), что находит свое отражение в значениях длин связей N—O. Если в первой паре радикалов они лежат в широком интервале (1,285(1)—

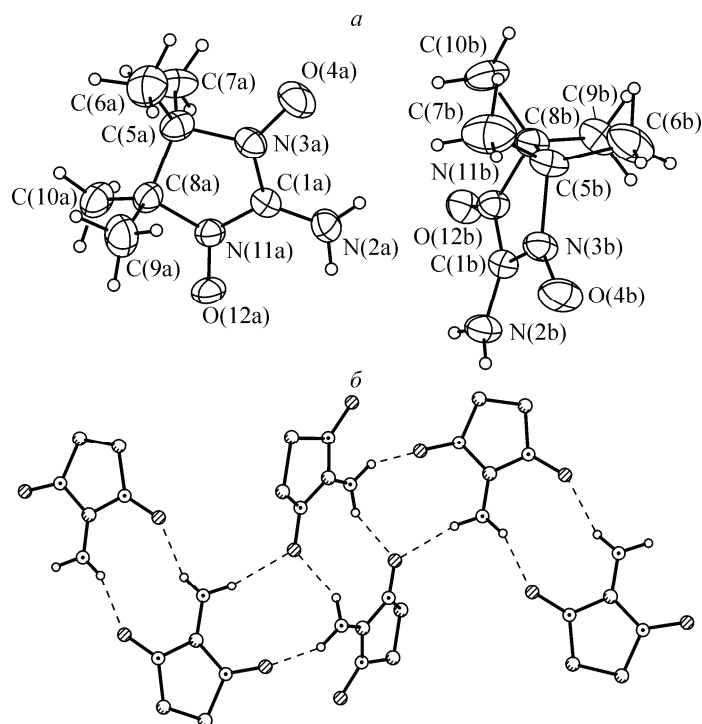


Рис. 1. Структура кристаллографически независимых молекул (а) и ленты (б) в **1**

Т а б л и ц а 2

Избранные длины связей и расстояния в структурах исследованных соединений

Параметр	<b>1</b>	<b>3a</b>	<b>3b</b>	$K_2$ ( <b>4b</b> )(CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )	<b>K(4b)</b>
N—O	1,285(1), 1,313(1), 1,304(1), 1,292(1)	1,260(2), 1,264(2)	1,241(7), 1,249(7)	1,288(5), 1,302(5)	1,290(6), 1,292(6), 1,299(6), 1,303(6)
C—N	1,329(2), 1,329(2)	1,284(3)	1,312(9)	1,349(6)	1,369(8), 1,362(7)
(C—N) <sub>lm</sub>	1,356(2), 1,325(2) 1,329(2), 1,347(2)	1,395(3), 1,385(3)	1,354(9), 1,391(9)	1,349(6), 1,342(6)	1,335(8), 1,336(8) 1,341(7), 1,347(7)
K—O				2,682(4)—2,946(4)	2,627(5)—3,032(5)
K—N				2,862(4)	2,890(5), 3,072(5)
K—F				3,099(5)—3,139(4)	2,953(5), 2,997(6)

Т а б л и ц а 3

Параметры (*d*, Å, угол, град.) Н-связей в структуре **1**

D—H...A	<i>d</i> (D—H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	∠(DHA)
N(2a)—H(2aa)...O(12a)#1	0,90(2)	2,03(2)	2,846(2)	151(2)
N(2b)—H(2bb)...O(12a)#1	0,91(2)	2,12(2)	3,002(2)	164(1)
N(2a)—H(2ab)...O(12b)	0,88(2)	2,10(2)	2,864(2)	143(1)
N(2b)—H(2ba)...O(4b)#2	0,86(2)	2,08(2)	2,896(2)	159(1)

Операции симметрии для эквивалентных атомов: #1  $-x, -y+1, -z+1$ ;  
#2  $-x+1, -y+1, -z+2$ .

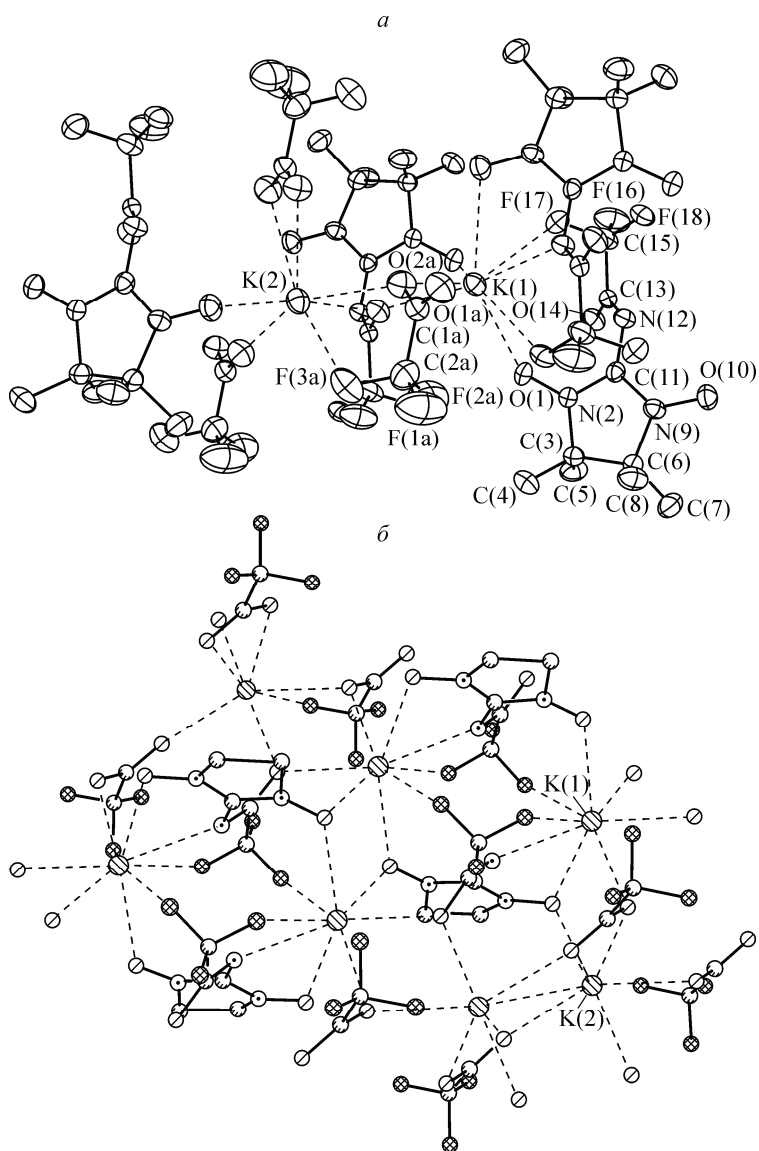
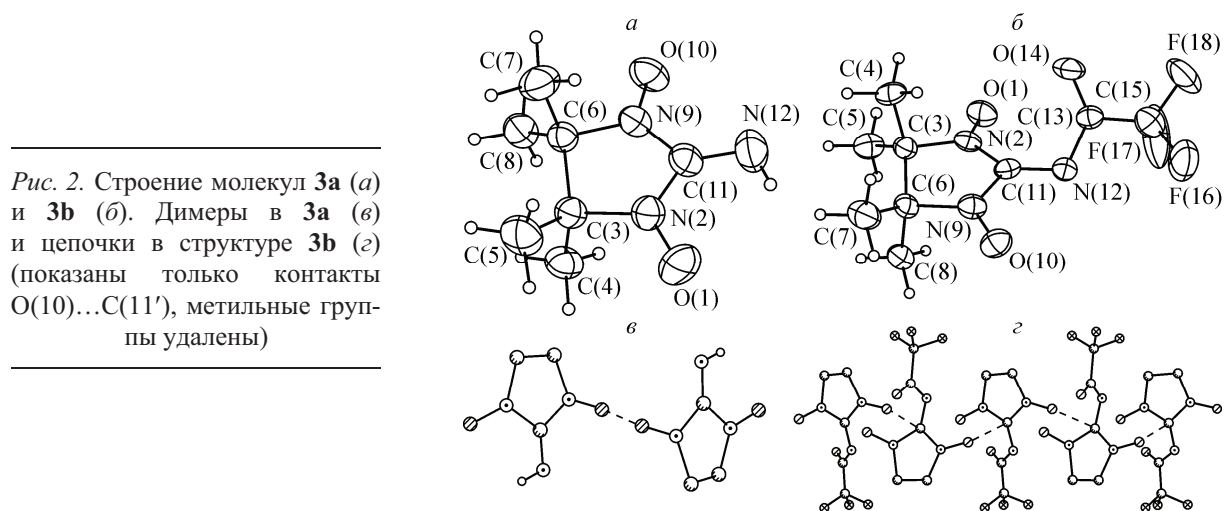


Рис. 3. Окружение атомов К (а) и фрагмент слоя (метильные группы не показаны) (б) в структуре  $K_2(\mathbf{4b})(CF_3CO_2)$

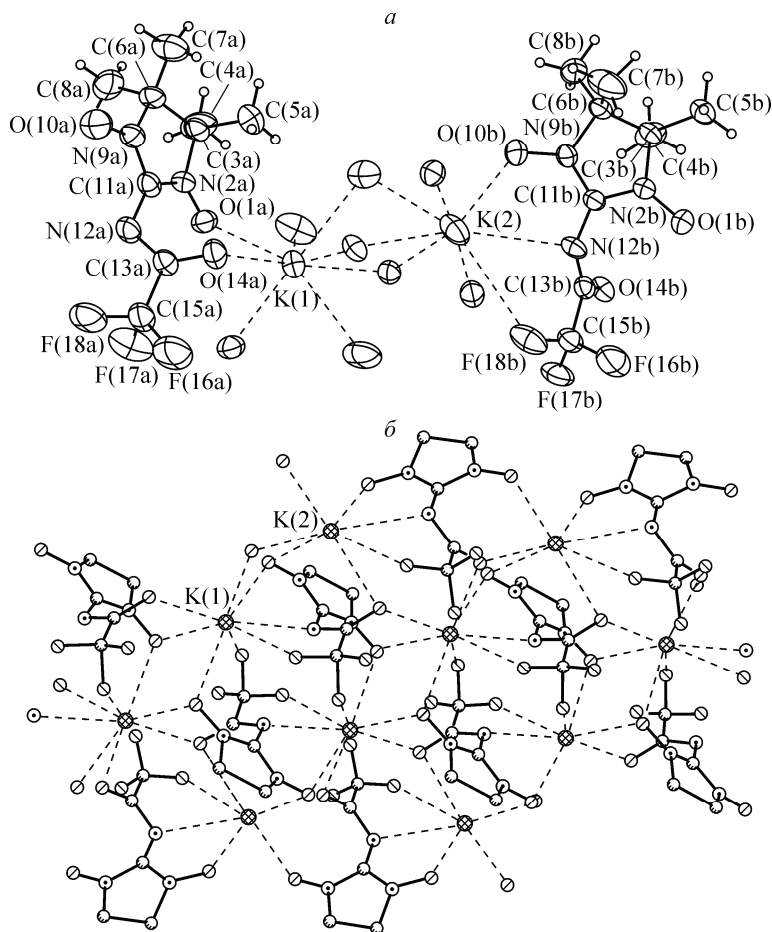


Рис. 4. Окружение атомов К (а) и фрагмент ленты (метильные группы не показаны) (б) в структуре К(4b)

1,313(1) Å), нижняя граница которого соответствует группам N—O, не принимающим участия в образовании Н-связей, то во второй — все длины связей N—O практически одинаковы (1,292(1) и 1,304(1) Å). Кроме того, образование множественных Н-связей в **1** вызывает деформацию фрагмента  $\{>C-NH_2\}$ , так что атомы N выходят из плоскости НСН на 0,16(1) и 0,11(1) Å.

В продукте окисления **1** — цвиттер-ионе **3a** (рис. 2) связи N—O и C—N<sub>H</sub> короче, чем в **1**, и равны 1,260(2)—1,264(2) и 1,284(3) Å соответственно. Атом Н группы NH лежит в плоскости NСN нитронилнитроксильного фрагмента. В образующемся в результате ацилирования нитроксиде **3b** расстояния N—O еще короче, чем в **1** и **3a** — 1,241(7) и 1,249(7) Å (см. табл. 2). В структуре **3a** можно выделить centrosymmetric димеры (см. рис. 2, в) с расстояниями O(10)...O(10') 3,366(6) Å, тогда как в **3b** — цепочки за счет коротких контактов между атомами O(10) и атомами C(11) соседних молекул (3,11(1) Å) (см. рис. 2, з). Возникновение таких коротких контактов в **3b** свидетельствует о значительном положительном заряде на атоме C(11) цвиттер-иона.

При восстановлении **3b** образуется парамагнитный анион **4b**, при этом **3b** в условиях реакции частично гидролизует. Поэтому при кристаллизации продукта реакции из смеси ДМФА с эфиром в твердую фазу выделяются кристаллы двух соединений — солей К(4b) и K<sub>2</sub>(4b)(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) (рис. 3 и 4). Отметим, что ранее К(4b) был получен только в виде раствора и охарактеризован методом ЭПР [3]. В структурах К(4b) и K<sub>2</sub>(4b)(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) расстояния N—O близки к таковым в **1** и лежат в интервале 1,288(5)—1,302(5) Å. В то же время связи C—N<sub>R</sub> (по сравнению с C—N<sub>H2</sub> в **1**) значительно увеличены — 1,349(6) в K<sub>2</sub>(4b)(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>), 1,369(8)

и 1,362(7) Å в **K(4b)**, а связи C—N в гетероцикле несколько короче (см. табл. 2). Окружение атомов K в обеих структурах формируют атомы O, F и иминные атомы N, образуя в каждой структуре для одного атома K 8-, а для другого — 7-вершинник с расстояниями K—X (X = N, O, F) 2,627(5)—3,139(4) Å (см. табл. 2). В целом, структура **K<sub>2</sub>(4b)(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)** слоистая, а структура **K(4b)** образована широкими лентами с четырьмя рядами атомов K (см. рис. 4, б).

Таким образом, в результате проведенного исследования удалось установить молекулярную и кристаллическую структуру аминзамещенного нитронилнитроксила **1** и продуктов его последовательных превращений — диамагнитных цвиттер-ионов **3a**, **3b** и парамагнитных солей **K<sub>2</sub>(4b)(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)**, **K(4b)**. Это позволило проследить характер изменения длин связей в сопряженном фрагменте ONC(N)NO при переходе от **1** к его производным. Показано также, что в условиях восстановления цвиттер-ион **3b** подвергается гидролизу, в результате чего при кристаллизации продукта в твердую фазу выделяются парамагнитные соли **K(4b)** и **K<sub>2</sub>(4b)(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 11-03-00027, 12-03-00067), Совета по грантам Президента РФ (МК-3112.2011.3, МК-868.2011.3), Министерства образования и науки РФ (соглашение 8436), РАН и СО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suzuki S., Furui T., Kuratsu M., Kozaki M., Shiomi D., Sato K., Takui T., Okada K. // J. Amer. Chem. Soc. — 2010. — **132**. — P. 15908.
2. Третьяков Е.В., Овчаренко В.И. // Успехи химии. — 2009. — **78**. — С. 1051.
3. US Patent 3740412.
4. Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds / R.G. Hicks (Ed.) John Wiley and Sons: Chichester, UK, 2010.
5. Sakurai H., Izuoka A., Sugawara T. // J. Amer. Chem. Soc. — 2000. — **122**. — P. 9723.