

Р.А. Дорошук, А.В. Туров, Р.Д. Лампека

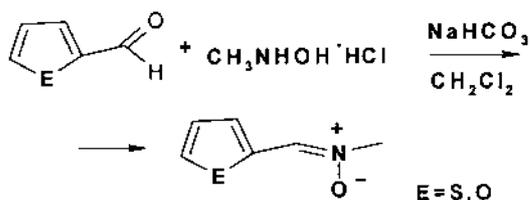
## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ С-2-ТИОФЕН-N-МЕТИЛ- И С-2-ФУРАН-N-МЕТИЛНИТРОНА

Синтезированы новые соединения С-2-тиофен-N-метилнитрон и С-2-фуран-N-метилнитрон. Установлено строение полученных соединений в кристаллической фазе и растворах с помощью рентгеноструктурного анализа и ПМР-спектроскопии соответственно.

Одним из перспективных направлений развития современной координационной химии является целенаправленное создание новых эффективных лигандных систем и синтез на их основе координационных соединений с заданными свойствами [1]. С нашей точки зрения, к таким системам следует отнести нитроны, которые могут координироваться центральным ионом атомом кислорода вследствие высокой электронной плотности на нем [2]. Интерес к синтезу и исследованию таких соединений вызван возможностью их использования в реакциях 1,3-дипольного присоединения для повышения селективности взаимодействия нитронов с моно- и дизамещенными олефинами [3]. В литературе описаны свойства алифатических, шестичленных ароматических и гетероциклических нитронов [4, 5]. Следующим логическим шагом в этом направлении нам представляется синтез и изучение строения пятичленных С-гетерилнитронов как в кристаллическом виде, так и в растворах.

Поэтому целью данной работы были синтез и изучение строения новых лигандов — С-2-тиофен-N-метилнитрона (2NT) и С-2-фуран-N-метилнитрона (2NF).

Синтез С-2-тиофен-N-метилнитрона и С-2-фуран-N-метилнитрона проводили по общей методике [6] конденсацией 2-тиофенкарбальдегида или 2-фуранкарбальдегида (Aldrich) с солянокислым N-метилгидроксиламино (Aldrich) в присутствии гидрокарбоната натрия в хлористом метиле:



ИК-спектры синтезированных соединений в области 400—4000 см<sup>-1</sup> были записаны на приборе UR-20 (таблетки KBr).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H исследованных соединений

записаны на спектрометре Mercury 400 фирмы Varian (400 МГц) при комнатной температуре. Было изучено взаимодействие 2NT и 2NF с лантаноидным сдвигающим реагентом (ЛСР) Eu(ФОД)<sub>3</sub> (ФОД — остаток 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметилэтан-4,6-диола). Эксперименты проводили путем добавления к раствору взвешенного образца изучаемого вещества порций ЛСР и измерения полученных спектров ЯМР <sup>1</sup>H в дейтерохлороформе. Величину химических сдвигов для каждого из протонов наносили на график и находили по нему методом экстраполяции сдвиги при соотношении ЛСР : субстрат = 1:1. Определенные таким образом лантаноидные индуцированные сдвиги (ЛИС) сигналов использовали для последующего анализа. В качестве внутреннего стандарта химических сдвигов использован ТМС. В качестве ЛСР применяли коммерческие реактивы без дополнительной очистки.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов синтезированных соединений проведено при комнатной температуре на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4. Структура 2NT расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ CRYSTALS [7]. При уточнении была использована весовая схема Чебышева [8] с пятью параметрами: 5.95, 6.48, 2.80 и -0.21. Учет поглощения в кристалле был выполнен с помощью метода азимутального сканирования [9]. Структура 2NF расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием программ SHELXS97 и SHELXL97 [10, 11]. Использована весовая схема  $\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0449P)^2 + 0.0797P]$ , где  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ , отношение максимального (среднего) сдвига к погрешности в последнем цикле 0.002 (0.000). Была включена поправка на аномальное рассеяние. На финальной стадии расчетов введена поправка на изотропную экстинкцию (0.065 (7)).

Основные кристаллографические данные и

параметры экспериментов приведены в табл. 1, некоторые геометрические характеристики — в табл. 2 и 3.

ИК-спектры синтезированных соединений характеризуются интенсивными полосами поглощения в области  $1170\text{ см}^{-1}$  для 2NT и  $1160\text{ см}^{-1}$  для 2NF, которые можно отнести к колебаниям группы N–O. Кроме этого, в спектрах наблюдаются уширенные полосы поглощения средней интенсивности в области  $1590\text{ см}^{-1}$  (2NT) и  $1600\text{ см}^{-1}$  (2NF), отвечающие сопряженной системе двойных связей гетероцикла и нитронной группы.

Рентгеноструктурное исследование полученных соединений показало, что в кристаллической фазе С-2-тиофен-N-метилнитрон и С-2-фуран-N-метилнитрон являются неизоструктурными и находятся в разных конформациях. Так, в соединении 2NT гетероатом и атом кислорода нитрон-

Т а б л и ц а 2

Длины связей в структурах 2NT и 2NF

2NT		2NF	
Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
S(1)–C(1)	1.716(5)	C(1)–C(2)	1.323(3)
S(1)–C(4)	1.721(4)	C(1)–O(1)	1.362(2)
O(1)–N(1)	1.291(4)	C(2)–C(3)	1.417(3)
N(1)–C(5)	1.303(5)	C(3)–C(4)	1.351(2)
N(1)–C(6)	1.465(6)	C(4)–O(1)	1.378(2)
C(1)–C(2)	1.338(7)	C(4)–C(5)	1.421(2)
C(2)–C(3)	1.397(7)	C(5)–N(1)	1.300(2)
C(3)–C(4)	1.367(6)	C(6)–N(1)	1.468(2)
C(4)–C(5)	1.414(6)	N(1)–O(2)	1.295(18)

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры рентгенодифракционных экспериментов для соединений 2NT и 2NF

Характеристика	2NT	2NF
Эмпирическая формула	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NOS}$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2$
<i>M</i>	141.19	125.13
Температура, К	293	293
Длина волны, Å	0.71069	0.71069
Параметры элементарной ячейки, Å, град.	<i>a</i> =16.229(4) <i>b</i> =9.418(6) <i>c</i> =8.745(3) $\beta$ =90	<i>a</i> =5.053(3) <i>b</i> =10.321(5) <i>c</i> =11.922(6) $\beta$ =97.62(5)
Сингония	Орторомбическая	Моноклиная
Пространственная группа	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>Z</i>	8	4
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1336.6(10)	616.3(6)
<i>F</i> (000)	592	264
Размер кристалла, мм	0.28x0.32x0.50	0.55x0.40x0.40
<i>D</i> <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.4	1.349
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ , мм <sup>-1</sup>	3.9	0.103
Измерение отражения	1395	1492
Независимые отражения	1173	1344
Отражения с <i>I</i> > 3σ( <i>I</i> )	720	—
Отражения с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	—	965
Число параметров	110	111
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.072	0.092
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 3σ( <i>I</i> ))	0.045	—
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	—	0.041
Максимальный пик разности синтеза Фурье, е/Å <sup>3</sup>	0.23 и –0.20	0.14 и –0.14

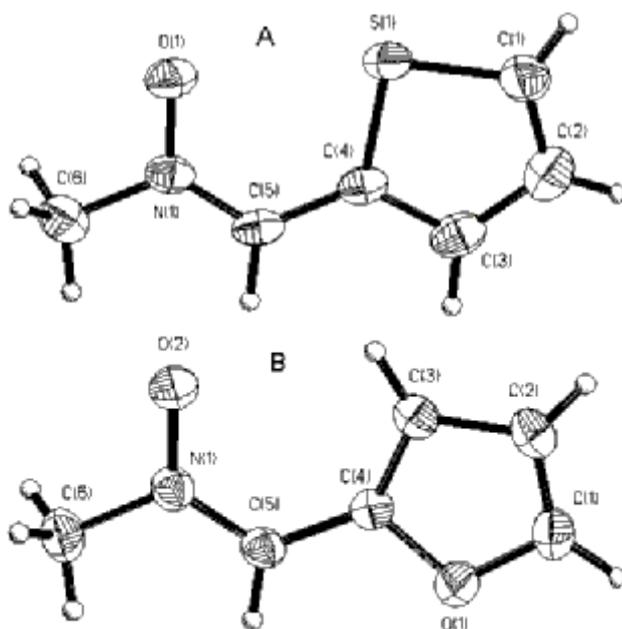
ной группы находятся в Z-конформации (см. рисунок, А).

Это обусловлено взаимодействием частично положительно заряженного атома серы гетероцикла и отрицательно заряженного атома кислорода нитронной группы. Расстояние между атомами S(1) и O(1) составляет 2.703 Å, а сама молекула планарна в пределах 0.062 Å. Угол между плоскостями C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–S(1) и C(5)–C(6)–N(1)–O(1) равен 5°.

В соединении 2NF, в отличие от структуры 2NT, гетероатом и атом кислорода нитронной группы располагаются в E-конформации, что вызвано, очевидно, взаимным отталкиванием двух атомов кислорода (см. рисунок, В).

Молекула 2NF планарна в пределах 0.045 Å. Угол между плоскостями C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–O(1) и C(5)–C(6)–N(1)–O(2) равен 3.5°.

Длины связей в тиофеновом и фурановом гетероциклах близки к стандартным значениям [12]. Формально одинарная связь C(4)–C(5) сильно сокращена в обеих структурах до 1.414(6) и 1.421(2) Å соответственно и ее длина приближается к значению, характерному для делокализованной C–C связи в ароматических системах. В то же время длина связи C(5)–N(1) (1.303(5) Å в 2NT) и (1.300(2) Å в 2NF) близка к стандартному для двойной связи углерод–азот значению (1.28–1.29 Å) [13].



Строение соединений 2NT (A) и 2NF (B).

Лантаноидные сдвигающие реагенты наряду с другими методами во многих случаях используются для определения конформации молекул или функциональных групп в растворе. Их применение основано на том, что вызываемые ЛСР лантаноидные индуцированные сдвиги определяются расположением протонов молекулы отно-

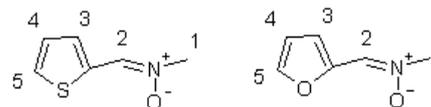
Т а б л и ц а 3

Значения некоторых валентных углов в структурах 2NT и 2NF

2NT		2NF	
Угол	Величина угла, град.	Угол	Величина угла, град.
C(1)–S(1)–C(4)	91.5(2)	C(2)–C(1)–O(1)	111.17(18)
O(1)–N(1)–C(5)	122.5(4)	C(1)–C(2)–C(3)	106.61(17)
O(1)–N(1)–C(6)	116.0(4)	C(4)–C(3)–C(2)	107.04(16)
C(5)–N(1)–C(6)	121.5(4)	C(3)–C(4)–O(1)	109.00(15)
S(1)–C(1)–C(2)	112.0(4)	C(3)–C(4)–C(5)	136.45(16)
C(1)–C(2)–C(3)	112.8(5)	O(1)–C(4)–C(5)	114.54(14)
C(2)–C(3)–C(4)	113.6(4)	N(1)–C(5)–C(4)	123.17(15)
S(1)–C(4)–C(3)	110.2(4)	O(2)–N(1)–C(5)	123.39(14)
S(1)–C(4)–C(5)	123.7(3)	O(2)–N(1)–C(6)	116.35(16)
C(3)–C(4)–C(5)	126.1(4)	C(5)–N(1)–C(6)	120.25(16)
N(1)–C(5)–C(4)	123.7(4)	C(1)–O(1)–C(4)	106.19(14)

Т а б л и ц а 4

Найденные величины ЛИС для 2NT и 2NF



Соединение	1-CH <sub>3</sub>	2-H	3-H	4-H	5-H
2NT	11.1	5.9	0.6	0.8	3.2
2NF	37.7	21.7	16.3	13.6	44.8

сительно координационного центра и могут быть рассчитаны исходя из их дипольной природы. Поэтому в работе использовали такой подход для выяснения строения полученных соединений в растворе. В условиях эксперимента наблюдаются сильные ЛИС сигналы для обоих нитронов (табл. 4). Прежде всего, обращает на себя внимание сильное различие в величинах ЛИС: для 2NF сдвиги сигналов примерно в 4 раза больше, чем для 2NT. Вторым важным для установления конформации соединения в растворе фактом является значительная величина ЛИС для протона H-5 гетероциклического фрагмента. Это свидетельствует о близости данного протона к парамагнитному центру молекулы ЛСР.

Исходя из структурных формул (табл. 4), наиболее активным донорным центром для взаимодействия с ЛСР в изучаемых молекулах является атом кислорода нитронной группы. В соединении 2NF вторым донорным центром может выступать гетероатом. Отрицательный заряд на атоме кислорода фуранового гетероцикла способствует более эффективному его взаимодействию с Eu(ФОД)<sub>3</sub> и величины ЛИС для 2NF значительно больше по сравнению с 2NT. И, наоборот, положительный заряд на атоме серы тиофенового гетероцикла препятствует координации соединения 2NT по гетероатому к ЛСР, что вызывает значительное уменьшение ЛИС для C-2-тиофен-N-метилнитрона.

Хелатирование с ЛСР возможно лишь для одной конформации изучаемых соединений, а именно той, в которой экзоциклический фрагмент имеет Z-конфигурацию. Полученные результаты свидетельствуют о реализации Z-конформации в растворе для обоих полученных нитронов. Таким образом, в отличие от кристаллической фазы в растворе в соединении 2NF происходит поворот гетероциклического фрагмента.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано нові сполуки С-2-тіофен-*N*-метилнітрон та С-2-фуран-*N*-метилнітрон. Встановлено будову отриманих сполук у кристалічній фазі та розчинах за допомогою рентгеноструктурного аналізу та ПМР-спектроскопії відповідно.

SUMMARY. The new ligands C-2-thiophene-*N*-methylnitro and C-2-furyl-*N*-methylnitro have been prepared. Their structure was confirmed by <sup>1</sup>H NMR and IR spectroscopy as well as by X-ray crystallographic study. Moreover, lanthanide shifting reagents technique was employed to determine of ligands conformations in the solution.

1. Скопенко В.В. // Тез. докл. XXI междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. -Киев, 2003. -С. 20—21.
2. Распертова И.В., Жигалко М.В., Шишкин О.В., Лампека Р.Д. // Журн. структур. химии. -2003. -44, № 6. -С. 1161—1164.
3. Tufariello J.J. 1.3-Dipolar Cycloaddition Chemistry. -New York: J. Wiley, 1984. -P. 83.
4. Jensen K.B., Hazell R.G., Jorgensen K.A. // J. Org.

- Chem. -1999. -64, № 7. -P. 2353—2360.
5. West D.X., Sivasubramanian S., Manisankar P. et al. // Trans. Met. Chem. -1983. -№ 8. -P. 317—322.
6. Распертова И.В., Осецька О.В., Лампека Р.Д. // Доп. АН України. -2002. -С. 144—147.
7. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. CRYSTALS, Issue 10. Chem. Crystallography Laboratory, Univ. of Oxford, 1996.
8. Carruthers J.R., Watkin D.J. // Acta Cryst. (A). -1979. -35, № 8. -P. 698, 699.
9. North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S. // Ibid. -1968. -24, № 2. -P. 351—359.
10. Sheldric G.M. SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structure. -Univ. of Gottingen, Germany, 1997.
11. Sheldric G.M. SHELXL97. Program for the Refinement of crystal Structures. Univ. of Gottingen, Gottingen, Germany
12. Общая органическая химия / Под. ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. -Т. 9. Кислородсодержащие, серусодержащие и другие гетероциклы / Под. ред. П.Г. Сэммса. -Пер. с англ. / Под. ред. Н.К. Кочеткова. -М.: Химия, 1985.
13. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. -М.: Мир, 1988. -Т. 2.

Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко, Киев

Поступила 30.05.2005

УДК 547.581.2

С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек

## ПРОТОНОДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЗАМЕЩЕННЫХ

На основании анализа измеренных энтальпий образования 9 комплексов бензойной, *n*-аминобензойной, *n*-нитробензойной кислот и литературных данных показана хорошая применимость к комплексам бензойной кислоты мультипликативной схемы В.А. Терентьева. Уточнены константы акцепторности ацетона, диметилсульфоксида, бензойной кислоты. Определены константы акцепторности *n*-аминобензойной и *n*-нитробензойной кислот.

Бензойная кислота и ее производные широко используются в разных областях промышленного и сельскохозяйственного производства, в медицине, в научных исследованиях. В последнее время эти соединения, в частности *n*-аминобензойная кислота, стали использоваться для производства биостимуляторов [1]. Для лучшего понимания особенностей их взаимодействия с живыми организмами необходимо обстоятельнее изучить свойства входящих в состав препаратов компонентов. В настоящей работе продолжено изучение протонодонорной способности бензойной кислоты (I), оценена протонодонорная способность *n*-амино-

бензойной (II) и *n*-нитробензойной (III) кислот. Необходимость в изучении этого свойства обусловлена тем, что оно связано с интенсивностью воздействия кислот на многие клеточные рецепторы.

Методики регистрации спектров были те же, что и ранее [2]. Методика калориметрических измерений была та же, что и в работе [3], погрешность измерения тепловых эффектов — порядка 5 %. В процессе обработки результатов принималось, что бензойная кислота в концентрированных бензольных растворах и в растворах CCl<sub>4</sub> практически нацело связана в кольцевые димеры. Энтальпии Н-связей в димерах приняты равными

© С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, 2006