

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГИДРОБРОМИДОВ N-ОКСИДОВ ПИРИДИНОВ И ХИНОЛИНОВ

© А. В. Рыжаков,<sup>1</sup> В. П. Андреев,<sup>2@</sup> П. С. Соболев,<sup>2</sup> В. А. Тафеенко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт водных проблем Севера Карельского научного центра Российской академии наук

<sup>2</sup>Петрозаводский государственный университет

Россия, 185910, Петрозаводск, пр. Ленина, 33; e-mail: andreev@psu.karelia.ru

<sup>3</sup>Московский государственный университет

*Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение гидробромидов N-оксидов хинолина, 4-метилхинолина, пиридина и 4-метилпиридина. В отличие от других солей гидробромид N-оксида хинолина кристаллизуется в виде димера с двумя молекулами воды. Атом кислорода в нем координируется с протоном воды и его состояние близко к  $sp^2$ -гибридизации. В остальных гидробромидсах атом кислорода образует прочную связь с протоном HBr и имеет  $sp^3$ -гибридизацию.*

**Ключевые слова:** рентгеноструктурный анализ, гетероароматические N-оксиды, гибридизация, кислоты Бренстеда–Лоури.

Ранее нами было обнаружено [1], что при кипячении N-оксида хинолина в D<sub>2</sub>O протекает химическая реакция, в результате которой образуется изоиндолин-1,3-дион (фталимид); в воде такой процесс не идет. Термохимическое исследование свойств кристаллогидратов N-оксида хинолина с H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O показало, что N-оксид хинолина с H<sub>2</sub>O образует устойчивый дигидрат (QO·2H<sub>2</sub>O), в котором молекулы воды неравноценны. Изменение энтальпии при удалении первой молекулы воды из кристаллогидрата составляет 43.4 кДж/моль, а тепловой эффект полной дегидратации равен 56.1 кДж/моль. Это соответствует данным порошкового рентгеноструктурного анализа, согласно которому, с атомом кислорода N-оксидной группы две молекулы воды образуют водородные связи разной длины: 2.705 и 2.602 Å [2].

Кристаллогидрат QO·2D<sub>2</sub>O (изоструктурный QO·2H<sub>2</sub>O) превращается в безводную кристаллическую форму при комнатной температуре в течение 1 ч [3]. Подобные процессы протекают и с дейтерированными кристаллогидратами N-оксидов 2-метил- (образует полугидрат) и 4-метилхинолинов. Получить безводные N-оксиды (или полугидрат N-оксида 2-метилхинолина) из протонированных форм дигидратов на воздухе при комнатной темпе-

ратуре не удалось, а в вакууме эти кристаллиты разрушались с образованием аморфных структур.

Методом РСА нами установлено строение соли N-оксида хинолина **1** с гораздо более сильной, чем вода, кислотой Бренстеда–Лоури – бромистым водородом. Для сравнения аналогичные исследования были выполнены с гидробромидами N-оксидов 4-метилхинолина **2**, пиридина **3** и 4-метилпиридина **4**, которые ранее не изучались данным методом (табл. 1). Как и в случае с кристаллогидратом N-оксида хинолина, были получены неожиданные результаты для соединения **1**, принципиально отличающегося по структуре от гидробромидов **2–4**.

Соединение **1** кристаллизуется в виде димера (рис. 1) с двумя молекулами воды. Длина связи N→O в соли **1** (1.367 Å) короче, чем в других исследованных солях. Углы NOH и между плоскостями хинолинового кольца и группы NOH составляют 112.05 и 12.57° соответственно. Это может свидетельствовать о состоянии атома кислорода в N-оксиде близком к  $sp^2$ -гибридному. Протон гидробромидса связан с атомами кислорода группы N→O (1.023 Å) и молекулы воды (1.487 Å). В свою очередь, два атома водорода молекулы воды в плоскости, перпендикулярной плоскости хинолинового кольца, связаны с двумя анионами брома (2.381 и 2.439 Å).

Таблица 1

Длины и углы связей в молекулах гидробромидов 1–4

№	<i>d</i> , Å			ω, град	φ, град
	N–O	O–H	H–Br	NOH	Ar–(N–O···H)
1	1.367	1.023	–	112.05	12.57
2	1.399	2.075	1.679	110.18	85.23
3	1.379	1.108	1.938	95.30	58.00
4	1.374	0.759	2.326	112.62	62.85
	1.373	1.136	1.941	109.21	57.42

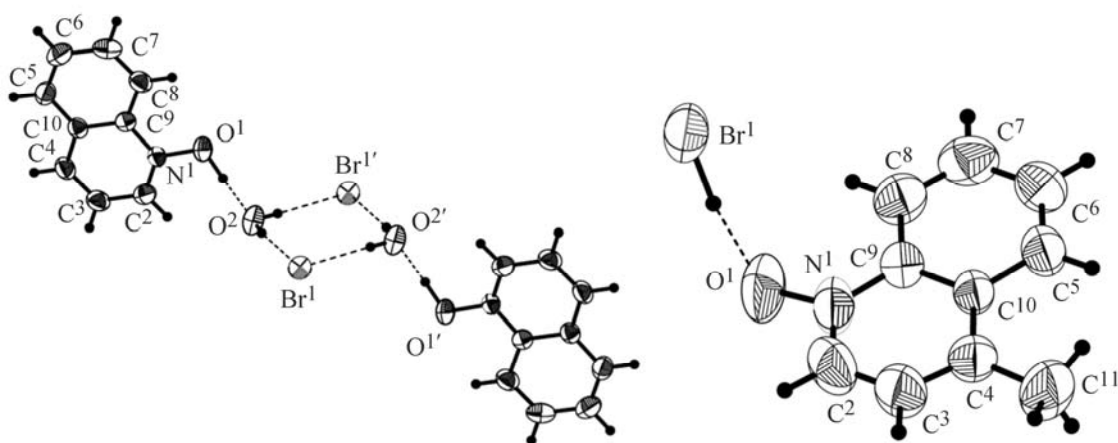


Рис. 1. Общий вид молекул гидробромидов N-оксидов хинолина 1 и 4-метилхинолина 2 в кристалле.

В отличие от соединения 1 соли 2–4 имеют состав N-оксид:HBr = 1:1 и не содержат молекул воды. Протон кислоты координируется с атомом кислорода N-оксидов, образуя связь O···H длиной 0.759–2.075 Å. Максимальное значение у гидробрида N-оксида 4-метилхинолина 2 (в дигидрате N-оксида хинолина они равны 2.705 и 2.602 Å [2]). Длина связи H–Br в солях 2–4 (рис. 2) составляет 1.679–2.326 Å, т. е. значительно больше, чем в молекуле бромистого водорода (1.408 Å [5]). Длины связей N→O в солях

2–4 составляют 1.373–1.399 Å (в N-оксидах пиридина и 4-метилпиридина – 1.309–1.330 Å, 4-цианопиридина – 1.304 Å, 4-нитропиридина – 1.260–1.298 Å [4]). Эти данные, указывающие на удлинение связей по сравнению с исходными N-оксидами, а также величины углов NOH (95.30–112.62°) и двугранных углов Ar–(N–O···H) (58.00–85.23°) свидетельствуют о  $sp^2 \rightarrow sp^3$  регибридизации атомов кислорода в гидробридах. Элементный анализ ионного брома соединений 1–4 подтвердил состав солей.

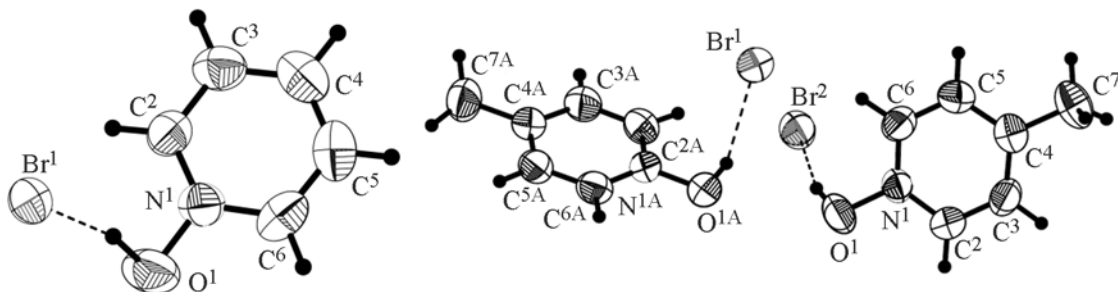


Рис. 2. Общий вид молекул гидробромидов N-оксидов пиридина 3 и 4-метилпиридина 4 в кристалле.

Таблица 2

Кристаллографические данные комплексов N-оксидов хинолина **1**, 4-метилхинолина **2**, пиридина **3** и 4-метилпиридина **4** с бромистым водородом

Параметр	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
CCDC	1471711	1471710	1449717	1449718
Формула	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> BrNO·H <sub>2</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO·HBr	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO·HBr	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<i>M</i>	244.09	240.10	176.02	380.09
Сингония	Триклинная	Триклинная	Орторомбическая	Моноклиная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	6.526(3)	8.982(2)	7.4728(4)	7.1770(6)
<i>b</i> , Å	8.283(4)	8.915(3)	7.8653(4)	26.8510(11)
<i>c</i> , Å	9.490(4)	9.079(3)	11.2367(5)	7.9690(6)
$\alpha$ , град	107.37(3)	111.63(2)	90	90
$\beta$ , град	93.94(3)	103.25(2)	90	94.990(8)
$\gamma$ , град	92.83(3)	95.54(3)	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	487.112	644.514	660.446	1529.88
<i>Z</i>	2	2	4	4
<i>d</i> <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.664	1.237	1.770	1.650
$\mu$	5.5	4.09	7.71	6.71
$\theta_{\max}$ , град	72	66	72	74
Число независимых отражений	1746	1645	1260	2867
Число отражений [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	1166	1019	1221	1590
Число уточняемых параметров	130	123	78	173
<i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.028	0.038	0.058	0.066
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.049	0.073	0.058	0.066
Добротность	0.797	0.982	1.11	0.803

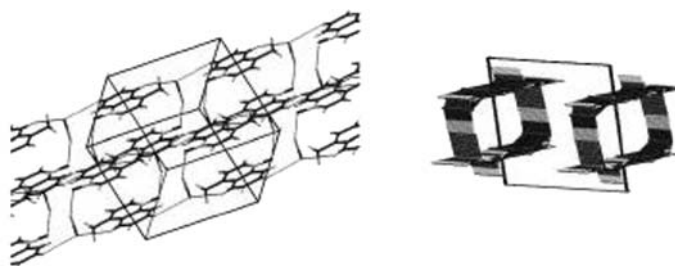


Рис. 3. Упаковка молекул гидробромида N-оксида 4-метилхинолина **1** в кристалле. *a* – связи между молекулами в *трубке*, *б* – взаимное расположение *трубок*.

Согласно литературным данным [4], строение гидрохлорида N-оксида пиридина мало отличается от аналогичного гидробромида **3**: длина связи N→O 1.379 Å, величины углов NOH и двугранных углов Ar–(N–O⋯H) составляют 103.32 и 53.67° соответственно. Гидрохлорид N-оксида 4-метилпиридина изоструктурен гидробромиду **3** (табл. 2).

Особо следует отметить необычную упаковку молекул гидробромидов N-оксида 4-метилхинолина в кристалле (рис. 3): параллельно друг другу располагаются *трубки*, состоящие из параллельных рядов соединения **2**, связанных друг с другом молекулами HBr (атом водорода H<sup>1</sup> находится при атоме кислорода группы N→O, а атом брома связан с атомами H<sup>7</sup> и H<sup>5</sup> молекул N-оксида 4-метилхинолина в соседнем параллельном слое, рис. 3, а). Эти *трубки* не образуют между собой связи из-за стерических препятствий, которые создают метильные группы в положении 4 хинолиновых колец (рис. 3, б).

Таким образом, проведенные нами исследования указывают на необычное поведение незамещенного N-оксида хинолина по сравнению как со своим ближайшим гомологом – N-оксидом 4-метилхинолина, так и с пиридиновыми аналогами (N-оксиды пиридина и 4-метилпиридина). Это касается не только его отношения к воде, но и к сильной кислоте – бромистому водороду. Такое различие, на наш взгляд, невозможно объяснить индуктивным и тем более стерическим эффектом метильной группы в положении 4 хинолинового кольца, так как оно не наблюдается в пиридиновом ряду. N-Оксиды незамещенного пиридина и 4-метилпиридина образуют близкие по строению безводные соли с HBr. В дальнейшем мы предполагаем продолжить исследование комплексообразования как безводного, так и гидратированного N-оксида хинолина с различными типами σ- и π-акцепторов с целью выяснения особенностей координации данного лиганда.

### Экспериментальная часть

**Гидробромиды N-оксидов (1–4).** К раствору 1–4 ммоль N-оксида в 2–5 мл 96%-ного этанола добавляли рассчитанное количество конц. HBr. Смесь упаривали в вакууме досуха, остаток перекристаллизовывали из изопропилового спирта. К маточным растворам добавляли равный объем диэтилового эфира и выделяли дополнительное количество соли, которую также перекристаллизовывали. Выход 75–87%, т. пл. 146 (**1**), 172 (**2**), 176–177 (**3**), 135–136°C (**4**). Количественное определение ионного брома проводили весовым методом

с помощью нитрата серебра.

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов солей **1–4** проводили на дифрактометре StadiVari Pilatus 100K STOE (CuK<sub>α</sub>-излучение, генератор GeniX<sup>3D</sup> Cu HF с микрофокусной рентгеновской трубкой и многослойным тонкопленочным эллипсоидальным монохроматором FOX3D HF Xepocs, Франция, T 295 K). Сбор данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки, обработку дифракционных данных проводили с использованием пакета программ STOE X-Area. Структурные параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных.

Структура решена прямым методом, реализованным в комплексе программ SHELXS-97 [6]. Уточнение позиционных и тепловых параметров неводородных атомов проведено в полноматричном анизотропном приближении. Положения атомов водорода рассчитывались и уточнялись в изотропном приближении по модели *наездника*. Графические изображения молекулы в кристалле выполнены с использованием программы DIAMOND [7].

Рентгеноструктурные исследования выполнены с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета и в рамках Договора о сотрудничестве между химическим факультетом Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и эколого-биологическим факультетом Петрозаводского государственного университета.

### Список литературы

1. Губарев Ю.А., Лебедева Н.Ш., Андреев В.П., Гиричев Г.В. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 6. С. 1011; Gubarev Yu.A., Lebedeva N.Sh., Andreev V.P., Girichev G.V. // Rus. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 6. P. 1183. DOI: 10.1134/S1070363209060267.
2. Ivashkevskaja S.N., Aleshina L.A., Andreev V.P., Nizhnik Y.P., Chernyshev V.V. // Acta Crystallogr. (E). 2002. Vol. 58. P. 920. DOI: 10.1107/S1600536802012564.
3. Andreev V.P., Zaitsev D.O., Velikodny D.A., Chernyshev V.V. // Eur. Chem. Bull. 2014. Vol. 3(5). P. 452.
4. Андреев В.П., Вапиров В.В., Нижник Я.П., Аleshina Л.А., Семенова Т.А. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 5. С. 830; Andreev V.P., Vapirov V.V., Nizhnik Ya.P., Aleshina L.A., Semenova T.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N. 5. P. 973. DOI: 10.1134/S1070363208050241.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 127.
6. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2008. Vol. 64. P. 112. DOI: 10.1107/S010876730704390.
7. Brandenburg K. DIAMOND, Release 2.1d; Crystal Impact GbR: Bonn, Germany, 2000.