

Т. В. Рыбалова, В. Ф. Седова, Ю. В. Гатилов, О. П. Шкурко

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 4,6-ДИМЕТИЛ-2-НИТРО-И 2-НИТРО-5-ФЕНИЛПИРИМИДИНОВ

Методом РСА определены кристаллические структуры двух замещенных 2-нитропиримидинов. Обсуждается влияние нитрогруппы и эндоциклических атомов азота на геометрические параметры молекул 2-нитропиримидина и родственных  $\alpha$ -нитроазинов.

Ранее нами были опубликованы данные РСА о кристаллической структуре 2-нитропиридина (I) и проведено сравнение полученных геометрических параметров с параметрами нитробензола (II) [1]. Продолжая изучение особенностей геометрии  $\alpha$ -нитроазинов, мы обратились к замещенным 2-нитропиримидинам. По данным Кембриджского банка структурных данных [2] и работы [3], из нитропиримидинов изучены только замещенные 5-нитропроизводные и лишь два из них — 5-нитро-2-(1,1-дицианоопентин-4-ил-1)пиримидин (IIIa) и 5-нитро-2-(1,1,3-трицианопропил-1)-пиримидин (IIIб) [4] — не имеют заместителей в соседних с нитрогруппой положениях 4 и 6 гетероцикла.

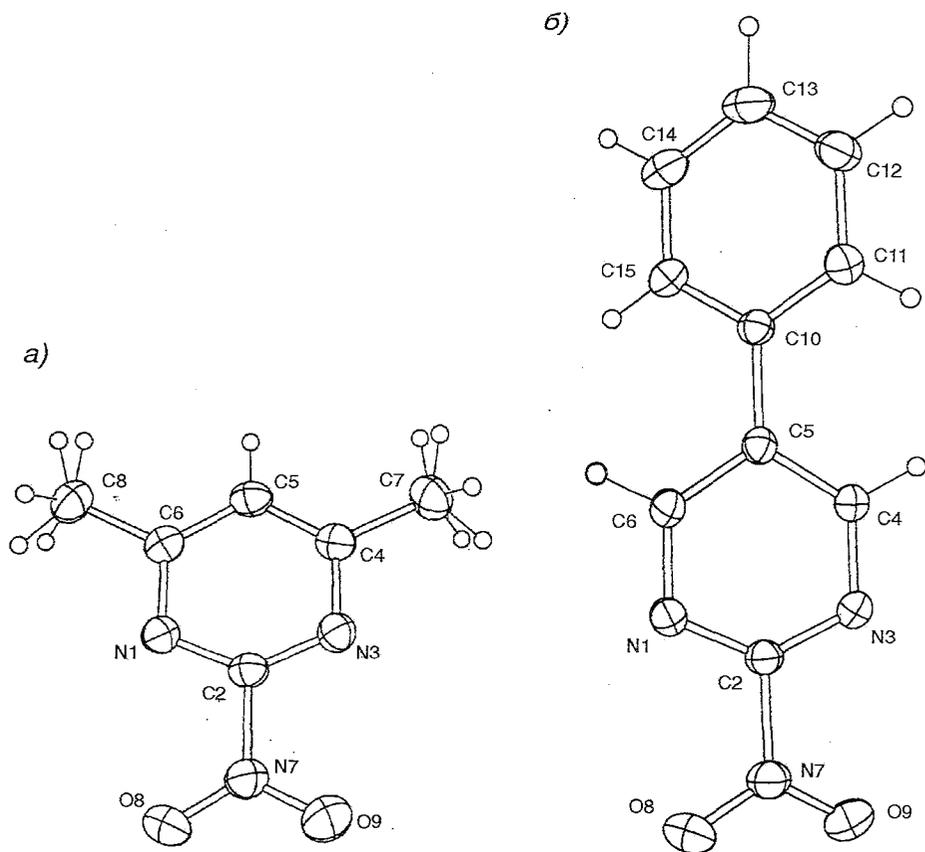
Нитрогруппа в положении 5 пиримидинового кольца по химическим свойствам и физическим характеристикам сравнима с нитрогруппой в ароматических соединениях [5, 6]. Интерес представляют также 2- и 4-нитропиримидины, в которых имеет место заметное взаимное влияние атомов азота гетероцикла и нитрогруппы, что приводит в частности к высокой нуклеофильной подвижности последней в указанных нитропроизводных [7]. В связи с этим представляет интерес изучение структурных изменений в молекуле пиримидина, обусловленных введением нитрогруппы в  $\alpha$ -положение к атомам азота цикла, а также в молекуле нитроароматического соединения при наличии в его цикле атомов азота.

В настоящей работе экспериментально определены кристаллические структуры 4,6-диметил-2-нитропиримидина (IV) и 2-нитро-5-фенилпиримидина (V) (рисунок).

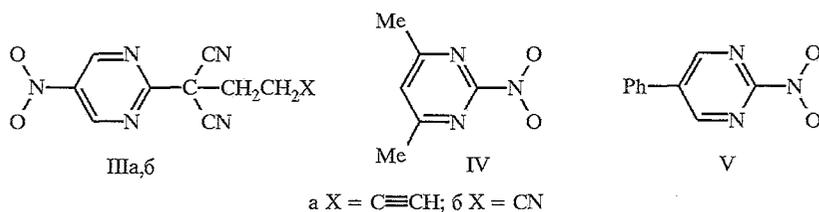
Кристаллографические параметры соединений IV и V приведены в табл. 1, координаты неводородных атомов — в табл. 2 и 3, отдельные длины связей и валентные углы — в табл. 4 и 5. По данным РСА, нитрогруппа в них выведена из плоскости пиримидинового кольца на  $10,7(2)$  и  $10,4(1)^\circ$  соответственно. Поворот фенильной группы в соединении V составляет  $39,71(5)^\circ$ , что соответствует данным для 4-нитродифенила ( $33,0^\circ$ ) [8] и 5-фенилпиримидина ( $36,2^\circ$ ) [9].

Различия в длинах формально эквивалентных связей в молекулах IV и V не превышают величины  $3\sigma$ . Для выявления эффекта взаимного влияния нитрогруппы и циклических атомов азота на геометрические параметры фрагмента  $N_{(1)}-C_{(2)}-NO_2$  мы сравнили усредненные величины длин связей во фрагментах  $N_{(1)}-C_{(2)}-N_{(3)}$ ,  $C_{(2)}-NO_2$  и  $O_{(8)}-N_{(7)}-O_{(9)}$  структур IV и V (табл. 6) со среднестатистическими данными для соответствующих связей в ароматических соединениях [10] и усредненными длинами связей для производных 2-нитропиридина [1] и соединений IIIa,б [4].

Сравнение показывает, что при введении группы  $NO_2$  в  $\alpha$ -положение к атому азота цикла происходит сопоставимое сокращение связи  $C-N$  кольца для 2-нитропиримидинов и 2-нитропиридинов на  $0,021...0,029 \text{ \AA}$  и нет



Строение молекул 4,6-диметил-2-нитропиримидина IVa и 2-нитро-5-фенилпиримидина V6 по данным РСА (показаны 25% тепловые эллипсоиды)



изменений для 5-нитропиримидинов IIIa,b. Длина связи C—NO<sub>2</sub> в соединениях IIIa,b не отличается от среднестатистической длины связи C<sub>Ar</sub>—NO<sub>2</sub>, но увеличивается как в 2-нитропиримидинах, так и в 2-нитропиридинах на 0,034 и 0,029 Å соответственно. По сравнению со среднестатистической величиной связи N—O в нитропиримидинах и нитропиридинах изменяется мало: в 2-нитропиримидинах они незначительно сокращаются (на 0,005 Å), в 5-нитропиримидинах — на столько же удлинняются и почти не изменяются в 2-нитропиридинах. Почти такие же отклонения можно получить при сравнении рассчитанных *ab initio* (в базе 3-21G) [11] длин связей для молекул пиримидина, 2-нитропиримидина и нитробензола (изменения длины связи N—C—N на -0,023 Å, C—NO<sub>2</sub> на

## Кристаллографические данные соединений IV и V

Показатели	Соединение	
	IV	V
Брутто-формула	$C_6H_7N_3O_2$	$C_{10}H_7N_3O_2$
Молекулярная масса	153,15	201,19
Тип ячейки	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$\bar{P}1$
Параметры ячейки (Å)		
<i>a</i>	3,923(1)	3,8359(7)
<i>b</i>	24,124(6)	10,172(2)
<i>c</i>	7,838(1)	11,778(2)
$\alpha$	90	96,42(2)
$\beta$	101,58(2)	93,93(2)
$\gamma$	90	96,77(2)
Объем ячейки (Å <sup>3</sup> )	726,7(3)	451,9(1)
Z	4	2
Размеры кристалла (мм <sup>3</sup> )	1,00 × 0,30 × 0,15	0,75 × 0,27 × 0,05
Метод сканирования	$\omega$	$\theta/2\theta$
Область $\theta$ (°)	3...57	3...70
Количество отражений	2605	2105
Количество независимых отражений	1081	1725
Учет поглощения	По огранке	По огранке
Трансмиссия	0,877...0,671	0,959...0,688
$R_1$ ( $I > 2\sigma$ )	0,0435	0,0390
$wR_2$ (все $I$ )	0,1239	0,1137
<i>S</i>	1,037	1,041
Экстинкция	0,010(2)	0,066(5)

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов ( $\times 10^4$ ) и эквивалентные изотропные тепловые факторы ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) неводородных атомов 4,6-диметил-2-нитропиримидина (IV)

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{экв}}$
N(1)	7216(4)	5802(1)	346(2)	48(1)
C(2)	6550(5)	6241(1)	1213(2)	45(1)
N(3)	4832(4)	6697(1)	718(2)	49(1)
C(4)	3519(5)	6723(1)	-1014(3)	48(1)
C(5)	4012(6)	6288(1)	-2070(3)	51(1)
C(6)	5858(5)	5825(1)	-1376(3)	48(1)
N(7)	8041(5)	6211(1)	3136(2)	58(1)
O(8)	7156(6)	6557(1)	4072(2)	88(1)
O(9)	10070(6)	5844(1)	3652(2)	99(1)
C(10)	1631(7)	7240(1)	-1678(3)	64(1)
C(11)	6449(7)	5335(1)	-2439(3)	64(1)

Таблица 3

Координаты атомов ( $\times 10^4$ ) и эквивалентные тепловые факторы ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )  
неводородных атомов 5-фенил-2-нитропиримидина (V)

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ЭКВ}}$
N(1)	3559(3)	1500(1)	9644(1)	41(1)
C(2)	3098(4)	2647(1)	9283(1)	38(1)
N(3)	1930(4)	3701(1)	9798(1)	42(1)
C(4)	1209(4)	3597(1)	10888(1)	40(1)
C(5)	1628(4)	2460(1)	11411(1)	35(1)
C(6)	2782(4)	1417(1)	10727(1)	39(1)
N(7)	4073(4)	2784(1)	8087(1)	50(1)
O(8)	5640(4)	1923(1)	7628(1)	74(1)
O(9)	3281(5)	3748(1)	7652(1)	76(1)
C(10)	839(4)	2348(1)	12611(1)	36(1)
C(11)	1731(4)	3431(2)	13460(1)	45(1)
C(12)	1014(5)	3296(2)	14582(1)	56(1)
C(13)	-658(5)	2113(2)	14858(2)	58(1)
C(14)	-1568(5)	1042(2)	14021(2)	53(1)
C(15)	-787(4)	1153(2)	12906(1)	43(1)

Таблица 4

Длины связей ( $\text{\AA}$ ) в молекулах соединений IV и V

Связь	Соединение	
	IV	V
N(1)—C(2)	1,312(2)	1,313(2)
C(2)—N(3)	1,308(2)	1,313(2)
N(3)—C(4)	1,354(3)	1,344(2)
C(4)—C(5)	1,374(3)	1,390(2)
C(5)—C(6)	1,382(3)	1,392(2)
N(1)—C(6)	1,349(3)	1,339(2)
C(2)—N(7)	1,505(3)	1,499(2)
N(7)—O(8)	1,208(2)	1,218(2)
N(7)—O(9)	1,205(2)	1,215(2)

Таблица 5

Валентные углы (град.) в молекулах соединений IV и V

Угол	Соединение	
	IV	V
N(1)—C(2)—N(3)	132,0(2)	130,6(1)
C(2)—N(3)—C(4)	113,9(2)	114,2(1)
N(3)—C(4)—C(5)	119,9(2)	122,5(1)
C(4)—C(5)—C(6)	120,4(2)	115,8(1)
C(5)—C(6)—N(1)	119,8(2)	122,9(1)
C(6)—N(1)—C(2)	114,0(2)	114,0(1)
N(1)—C(2)—N(7)	113,7(2)	115,0(1)
C(2)—N(7)—O(8)	118,3(2)	117,2(1)
O(8)—N(7)—O(9)	123,7(2)	124,9(1)

Длины связей (Å) в молекулах нитропроизводных пиридина (Py) и пиримидина (Pym)

Связь	Среднестатистические значения длин связей [10]	Усредненные значения длин связей			Отклонение усредненных значений от среднестатистических		
		III [4]	IV и V	2-нитропиридины*	III	IV и V	2-нитропиридины
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> -N <sub>(3)</sub> P ym	1,333(13)	1,329(7)	1,312(2)	—	-0,004	-0,021	—
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub> P y	1,337(12)	—	—	1,308(2)	—	—	-0,029
C <sub>(92)</sub> -C <sub>(3)</sub> P y	1,379(12)	—	—	1,373(15)	—	—	-0,006
C-C <sub>Ar</sub>	1,384(13)	1,378(9)	1,384(7)	—	-0,006	0,0	—
C-NO <sub>2</sub>	1,468(14)	1,468(1)	1,502(3)	1,497(5)	0,0	+0,034	+0,029
N-O	1,217(11)	1,222(7)	1,212(5)	1,215(7)	+0,005	-0,005	+0,002

\* Усредненные значения для соединений I [1], экзо-6-ацетокси-3-нитро-5,6,7,8-тетрагидро-5,8-метанохинолина [12].

+0,021 Å, N—O на -0,004 Å). Проведенные нами расчеты *ab initio* (в базе 6-31G\*) длин связей и валентных углов для молекул 4,6-диметилпиримидина (VI) и его 2-нитрозамещенного аналога IV показали, что длина связи N<sub>(1)</sub>—C<sub>(2)</sub> в соединении IV короче на 0,019 Å, чем в 4,6-диметилзамещенном VI.

Таблица 7

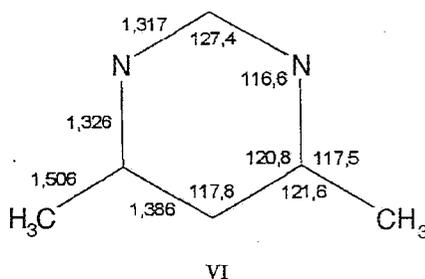
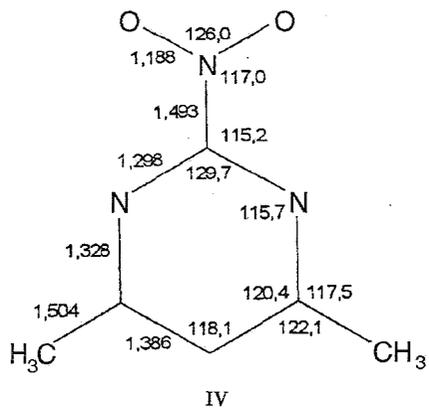
Изменение эндоциклического угла при *imco*-атоме углерода при введении в кольцо нитрогруппы

Соединение с нитрогруппой	Родоначальное соединение	Увеличение угла, Δα, град.	
		РСА	расчет
I	Пиридин	3,6 [1]	2,0*
II	Бензол	2,9 [1]	2,0*
IV	Пиримидин	4,4*	4,7*
IV	4,6-Диметилпиримидин (VI)	—	2,3
V	Пиримидин	3,0*	—
V	5-Фенилпиримидин	3,1* <sup>2</sup>	—

\* Вычислено для соединений I, II, IV по данным квантово-химических расчетов [11], для соединений IV, V — по данным РСА [13].

<sup>2</sup> По нашим данным (РСА), для 5-фенилпиримидина угол N<sub>(1)</sub>—C<sub>(2)</sub>—N<sub>(3)</sub> равен 127,5(3)°.

Важной характеристикой влияния заместителя на ароматическое (гетероароматическое) кольцо является величина валентного угла α при *imco*-атоме углерода. Валентные углы N<sub>(1)</sub>—C<sub>(2)</sub>—N<sub>(3)</sub> в пиримидинах IV и V увеличены по сравнению с незамещенным пиримидином: изменение угла (Δα) для соединения IV составляет +4,4°, для соединения V — +3,0° (табл. 7). Величина Δα для 2-нитропиримидина V сравнима с величиной для нитробензола, для соединения IV она больше, что может быть связано с наличием в нем метильных заместителей. Так, если усредненное значение внутрициклического угла α при атоме C<sub>(2)</sub> для серии 2-R-4,6-диметилпиримидинов (R: N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NHCH<sub>3</sub>, SCH<sub>2</sub>COOH, S<sub>2</sub>-[4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-пиримидинил-2], NHSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>-*p*), взятых из Кембриджского банка структурных данных [2], составляет 128,8(6)°, то величина Δα для диметилпроизводного IV, рассчитанная относительно этого усредненного значения, составит 3,2°, что сравнимо с величиной изменения угла для нитробензола. Аналогичный результат (см. табл. 7) был получен при использовании расчетов *ab initio* и в работе [11].



Рассмотренные данные указывают на сопоставимый характер взаимного влияния нитрогрупп и азинового кольца в 2-нитропиридинах и 2-нитропиримидинах.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения IV и V получены окислением соответствующих 2-гидроксиаминопиримидинов озоном по известной методике [14]. Кристаллы для РСА получены перекристаллизацией образцов соединений из этанола (соединение IV:  $T_{пл}$  118...120 °C; соединение V:  $T_{пл}$  205...207 °C).

Рентгеноструктурное исследование соединений IV и V проведено на дифрактометре Syntex P2<sub>1</sub>, CuK $\alpha$ -излучение с графитовым монохроматором. Расшифровка структур осуществлена прямым методом по программе SHELXS-86, уточнение — полноматричным методом наименьших квадратов по программе SHELXL-93 в анизотропном приближении по всем  $F^2$ . Координаты атомов водорода уточнялись изотропно. В структуре IV для групп CH<sub>3</sub> они пересчитывались геометрически с учетом разупорядоченности (~ 1 : 1). Для структуры V координаты атомов водорода взяты из разностного синтеза. Квантово-химические расчеты ab initio в базе 6-31 G\* проводили по программе GAMESS [15].

Авторы благодарны Международному научному фонду за финансовую поддержку (грант NQN300) и Российскому фонду фундаментальных исследований за помощь в оплате лицензии на пользование Кембриджским банком структурных данных (проект 96-07-89187).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбалова Т. В., Седова В. Ф., Гатилов Ю. В., Шкурко О. П. // ХГС. — 1998. — № 10. — С. 1367.
2. Allen F. H., Kennard O. // Chemical Design Automation News. — 1993. — Vol. 8. — P. 31.
3. Макаров В. А., Тафеевко В. А., Граник В. Г. // ХГС. — 1997. — № 3. — С. 343.
4. Stolle W. A. W., Frissen A. E., Marcelis A. T. M., van der Plas H. C. // J. Org. Chem. — 1991. — Vol. 56. — P. 2411.
5. Brown D. J. // The Pyrimidines. — N. Y.: J. Wiley and Sons, 1994. — P. 294.
6. Атлас спектров ароматических и гетероциклических соединений / Ред. В. А. Коптюг. — Новосибирск, 1975. — С. 54, 55.
7. Москаленко Г. Г., Седова В. Ф., Мамаев В. П. // ХГС. — 1989. — № 8. — С. 1110.
8. Casalone G., Gavezzotti A., Simonetta M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1973. — N 4: — P. 342.
9. Барам С. Г. // Дис... канд. хим. наук. — Новосибирск, 1983.
10. Allen F. H., Kennard O., Watson D. J., Brammer L., Orpen A. J., Taylor R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — N 12. — P. S1.
11. Murray J. S., Seminario J. M., Politzer P. // J. Mol. Struct. — 1989. — Vol. 187. — P. 95.
12. Tanida H., Irie T., Wakisaka Y. // J. Heterocycl. Chem. — 1986. — Vol. 23. — P. 177.
13. Fernholt L., Romming C. // Acta chem. scand. Ser. A. — 1978. — Vol. 32. — P. 271.
14. Москаленко Г. Г., Седова В. Ф., Ахметова В. Р., Одинокоев В. Н., Мамаев В. П. // ХГС. — 1990. — № 5. — С. 657.
15. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. J., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. // J. Comput. Chem. — 1993. — Vol. 14. — P. 1347.

Новосибирский институт органической  
химии СО РАН,  
Новосибирск 630090, Россия  
e-mail: benzol@nioch.nsc.ru

Поступило в редакцию 15.01.98