

В. Н. Нестеров, В. Д. Дяченко

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ 6-МЕТИЛ-4-ФЕНИЛ-3-ЦИАНО-5-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-1,4-ДИГИДРО-2-ПИРИДИНСЕЛЕНОЛАТА 1-МЕТИЛМОРФОЛИНИЯ

С помощью рентгеноструктурного анализа изучено строение 6-метил-4-фенил-3-циано-5-этоксикарбонил-1,4-дигидро-2-пиридинселенолата 1-метилморфолина. Установлено, что 1,4-дигидропиридиновый цикл имеет конформацию ванны, а плоскость псевдоаксиального фенольного заместителя перпендикулярна дну этой ванны. В анионе длина связи C—Se, равная 1,882(2) Å, указывает на то, что отрицательный заряд формально находится на атоме Se. Анионы и катионы соли в кристалле объединяют межмолекулярные водородные связи.

В продолжение изучения строения солей халькогенсодержащих азинов [1–3] нами впервые осуществлено рентгеноструктурное исследование 6-метил-4-фенил-3-циано-5-этоксикарбонил-1,4-дигидро-2-пиридинселенолата 1-метилморфолина (I). На рис. 1 показан общий вид аниона и катиона соли I, длины связей и валентные углы приведены в табл. 1 и 2.

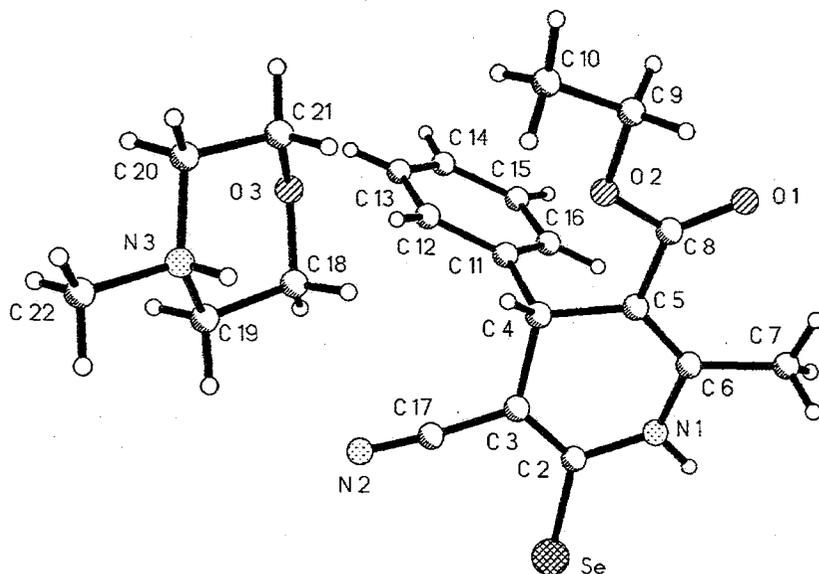


Рис. 1. Общий вид катиона и аниона соли I

Согласно данным Кембриджского банка структурных исследований [4] (включая июнь 1997 г.), в литературе отсутствуют сведения о строении селенсодержащих солей азиния. В анионе исследованной соли 1,4-дигидропиридиновый цикл имеет конформацию уплощенной ванны: атомы

Таблица 1

Длины связей (d) в молекуле соединения I

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Se—C(2)	1,882(2)	C(4)—C(11)	1,522(3)
O(1)—C(8)	1,212(3)	C(4)—C(5)	1,523(3)
O(2)—C(8)	1,344(3)	C(5)—C(6)	1,354(3)
O(2)—C(9)	1,453(3)	C(5)—C(8)	1,478(3)
O(3)—C(18)	1,421(4)	C(6)—C(7)	1,498(3)
O(3)—C(21)	1,424(3)	C(9)—C(10)	1,499(4)
N(1)—C(2)	1,380(3)	C(11)—C(16)	1,384(3)
N(1)—C(6)	1,392(3)	C(11)—C(12)	1,396(3)
N(2)—C(17)	1,151(3)	C(12)—C(13)	1,379(4)
N(3)—C(22)	1,486(3)	C(13)—C(14)	1,362(5)
N(3)—C(20)	1,492(3)	C(14)—C(15)	1,387(4)
N(3)—C(19)	1,501(3)	C(15)—C(16)	1,375(4)
C(2)—C(3)	1,368(3)	C(18)—C(19)	1,493(4)
C(3)—C(17)	1,416(3)	C(20)—C(21)	1,497(4)
C(3)—C(4)	1,531(3)		

Таблица 2

Валентные углы ω в молекуле соединения I

Угол	ω (град.)	Угол	ω (град.)
C(8)—O(2)—C(9)	116,5(2)	C(5)—C(6)—C(7)	126,9(2)
C(18)—O(3)—C(21)	109,2(2)	N(1)—C(6)—C(7)	113,2(2)
C(2)—N(1)—C(6)	123,3(2)	O(1)—C(8)—O(2)	122,1(2)
C(22)—N(3)—C(20)	112,2(2)	O(1)—C(8)—C(5)	126,6(2)
C(22)—N(3)—C(19)	111,1(2)	O(2)—C(8)—C(5)	111,3(2)
C(20)—N(3)—C(19)	110,2(2)	O(2)—C(9)—C(10)	106,8(2)
C(3)—C(2)—N(1)	117,6(2)	C(16)—C(11)—C(12)	117,3(2)
C(3)—C(2)—Se	126,4(2)	C(16)—C(11)—C(4)	121,7(2)
N(1)—C(2)—Se	116,1(1)	C(12)—C(11)—C(4)	120,8(2)
C(2)—C(3)—C(17)	121,7(2)	C(13)—C(12)—C(11)	120,9(3)
C(2)—C(3)—C(4)	122,1(2)	C(14)—C(13)—C(12)	121,0(3)
C(17)—C(3)—C(4)	116,1(2)	C(13)—C(14)—C(15)	119,0(3)
C(11)—C(4)—C(5)	113,2(2)	C(16)—C(15)—C(14)	120,4(3)
C(11)—C(4)—C(3)	109,2(2)	C(15)—C(16)—C(11)	121,4(2)
C(5)—C(4)—C(3)	109,5(2)	N(2)—C(17)—C(3)	173,8(2)
C(6)—C(5)—C(8)	121,7(2)	O(3)—C(18)—C(19)	111,4(2)
C(6)—C(5)—C(4)	120,9(2)	C(18)—C(19)—N(3)	110,5(2)
C(8)—C(5)—C(4)	117,3(2)	N(3)—C(20)—C(21)	110,8(2)
C(5)—C(6)—N(1)	119,9(2)	O(3)—C(21)—C(20)	111,2(2)

N(1) и C(4) выходят из плоскости остальных четырех атомов цикла (плоскость выполняется с точностью $\pm 0,025$ Å) на 0,133 и 0,311 Å соответственно, что отвечает перегибу гетероцикла по линии C(2)...C(6) на $11,7^\circ$, C(3)...C(5) на $20,7^\circ$ и N(1)...C(4) на $20,0^\circ$. Аналогичную конформацию 1,4-дигидропиридинового цикла мы наблюдали ранее в тиолатах [1—3]. Псевдоаксиальный фенильный заместитель практически перпендикулярен дну ванны гетероцикла: двугранный угол между ними равен $89,2^\circ$.

Ранее при исследовании тиолатов мы предполагали, что отрицательный заряд формально находится на атоме S [1—3]. Подобным образом в анионе соли I отрицательный заряд также формально находится на атоме Se, о чем свидетельствует длина связи C(2)—Se (1,882(2) Å), которая существенно превосходит длину сопряженной кратной связи C=Se (1,80(1) Å) в замещенном пиридин-2(1H)-селеноне [5] и 1-метилпиридин-2-селеноне (1,834(5) Å) [6], но заметно короче ординарной связи C_{sp²}—Se (1,902(9)...1,921(4) Å) в замещенных 2-аллилселенопиридинах [7, 8]. Подтверждением указанной локализации заряда является также и то, что алкилирование селенолатов протекает строго по атому селена [9]. Катион N-метилморфолина имеет обычную конформацию кресла с экваториальной ориентацией метильной группы. В практически плоском фрагменте Se—C(2)=C(3)—C(17) ≡ N (2) сопряжение обуславливает заметное перераспределение длин связей (табл. 1) по сравнению со стандартными значениями. В практически плоском фрагменте C(6)=C(5)—C(8)=O(1) (торсионный угол C(6), C(5), C(8), O(1) равен 16,9°) сопряжение также обуславливает некоторое перераспределение длин связей по сравнению со стандартными значениями [10]. Наблюдаемая ориентация карбонильной группы приводит к сокращенному невалентному контакту C(7)—H(71)...O(1), который, согласно работе [11], можно рассматривать как внутримолекулярную водородную связь типа C—H...O с параметрами C(7)...O(1) 2,882(3), C(7)—H(71) 0,91(2), H(71)...O(1) 2,28(2) Å, угол C(7)—H(71)...O(1) 123(2)°.

В кристалле межмолекулярная водородная связь N(3)—H(3)...Se (x - 1, y, z) (N(3)...Se 3,305(3), N(3)—H(3) 0,91(2), H(3)...Se 2,40(2) Å), угол N(3)—H(3)...Se 175(2)° объединяет катионы и анионы соли I. Более слабая межмолекулярная H-связь N(1)—H(1)...Se (1 -x, -y, -z) (N(1)...Se 3,718(3), N(1)—H(1) 0,86(2), H(1)...Se 2,90(2) Å, угол N(1)—H(1)...Se 158(2)°) объединяет анионы в centrosymmetric димеры (рис. 2).

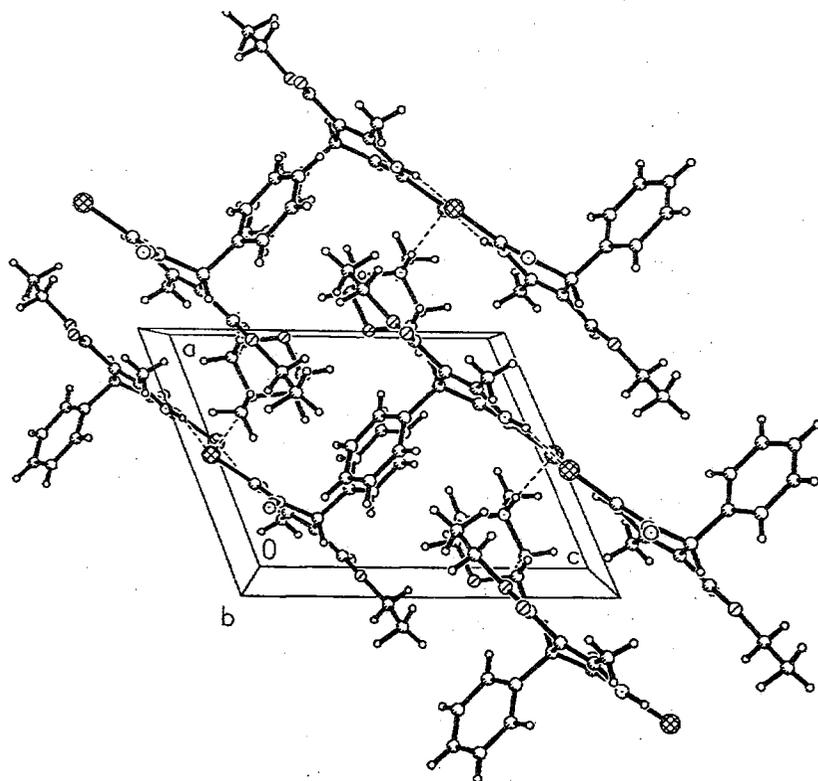


Рис. 2. Проекция *ac* кристаллической структуры соли I. Пунктирными линиями показаны межмолекулярные водородные связи N—H...Se

Таблица 3

Координаты ($\times 10^4$) и изотропные (для неводородных атомов — эквивалентные) температурные параметры атомов в молекуле соединения I

Атом	x	y	z	$U_{(eq)}$
1	2	3	4	5
Se	4797(1)	1987(1)	-6(1)	41(1)
O ₍₁₎	106(2)	-1935(2)	2742(2)	56(1)
O ₍₂₎	-384(2)	-179(1)	2948(2)	46(1)
O ₍₃₎	-139(2)	3879(2)	3692(2)	64(1)
N ₍₁₎	3302(2)	47(2)	995(2)	42(1)
N ₍₂₎	2738(3)	4029(2)	1246(3)	61(1)
N ₍₃₎	-2648(2)	4606(2)	2038(2)	40(1)
C ₍₂₎	3532(2)	1276(2)	905(2)	34(1)
C ₍₃₎	2825(2)	1857(2)	1476(2)	35(1)
C ₍₄₎	2109(2)	1290(2)	2401(2)	35(1)
C ₍₅₎	1557(2)	-127(2)	2104(2)	36(1)
C ₍₆₎	2185(3)	-680(2)	1449(2)	38(1)
C ₍₇₎	1775(4)	-2053(2)	1100(3)	53(1)
C ₍₈₎	373(3)	-863(2)	-2606(2)	39(1)
C ₍₉₎	-1630(3)	-816(2)	3412(3)	46(1)
C ₍₁₀₎	-2409(4)	86(3)	3608(4)	63(1)
C ₍₁₁₎	3386(3)	1874(2)	3729(2)	36(1)
C ₍₁₂₎	3352(4)	2889(3)	4418(3)	59(1)
C ₍₁₃₎	4587(5)	3489(3)	5578(3)	75(1)
C ₍₁₄₎	5859(4)	3095(3)	6096(3)	61(1)
C ₍₁₅₎	5900(3)	2074(3)	5437(3)	54(1)
C ₍₁₆₎	4683(3)	1481(2)	4272(2)	45(1)
C ₍₁₇₎	2821(3)	3061(2)	1312(2)	41(1)
C ₍₁₈₎	-330(4)	3893(3)	2430(3)	64(1)
C ₍₁₉₎	-1018(3)	4845(3)	1934(3)	55(1)
C ₍₂₀₎	-2493(3)	4470(3)	3337(2)	48(1)
C ₍₂₁₎	-1720(4)	3536(3)	3757(3)	60(1)
C ₍₂₂₎	-3293(4)	5595(3)	1627(4)	60(1)
H ₍₁₎	3692(34)	-320(26)	580(26)	51(7)
H ₍₃₎	-3378(34)	3868(27)	1515(25)	53(7)
H ₍₄₎	1135(27)	1497(20)	2304(20)	31(5)
H ₍₇₁₎	1091(56)	-2589(43)	1399(42)	116(15)
H ₍₇₂₎	1227(71)	-2390(54)	286(57)	160(22)
H ₍₇₃₎	2589(68)	-2295(50)	1222(50)	143(20)
H ₍₉₁₎	-1089(32)	-1090(25)	4177(25)	48(7)
H ₍₉₂₎	-2360(36)	-1565(29)	2783(27)	59(8)
H ₍₁₀₁₎	-3171(47)	-242(35)	4001(34)	90(11)
H ₍₁₀₂₎	-3070(45)	261(35)	2677(38)	92(11)
H ₍₁₀₃₎	-1587(45)	799(36)	4150(33)	80(11)
H ₍₁₂₎	2478(41)	3134(31)	4106(30)	74(10)
H ₍₁₃₎	4584(45)	4147(37)	5988(35)	91(11)
H ₍₁₄₎	6628(39)	3466(30)	6902(31)	68(9)
H ₍₁₅₎	6756(42)	1758(32)	5765(31)	78(10)
H ₍₁₆₎	4645(37)	792(30)	3812(28)	66(9)
H ₍₁₈₁₎	-1046(35)	3065(28)	1966(26)	52(7)
H ₍₁₈₂₎	743(45)	4123(33)	2504(32)	82(10)
H ₍₁₉₁₎	-307(37)	5661(29)	2423(28)	60(8)
H ₍₁₉₂₎	-1191(35)	4821(27)	1077(28)	58(8)

1	2	3	4	5
H(202)	-3616(36)	4234(27)	3335(26)	58(8)
H(211)	-2409(38)	2793(30)	3232(29)	61(9)
H(212)	-1485(42)	3540(33)	4663(35)	82(10)
H(221)	-3316(41)	5636(32)	802(34)	75(10)
H(222)	-2540(41)	6337(33)	2129(31)	72(9)
H(223)	-4338(43)	5449(31)	1669(30)	71(9)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соль I получена и охарактеризована в работе [9].

Рентгеноструктурное исследование 6-метил-4-фенил-3-циано-5-этоксикарбонил-1,4-дигидро-2-пиридинселенолата 1-метилморфолина (I). $C_{21}H_{27}N_3O_3Se$. Кристаллы соединения I триклинные, при 20 °C: $a = 9,311(1)$, $b = 11,550(2)$, $c = 11,656(2)$ Å, $\alpha = 93,39(1)$, $\beta = 110,69(1)$, $\gamma = 109,09(1)^\circ$, $V = 1086,3(3)$ Å³, $d_{\text{ввч}} = 1,371$ г/см³, $Z = 2$, пространственная группа P-1. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 6109 независимых отражений измерены на четырехкружном автоматическом дифрактометре Siemens P3/PC (λ MoK α , графитовый монохроматор $\theta/2\theta$ -сканирование до $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$). Структура расшифрована прямым методом, выявившим все неводородные атомы, и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Все атомы водорода объективно выявлены разностными Фурье-синтезами и уточнены изотропно. Окончательные значения факторов расходимости $R_f = 0,039$ по 4607 независимым отражениям с $I > 2\sigma(I)$ и $R_{w2} = 0,089$ по 5348 независимым отражениям. Все расчеты проведены по программе SHELXTL PLUS и SHELXL-93 (версия PC). Координаты и изотропные (для неводородных атомов — эквивалентные) температурные параметры атомов приведены в табл. 3.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 97-03-33783а). Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за частичную оплату лицензии на использование Кембриджского банка структурных данных (проект № 96-07-89187).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nesterov V. N., Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Sharanin Yu. A., Shestopalov A. M., Rodinovskaya L. A. // Acta crystallogr. — 1985. — Vol. C41. — P. 1191.
2. Дяченко В. Д., Кривоколыско С. Г., Нестеров В. Н., Стручков Ю. Т., Литвинов В. П. // Изв. АН. Сер. хим. — 1996. — № 10. — С. 2535.
3. Нестеров В. Н., Кривоколыско С. Г., Дяченко В. Д., Доценко В. В., Литвинов В. П. // Изв. АН. Сер. хим. — 1997. — № 5. — С. 1029.
4. Cambridge Crystallographic Database, Release 1997, Cambridge.
5. Нестеров В. Н., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Литвинов В. П., Аленова Е. Э., Мортиков В. Ю., Шаранин Ю. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1988. — № 2. — С. 477.
6. Srikrishnan T. // Acta crystallogr. — 1988. — Vol. C44. — P. 290.
7. Нестеров В. Н., Дяченко В. Д., Шаранин Ю. А., Стручков Ю. Т. // Изв. АН. Сер. хим. — 1994. — № 1. — С. 122.
8. Нестеров В. Н., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Дяченко В. Д., Шаранин Ю. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1989. — № 11. — С. 2585.
9. Дяченко В. Д., Шаранин Ю. А. // ЖОХ. — 1991. — Т. 61, № 4. — С. 948.
10. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — N 2. — S. 1.
11. Berkovitch-Yellin Z., Leiserowitz L. // Acta crystallogr. — 1984. — Vol. C40. — P. 159.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва 117813, Россия

Поступило в редакцию 04.08.97

Луганский государственный педагогический институт им. Т. Г. Шевченко, Луганск 348011, Украина