

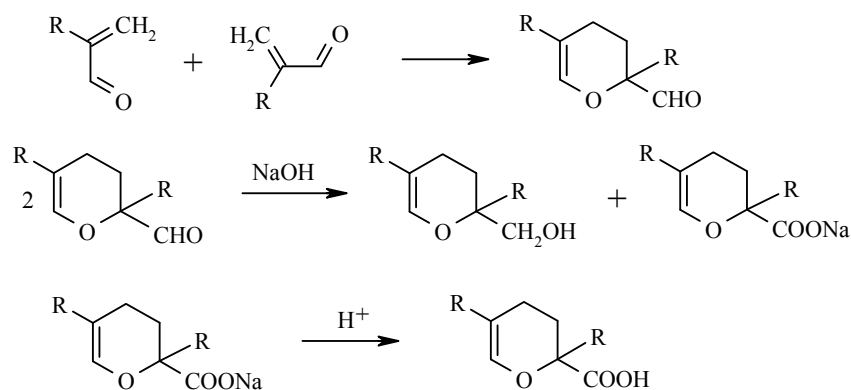
Я. П. Ковальский*, В. В. Кинжибало^а, Н. М. Карпяк,
Г. А. Маршалок

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
МОНОКРИСТАЛЛА
2,5-ДИМЕТИЛ-3,4-ДИГИДРО-2Н-ПИРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Методом РСА монокристалла исследовано строение синтезированной 2,5-диметил-3,4-дигидро-2Н-пиран-2-карбоновой кислоты. Установлено, что молекула кислоты находится в виде *эндо*-стереомера, а монокристалл существует как рацемат двух энантиомерных *эндо*-стереомеров. Проведенные с помощью полуэмпирической программы МОРАС2009 квантово-химические расчёты модели макроячейки кислоты хорошо согласуются с данными РСА.

Ключевые слова: 2,5-диметил-3,4-дигидро-2Н-пиран-2-карбоновая кислота, квантово-химические расчёты, МОРАС2009, RM1, РСА монокристалла, Winmostar.

Производные пиранов, в частности димеры акролеина и его гомологов, являются ценными исходными веществами для синтеза красителей, пластификаторов, поверхностно-активных веществ, фунгицидов, инсектицидов, лекарственных препаратов [1]. Димеры α -алкилакролеинов синтезируют по реакции Дильса–Альдера, а последующее их диспропорционирование в щелочной среде по реакции Канниццаро ведёт к образованию продуктов окисления – солей пиранкарбоновых кислот и продуктов восстановления – пирановых спиртов [2]:



2,5-Диалкил-3,4-дигидро-2Н-пиран-2-карбоновые кислоты могут иметь разное внутреннее молекулярное строение за счёт стереоизомерии.

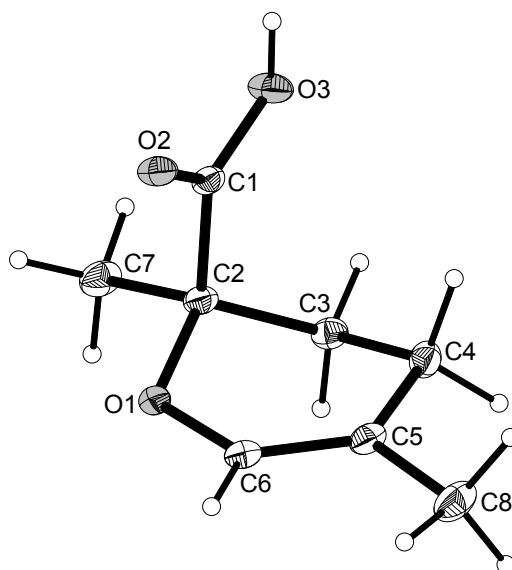


Рис. 1. Независимая часть и нумерация атомов элементарной ячейки монокристалла соединения **1**. Тепловые эллипсоиды изображены с 30%-й вероятностью

Следовательно они могут образовываться как стереоизомеры с двойственным пространственным размещением карбоксильной группы к дигидропирановому кольцу: аксиальным (*эндо*-) или экваториальным (*экзо*-), так и как энантиомеры (оптические изомеры) за счёт наличия асимметричного (хирального) атома углерода в молекуле кислоты. И, соответственно, внутреннее строение таких веществ будет влиять на их физические и химические свойства. Одним из эффективных методов определения строения веществ является использованный нами РСА монокристалла синтезированной 2,5-диметил-3,4-дигидро-2Н-пиран-2-карбоновой кислоты (**1**). Кроме того, с помощью полуэмпирической программы МОРАС2009 были проведены квантово-химические расчёты модели кристалла соединения **1**.

Как видно из результатов РСА соединения **1** (табл. 1), элементарная ячейка содержит две энантиомерные (*R*)- и (*S*)-молекулы **1**, которые являются стереоизомером с *эндо*-размещением карбоксильной группы относительно дигидропиранового кольца (рис. 1). Следовательно соединение **1** существует в виде рацемата *r*-**1** – эквимолекулярной смеси пары энантиомеров **1**.

В качестве независимой кристаллографической части элементарной ячейки рассматривается одна, соответственно, (*R*)-**1** или (*S*)-**1**, молекула *эндо*-2,5-диметил-3,4-дигидро-2Н-пиран-2-карбоновой кислоты. В этой молекуле дигидропирановое кольцо имеет конформацию *полукресла*, а атомы С(2) и С(3) отклоняются от средней плоскости остальных четырёх атомов кольца, соответственно, на 0.336(1) и –0.382(1) Å. Такое строение соединения **1** объясняется антарাপоверхностным механизмом образования дигидропиранового цикла при [4+2]-циклизации двух молекул метакролеина по реакции Дильса–Альдера, одна из которых играет роль

Параметры съёмки и кристаллографические данные соединения **1**

Брутто-формула	C ₈ H ₁₂ O ₃
<i>M</i> , г/моль	156.18
Температура, К	100(2)
Длина волны, Å	0.71073
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> $\bar{1}$
Параметры ячейки:	
<i>a</i> , Å	6.206(2)
<i>b</i> , Å	8.431(3)
<i>c</i> , Å	8.611(3)
α , град.	86.60(3)
β , град.	85.23(3)
γ , град.	69.40(3)
Объём ячейки, <i>V</i> , Å ³	420.1(2)
Количество молекул в ячейке, <i>Z</i>	2
Плотность, ρ , г/см ³	1.24
Коэффициент абсорбции, μ , мм ⁻¹	0.09
<i>F</i> (000)	168
θ_{\max}	33.76
Размер кристалла, мм ³	0.50 × 0.31 × 0.18
Цвет	Бесцветный
Отражения измеренные	6631
Отражения независимые	2840
Число уточняемых параметров	106
<i>S</i> , Goof	1.00
Факторы расходимости (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0585, <i>wR</i> ₂ = 0.1429
Факторы расходимости (все рефлексы)	<i>R</i> ₁ = 0.0901, <i>wR</i> ₂ = 0.1538

гетеродиена, а вторая – диенофила [3]. Экспериментальные значения длин связей и валентных углов между атомами молекулы **1** приведены в табл. 2.

Две энантиомерные (*R*)- и (*S*)-молекулы **1**, за счёт образования средних по силе (главным образом электростатических) водородных связей O(3)–H(3)⋯O(2)^{*i*} [4] между карбоксильными группами (табл. 3), в кристаллическом состоянии объединяются в centrosymmetric димеры *r*-**1**. В свою очередь, каждая из этих молекул карбоксильного димера *r*-**1** соединяется при помощи слабых (электростатических/дисперсионных) водородных контактов в направлениях [011] и [01 $\bar{1}$] с противоположными

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные (РСА) и рассчитанные (RM1) внутримолекулярные межзатомные длины связей (d) и валентные углы (ω) в кристалле соединения **1**

Связь	$d_{A-B}, \text{Å}$		Угол A-B-C	$\omega_{A-B-C}, \text{град.}$	
	РСА	RM1		РСА	RM1
O(1)–C(2)	1.429(2)	1.406	C(2)–O(1)–C(6)	115.6(1)	116.1
O(1)–C(6)	1.390(2)	1.366	O(1)–C(2)–C(3)	110.7(1)	111.6
O(2)–C(1)	1.213(2)	1.231	O(1)–C(2)–C(7)	106.2(1)	105.7
O(3)–C(1)	1.320(2)	1.330	C(3)–C(2)–C(7)	112.4(1)	112.1
C(2)–C(3)	1.530(2)	1.532	O(1)–C(2)–C(1)	108.0(1)	107.7
C(2)–C(7)	1.527(2)	1.528	C(1)–C(2)–C(3)	111.2(1)	109.8
C(2)–C(1)	1.539(2)	1.524	C(1)–C(2)–C(7)	108.0(1)	109.6
C(3)–C(4)	1.528(2)	1.524	O(2)–C(1)–O(3)	124.0(1)	120.7
C(4)–C(5)	1.497(2)	1.488	O(2)–C(1)–C(2)	123.1(1)	125.2
C(5)–C(6)	1.333(2)	1.337	O(3)–C(1)–C(2)	112.9(1)	113.9
C(5)–C(8)	1.509(2)	1.483	C(2)–C(3)–C(4)	110.5(1)	109.3
			C(3)–C(4)–C(5)	111.1(1)	110.1
			C(4)–C(5)–C(6)	120.9(1)	121.5
			C(4)–C(5)–C(8)	118.2(1)	117.0
			C(6)–C(5)–C(8)	120.9(1)	121.6
			C(5)–C(6)–O(1)	125.3(1)	124.5

энантиомерными молекулами других димеров *r-1* и также образует центросимметричные димеры. Поэтому соединение **1** кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе $P\bar{1}$ (табл. 1). Таким образом, димеры *r-1* при кристаллизации образуют сетку цепей как в

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные (РСА) и рассчитанные (RM1) геометрические параметры водородных связей D–H \cdots A (длина d , угол ω) в кристалле соединения **1**

Водородная связь D–H \cdots A	$d_{D-H}, \text{Å}$		$d_{H\cdots A}, \text{Å}$		$d_{D\cdots A}, \text{Å}$		$\omega_{D-H\cdots A}, \text{град.}$	
	РСА	RM1	РСА	RM1	РСА	RM1	РСА	RM1
O(3)–H(3) \cdots O(2) ⁱ	0.90(2)	0.996	1.75(2)	1.615	2.649(2)	2.605	176(2)	173
C(6)–H(6) \cdots O(2) ⁱⁱ	0.95	1.096	2.53	2.662	3.450(2)	3.650	164	150
C(8)–H(8A) \cdots O(2) ⁱⁱ	0.98	1.101	2.73	2.861	3.655(2)	3.870	157	151
C(3)–H(3A) \cdots O(1) ⁱⁱⁱ	0.99	1.112	2.70	2.659	3.688(2)	3.760	175	175

Операции симметрии: *i* $-x, -y, 2-z$; *ii* $-x, 1-y, 2-z$; *iii* $-x, 1-y, 1-z$.

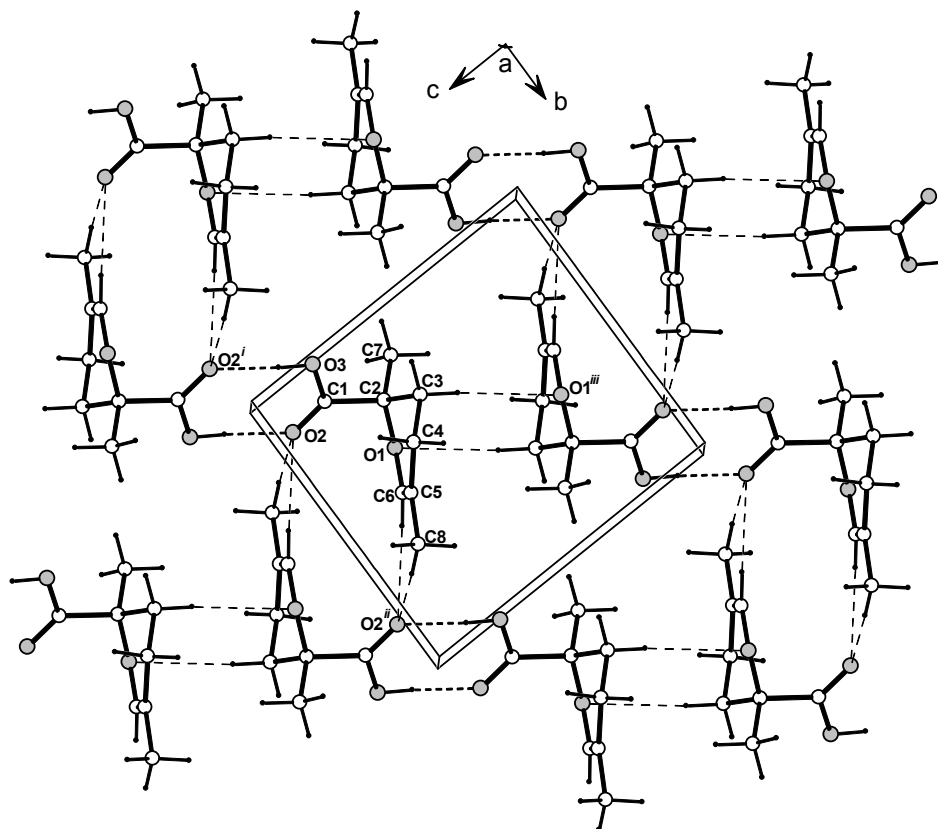


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры вдоль оси a упаковки димеров $r-1$ при образовании монослоя. Водородные связи: средние $O-H\cdots O$ (—) и слабые $C-H\cdots O$ (-----)

направлении $[011]$ за счёт слабых водородных контактов $C(6)-H(6)\cdots O(2)^{ii}$ и $C(8)-H(8A)\cdots O(2)^{ii}$, так и в направлении $[01\bar{1}]$ с помощью контактов $C(3)-H(3A)\cdots O(1)^{iii}$. Длины образованных водородных связей и контактов приведены в табл. 3. Проекция кристаллической структуры вдоль оси a упаковки цепей димеров рацемата $r-1$ при формировании сетки (монослоя) изображена на рис. 2. Наслоение монослоев за счёт других электростатических и дисперсионных контактов ведет к росту кристалла.

Квантово-химическое моделирование монокристалла соединения **1** было проведено с помощью полуэмпирической программы MORAC2009 [5] и графического интерфейса Winmostar [6] с использованием репараметризованного метода RM1. Этот метод расчёта использован, поскольку он позволяет оптимизировать геометрию молекул, которые состоят из атомов элементов C, N, H и O, с наименьшей погрешностью для длин связей и углов между ними в сравнении с другими методами пренебрежения двухатомного дифференциального перекрытия [7, 8]. При квантово-химических расчётах макроячейки соединения **1**, состоящей из $(2 \times 2 \times 2)$ элементарных ячеек, с использованием трансляционных векторов (Tv) и функции MERS(2,2,2) для твёрдого состояния были получены межатомные расстояния и валентные углы (табл. 2), геометрические параметры водородных связей $D-H\cdots A$ (табл. 3), а также параметры элементарной ячейки в монокристалле: $a = 6.308$, $b = 8.540$, $c = 8.878 \text{ \AA}$, $\alpha = 1792$

84.33, $\beta = 84.86$, $\gamma = 70.26^\circ$; $V = 447.13 \text{ \AA}^3$, $\rho = 1.160 \text{ г/см}^3$.

Как видно из данных табл. 2, экспериментальные и рассчитанные методом RМ1 внутримолекулярные параметры соединения **1** вполне согласуются между собой. В то же время, рассчитанные межмолекулярные взаимодействия по карбоксильным группам в димере *r*-**1** (средняя водородная связь O(3)–H(3)···O(2)^{*i*}) незначительно занижены, а межмолекулярные взаимодействия за счёт разного рода слабых водородных контактов C–H···O завышены (не более 5%) по сравнению с экспериментальными значениями (табл. 3). Увеличение рассчитанных размеров элементарной ячейки соединения **1** по сравнению с экспериментальными (табл. 1) объясняется тем, что для молекулы **1** на одну водородную связь O(3)–H(3)···O(2)^{*i*} приходится три разных увеличенных водородных контакта C–H···O, общий вклад которых в объём элементарной ячейки и увеличивает её размеры.

Таким образом, методом РСА установлено, что 2,5-диметил-3,4-дигидро-2Н-пиран-2-карбоновая кислота кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе $P\bar{1}$, элементарная ячейка содержит две энантиомерные молекулы, которые за счёт аксиального размещения карбоксильной группы относительно дигидропиранового кольца, находятся в виде *эндо*-стереомера. Проведенные с помощью полуэмпирической программы МОРАС2009 квантово-химические расчёты модели макроячейки кислоты хорошо согласуются с полученными данными РСА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,5-Диметил-3,4-дигидро-2Н-пиран-2-карбоновая кислота (1). Растворяют 5 г (28.1 ммоль) натриевой соли 2,5-диметил-3,4-дигидро-2Н-пиран-2-карбоновой кислоты в 20 мл воды и охлаждают до 0 °С. К образовавшемуся раствору соли прибавляют 15 мл диэтилового эфира и при интенсивном перемешивании прибавляют по каплям 9 мл 15% водного раствора H₂SO₄. Диэтиловым эфиром экстрагируют кислоту **1** из воды, предотвращая её лактонирование в водной фазе. Эфирный слой отделяют от воды. После испарения эфира при комнатной температуре получают 3.9 г (25 ммоль) соединения **1** в виде прозрачных кристаллов.

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллическая структура соединения **1** была исследована на четырёхкружном дифрактометре KUMA KM4CCD. Структура была решена прямыми методами с помощью пакета программ SHELX [9]. Полноматричное уточнение МНК координат и анизотропных тепловых параметров (для неводородных атомов) проведено на базе F^2 . Атомы водорода найдены из геометрических соображений и уточнены, кроме атома Н-3, в модели "наездника". Атом водорода Н-3 уточнён в изотропном приближении. Длины связей и значения углов между атомами молекулы соединения **1**, нумерация которых изображена на рис. 1, приведены в табл. 2, геометрические параметры водородных связей – в табл. 3. Кристаллографические данные (кроме структурных факторов) для исследованной структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных как дополнительные материалы (депонент CCDC 779250).

Квантово-химические расчёты. С помощью полуэмпирической программы

МОРАС2009 [5] и графического интерфейса Winmostar [6] были проведены квантово-химические расчёты методом RM1 модели макроячейки, состоящей из $(2 \times 2 \times 2)$ элементарных ячеек кристалла соединения **1** с использованием векторов трансляции элементарной ячейки T_v и функции MERS(2,2,2) для твёрдого состояния с коэффициентом нормирования по энергии GNORM = 10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. Ф. Бельский, *Гетероциклы в органическом синтезе*, Техника, Киев, 1970.
2. Н. М. Карпяк, Г. А. Маршалок, М. Д. Федевич, И. К. Авдосьева, Я. П. Ковальский, *XГС*, 1639 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 1334 (2008)].
3. Т. Джилкрист, Р. Сторр, *Органические реакции и орбитальная симметрия*, Мир, Москва, 1976.
4. Т. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 48 (2002).
5. J. J. P. Stewart, *Program Package MORAC2009* (<http://www.openmorac.net>).
6. N. Senda, *Program Package Winmostar* (<http://winmostar.com>).
7. G. B. Rocha, R. O. Freire, A. M. Simas, J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **27**, 1101 (2006).
8. J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.*, **13**, 1173 (2007).
9. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

Национальный университет "Львовская политехника",
Львов 79013, Украина
e-mail: yakovalskyi@polynet.lviv.ua

Поступило 08.06.2010

^aВроцлавский университет, химический факультет,
Вроцлав 50-383, Польша
e-mail: kinzhybalo@gmail.com
